

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) COM ANIDRIDO  
MALEICO POR PROCESSAMENTO REATIVO**

Talita Rocha Rigolin

São Carlos  
2014



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) COM ANIDRIDO  
MALEICO POR PROCESSAMENTO REATIVO**

Talita Rocha Rigolin

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dra. Silvia Helena Prado Bettini

São Carlos  
2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

R572mq

Rigolin, Talita Rocha.

Modificação química de poli(ácido láctico) com anidrido maleico por processamento reativo / Talita Rocha Rigolin. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

92 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Polímeros. 2. Modificação química. 3. PLA. 4. Anidrido maleico. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todas as pessoas que um dia me ajudaram a me tornar quem sou hoje, me ensinando e me instruindo a ser uma pessoa cada dia melhor, mostrando que a educação é o melhor caminho para estar mais perto dos nossos sonhos.

*“ É preciso exigir de cada um o que cada um  
pode dar „*

*O Pequeno Príncipe*

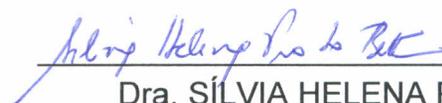
## VITAE DA CANDIDATA

Engenheira de Materiais, pela Universidade Presbiteriana Mackenzie (2011)



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
TALITA ROCHA RIGOLIN  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 18 DE AGOSTO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



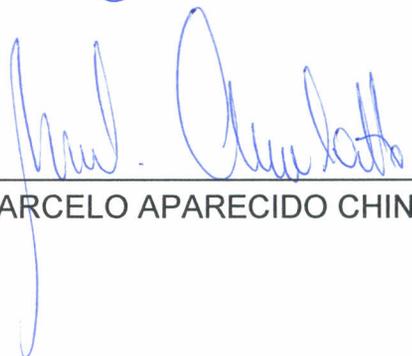
---

Dra. SÍLVIA HELENA PRADO BETTINI  
ORIENTADORA  
UFSCar



---

Dr. ADHEMAR COLLA RÚVOLO FILHO  
UFSCar



---

Dr. MARCELO APARECIDO CHINELATTO  
USP



## AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer a minha família que me apoiou em todo o decorrer do trabalho, me incentivando a vencer todas as barreiras com as quais me deparei em toda minha trajetória. Em especial, meus pais Fernanda e Rigolin, meus irmãos Fábio e Fernando, e a minha tia Odila, pessoas que sempre acreditaram no meu potencial.

Gostaria de agradecer imensamente a Prof. Dr. Sílvia H. P. Bettini pela paciência, atenção e total dedicação ao meu trabalho e ao meu aprendizado, me ensinando a trabalhar de maneira criteriosa e correta, além de ser uma amiga na qual quero levar para toda a vida.

Ao Prof. Dr. José A. M. Agnelli, pela disponibilização do espaço para que meu trabalho pudesse acontecer e principalmente, por ter sido a primeira pessoa a abrir as portas para mim no DEMa, sou muito grata.

Aos amigos Marcela Antunes, Lucas Castro, Beatriz Uieda, André Marcomini e Lígia Stocche, pelo auxílio no laboratório ou nas discussões científicas. E principalmente, ao Pablo Muñoz, pois sem toda sua dedicação e ensinamentos tenho certeza que meu trabalho seria muito mais árduo e difícil.

Aos técnicos do Laboratório de Polímeros do DEMa e de Laboratório de Polímeros Biodegradáveis, pela prontidão em me ajudar sempre com muito respeito e atenção, possibilitando que meu trabalho acontecesse, em especial ao Osvaldo J. Correa, que teve maior envolvimento e trabalho no decorrer do meu projeto.

Ao Prof. Dr. Marcelo A. Chinelatto, pela doação do PLA e por ter me dado suporte para que eu utilizasse o laboratório de materiais da Escola de Engenharia da USP. Ao técnico Ricardo Gomes, do laboratório de materiais da USP, que me ajudou e cedeu parte do seu tempo para que eu realizasse os ensaios de reometria capilar.

À Prof. Dr. Lidiane Costa, pela preparação das amostras de microscopia eletrônica de transmissão, além de ser uma das grandes incentivadoras do meu trabalho.

Agradeço à todos meus amigos de São Carlos e Tabatinga, que sempre tiveram paciência nos momentos difíceis, me apoiando e incentivando. Em especial, aos que moram ou moravam comigo, Ricardo Dutra, Daniéla Santos e Kalil Rossi, pessoas nas quais tive sorte em conhecer e tê-los em minha vida.

À empresa Akzonobel e Convip, pela doação do peróxido de dicumila.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

## RESUMO

Neste trabalho estudou-se a modificação química do PLA com anidrido maleico, por processamento reativo. Para tal, as rotas de reação de enxertia de anidrido maleico em PLA, foram avaliadas. Utilizou-se o peróxido de dicumila (DCP) como iniciador e anidrido maleico (MA) para modificação do PLA. Os teores de acidez das composições foram obtidos através da técnica de titulação dos grupos ácidos e observou-se um aumento no teor de acidez nas amostras de PLA modificados, sendo esse aumento mais intenso na amostra de PLA-g-MA, produzido na presença de DCP. Além disso, as reações de modificação causaram elevada degradação do PLA, reduzindo em aproximadamente 45 % a massa molar numérica média ( $M_n$ ), valor medido através de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). Para a compreensão de qual rota de modificação foi mais adequada para melhorar a compatibilidade do PLA com outro poliéster, blendas de PLA/PBAT (70:30) foram produzidas. Produziram-se a blenda PLA/PBAT sem compatibilizante como referência, a blenda PLA-g-MA/PBAT na qual utiliza a matriz de PLA já modificada previamente e a blenda *in situ*, na qual a modificação química acontece simultaneamente ao processamento. Os resultados indicam que a modificação do PLA com anidrido maleico com subsequente mistura com o PBAT (formando a blenda PLA-g-MA/PBAT) foi a rota mais adequada para obtenção das melhores propriedades mecânicas, apesar da baixa massa molar da matriz de PLA-g-MA.



## ABSTRACT

The chemical modification of PLA with maleic anhydride by reactive processing and the extent of reaction and degradation reactions, were studied. Routes of grafting reaction of maleic anhydride in PLA were evaluated. Dicumyl peroxide (DCP), as initiator, and maleic anhydride (MA) for modification of the PLA, were used. Acidity levels of the compositions were obtained by titration technique of the acid groups and observed an increase in acidity of the modified PLA's, with steep increase in the sample of PLA-g-MA, produced in the presence of DCP. During the PLA modification, with MA, was observed a reduction of 45% in  $M_n$ , measured by SEC. In order to analyse the reaction routes, PLA/PBAT blends were produced. Compatibilization of the blend was performed by two ways, one using *in situ* PLA/PBAT modification and the other using a pre-modified PLA (PLA-g-MA). A blend without MA (PLA/PBAT) was used as reference. In according with the observed mechanical behavior, a synergic effect is observed for PLA-g-MA/PBAT blend, despite low molecular weight of PLA matrix.



**SUMÁRIO**

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Polí(ácido láctico).....	5
3.2 Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) - PBAT.....	16
3.3 Processamento Reativo.....	18
3.3.1 Modificação Química do PLA.....	21
3.3.2 Blendagem Reativa.....	26
3.4 Blenda PLA/PBAT.....	29
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	31
4.1 Materiais.....	31
4.1.1 Políácido Láctico (PLA).....	31
4.1.2 Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT).....	31
4.1.3 Anidrido Maleico (MA).....	31
4.1.4 Anidrido Succínico.....	31
4.1.5 Peróxido de Dicumila (DCP).....	32
4.2 MÉTODOS.....	33
4.2.1 Análises preliminares.....	33
• Finalização do PLA.....	33
• Modificação química do PLA.....	34
4.2.2 Modificação do PLA com anidrido maleico por extrusão reativa ..	36
4.2.3 Preparação das Blendas PLA/PBAT.....	39
4.2.4 Moldagem por Injeção dos Corpos de Prova.....	41
4.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	42
4.2.6 Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).....	42

4.2.7	Análise Morfológica.....	43
4.2.8	Caracterização Térmica.....	43
4.2.9	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) .....	43
4.2.10	Ensaio Reológico .....	44
4.2.11	Ensaio Mecânico .....	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1	Análise preliminar .....	47
5.2	Análise da modificação química do PLA por extrusão reativa.....	54
5.3	Análise da blenda PLA/PBAT .....	64
6.	CONCLUSÕES .....	85
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	86

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Propriedades do PBAT comercial Easter bio 14766. Adaptado [2]	18
Tabela 3.2 - Reações conduzidas através de extrusão reativa.....	20
Tabela 5.1 Índice de hidroxila calculado para cada amostra .....	50
Tabela 5.2 Dados de massa molar para o PLA puro e finalizados.....	50
Tabela 5.3 Dados de massa molar do PLA puro e de seus modificados .....	57
Tabela 5.4 Porcentagem de acidez e número de cadeias totais do PLA puro processado e do PLA-g-MA .....	58
Tabela 5.5 – Temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão para o PLA e PLA-g-MA e as entalpias de fusão e de cristalização dessas composições .....	59
Tabela 5.6 - Entalpias de fusão e cristalização medidas no primeiro ciclo de aquecimento para as amostras de PLA e PLA-g-MA.....	62
Tabela 5.7 - Temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão e as entalpias de fusão e de cristalização das composições para o 2º ciclo de aquecimento.....	68
Tabela 5.8 – Temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e variação de entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) para os polímeros e as blendas durante o ciclo de resfriamento no DSC.....	71
Tabela 5.9 – Temperaturas de transição vítrea por $\tan \delta$ para os polímeros e as blendas .....	73
Tabela 5.10 – Dados de massa molar das blendas e dos polímeros puros e modificados.....	75
Tabela 5.11 – Módulo de elasticidade ( $E$ ), tensão de escoamento ( $\sigma_e$ ) e deformação (%) das blendas e dos polímeros puros. $E^*$ e $\sigma_e^*$ são os valores calculados através da regra da aditividade .....	81

Tabela 5.12 Valores de resistência ao impacto (RI) para todas as composições  
..... 84

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Unidade repetitiva do poli(ácido láctico) (PLA) .....	5
Figura 3.2 Dois enantiômeros do ácido láctico: (S)- e (R)- ácido 2- hidróxi propanoico. Adaptado [8] .....	6
Figura 3.3 Métodos de síntese para PLA de alta massa molar. Adaptado [9] ..	7
Figura 3.4 As três estruturas diastereoméricas do lactídeo. Adaptado [8] .....	8
Figura 3.5 Estrutura cristalina da forma $\alpha$ do PLLA [8].....	10
Figura 3.6 Estrutura cristalina da forma $\gamma$ do PLLA [14].....	11
Figura 3.7 Curva DSC de um PLA semicristalino, mostrando a Tg (61,8 °C), a cristalização exotérmica (Tc = 127 °C) e a fusão endotérmica (Tm = 157 °C) no segundo ciclo de aquecimento. Adaptado [15] .....	12
Figura 3.8 Hidrólise do PLA em condições alcalinas. Adaptado [17] .....	13
Figura 3.9 Hidrólise do PLA em condições ácidas. Adpatado [17].....	14
Figura 3.10 Possível reação de transesterificação durante a degradação térmica do PLA [18].....	15
Figura 3.11 Unidade repetitiva do poli(adipato-co-tereftalato de butileno), PBAT .....	16
Figura 3.12 Possíveis mecanismos de reação entre o PLA e o MA, na ausência (a) e na presença (b) de peróxido.....	24
Figura 3.13 Reações entre o grupo de anidrido maleico do PLA-g-MA com grupos hidroxilas de outras cadeias de PLA a) e com final de cadeia da mesma molécula b).....	25
Figura 3.14 Comportamento da temperatura em $\tan \delta$ generalizado para vários tipos de blendas poliméricas. Adaptado [38].....	28
Figura 4.1 Estrutura química do anidrido maleico .....	31
Figura 4.2 Estrutura química do anidrido succínico .....	32
Figura 4.3 Estrutura química do peróxido de dicumila (DCP) .....	32

Figura 4.4 Esquema da alimentação do PLA e de seus modificadores no Haake, com os tempos de introdução dos mesmos .....	35
Figura 4.5 Ilustração das bandas de absorção de hidroxilas (OH) do PLA .....	36
Figura 5.1 Espectros de FTIR para as amostras de PLA puro processado a) PLA finalizado por 2 minutos b) PLA finalizado por 10 minutos c) e PLA finalizado por 10 minutos na presença de catalisador d).....	48
Figura 5.2 Espectros de FTIR para as amostras de PLA puro processado a) PLA finalizado por 2 minutos b) PLA finalizado por 10 minutos c) e PLA finalizado por 10 minutos na presença de catalisador d) com ampliação na região de absorção da hidroxila.....	48
Figura 5.3 – Possível reação entre o PLA e o anidrido succínico, apresentando a substituição dos grupos finais OH do PLA para grupos finais COOH .....	49
Figura 5.4 Possível mecanismo de degradação do PLA através da ligação éster da sua cadeia .....	49
Figura 5.5 Espectros de FTIR para as amostras de a) PLA puro processado b) PLA-g-MA com DCP e c) PLA-g-MA sem DCP .....	51
Figura 5.6 Espectros de FTIR para as amostras de a) PLA puro processado b) PLA-g-MA com DCP e c) PLA-g-MA sem DCP ampliados.....	52
Figura 5.7 Espectro de FTIR para o PLA-g-MA e ePLA [45] .....	53
Figura 5.8 Espectros de FTIR para as amostras de PLA puro processado a) PLA-g-MA com DCP b) e PLA-g-MA sem DCP c) ampliados na região de 1850 $\text{cm}^{-1}$ .....	54
Figura 5.9 Porcentagem de grupos ácidos presentes nas amostras de PLA e PBAT puros e nas amostras de PLA modificado com anidrido maleico na presença e ausência de DCP .....	55
Figura 5.10 Curvas de massa molar para o PLA puro, PLA processado e modificados .....	57
Figura 5.11 Curva DSC (2° aquecimento) para a amostra de PLA puro processado.....	59

Figura 5.12 Curva DSC (2° aquecimento) para a amostra de PLA-g-MA .....	59
Figura 5.13 Curva DSC para o PLLA e o PDLLA amorfos. Adaptado de [8]....	61
Figura 5.14 Curvas de DMTA apresentando os $\tan \delta$ do PLA e do PLA-g-MA	63
Figura 5.15 Amostra de PLA puro processado (a), PLA-g-MA modificado na ausência (b) e na presença (c) de DCP .....	64
Figura 5.16 Gráfico da viscosidade <i>versus</i> a taxa de cisalhamento para o PLA e o PBAT (puros e processados) e para o PLA-g-MA (processando na presença de peróxido) .....	66
Figura 5.17 MEV das superfícies de fratura com magnificação de 5.000 x para a blenda não compatibilizada (a), blenda <i>in situ</i> (b) e blenda PLA-g-MA/PBAT (c).....	66
Figura 5.18 MEV das superfícies de fratura com magnificação de 20.000 x para a blenda não compatibilizada (a), blenda <i>in situ</i> (b) e blenda PLA-g-MA/PBAT (c).....	67
Figura 5.19 MEV das superfícies de fratura com magnificação de 50.000 x para a blenda não compatibilizada (a), blenda <i>in situ</i> (b) e blenda PLA-g-MA/PBAT (c).....	67
Figura 5.20 Curva DSC (2° ciclo de aquecimento) para a amostra de PBAT puro.....	69
Figura 5.21 Curva DSC (ciclo de resfriamento) para a amostra de PBAT puro	69
Figura 5.22 Curva DSC (2° ciclo de aquecimento) para todas as composições .....	70
Figura 5.23 Curva DSC (ciclo de resfriamento) para as blends de PLA e PBAT e para os componentes puros .....	71
Figura 5.24 Curvas de DMTA apresentando as $\tan \delta$ do PLA, do PLA-g-MA e do PBAT .....	72
Figura 5.25 Curvas de DMTA apresentando as $\tan \delta$ do PBAT: puro e nas blends .....	72

Figura 5.26 Curvas de DMTA apresentando os $\tan \delta$ do PLA: puro, modificado e nas blendas .....	73
Figura 5.27 Esquema dos deslocamentos das Tg's referentes ao PLA utilizado como matriz nas blendas e do PBAT .....	74
Figura 5.28 Curvas de massa molar para todas as blendas e polímeros puros obtidas através da técnica de GPC .....	75
Figura 5.29 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as blendas e os polímeros .....	76
Figura 5.30 Curvas de $G'$ (módulo de armazenamento) em função da $\omega$ (frequência) para os polímeros .....	78
Figura 5.31 Curvas de $G'$ (módulo de armazenamento) em função da $\omega$ (frequência) para as blendas .....	79
Figura 5.32 Curvas de $G'$ (módulo de armazenamento) em função da $\omega$ (frequência) para os polímeros e para as blendas .....	80
Figura 5.33 Possíveis reações entre o PLA-g-MA com o PBAT .....	82
Figura 5.34 Corpo de prova da blenda <i>in situ</i> , ilustrando o comportamento de todas as blendas estudadas. A região do pescoço deforma de maneira não uniforme, apresentando um aspecto de desfibrilação .....	83
Figura 5.35 Esquema ilustrativo de medida da % de deformação para as blendas .....	83

## 1. INTRODUÇÃO

Os chamados plásticos sustentáveis e eco eficientes são o foco de diversas pesquisas no século XXI. Os polímeros baseados em recursos renováveis naturais, que são os chamados biopolímeros, e os polímeros biodegradáveis (ABNT NBR 15448-1) são a base do estudo nessa área. O interesse nesses polímeros está na perspectiva em diminuir os recursos provenientes do petróleo e na preocupação em limitar a contribuição de plástico no descarte de resíduos [1].

Desde que muitos dos biopolímeros são biodegradáveis e sua produção principal é obtida a partir de recursos renováveis (como o agrícola), eles representam uma interessante rota alternativa em aplicações de curta vida útil (agricultura, embalagens) em relação aos polímeros comuns não-biodegradáveis. No entanto, a maioria dos biopolímeros possui custo mais elevado quando comparada aos termoplásticos convencionais e, muitas vezes, determinadas propriedades limitam seu uso prático, sendo, portanto, necessário adequá-las para que sejam competitivos com os termoplásticos comuns [2].

O poli(ácido láctico) (PLA) tem sido amplamente investigado devido sua resistência e rigidez comparável à do poliestireno (PS). Porém, o PLA também exibe a mesma fragilidade do PS, sendo o aumento de sua tenacidade o foco de inúmeros estudos acadêmicos e de indústrias. As principais estratégias para aumentar a flexibilidade do PLA incluem a adição de plastificantes, a copolimerização e a mistura no estado fundido com outros polímeros flexíveis ou elastômeros [3]. O poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) por ser um polímero flexível, biodegradável e de alta tenacidade, se mostra adequado para aumentar a tenacidade da matriz de PLA. A simples mistura do PLA com materiais naturais ou outros polímeros pode levar a um material final de propriedades não adequadas devido à falta de adesão interfacial entre os componentes, em caso de imiscibilidade. A introdução de novos grupos funcionais na cadeia principal do PLA surge como uma alternativa para

preparar compósitos, laminados e blendas com propriedades mais elevadas e com custo eficiente [4].

A modificação do PLA pode ser conduzida no estado fundido, através da reação deste polímero com monômeros vinílicos, tais como o anidrido maleico ou o metacrilato de glicidila, de forma que tais modificações gerem sítios reativos para a reação de transesterificação com outros poliésteres, tais como o poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT).

O PBAT é um poliéster biodegradável que apresenta elevada flexibilidade (baixo módulo elástico) e alta % de alongamento na ruptura, e se mostra adequado para melhorar as propriedades do PLA, tais como sua fragilidade.

Dentre os vários tipos de modificações, o processamento reativo está como um meio eficiente e economicamente viável para produzir novos materiais com uma ampla gama de propriedades [5].

## **2. OBJETIVO**

O presente estudo tem por objetivo a modificação química do PLA com anidrido maleico, por processamento reativo, através do acompanhamento da extensão de reação e reações de degradação. Para tal, as rotas de reação de enxertia de anidrido maleico em PLA foram avaliadas. Para a melhor compreensão das diversas rotas realizadas, blendas de PLA/PBAT foram produzidas com o objetivo de auxiliar na compreensão de tais modificações.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Poli(ácido láctico)

O poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero biodegradável e biocompatível proveniente de recursos naturais, e pode ser sintetizado à partir de duas rotas principais: polimerização por abertura de anel do lactídeo, utilizando uma variedade de catalisadores metálicos e não-metálicos, e através da policondensação direta do ácido láctico (LA) com catalisadores ácidos [6,7]. Possui estrutura química representada pela Figura 3.1.

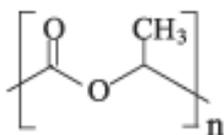


Figura 3.1 Unidade repetitiva do poli(ácido láctico) (PLA)

O PLA não pode ser considerado um novo polímero. Já em 1845, Theophile-Jules Pelouze sintetizou o PLA através da condensação do ácido láctico. Em 1932, Wallace Hume Carothers et al. desenvolveram um método para polimerizar o lactídeo para produzir PLA, na qual foi patenteado pela DuPont em 1954. Embora o PLA exista a muitas décadas, seu uso estava restrito a aplicações biomédicas (suturas biocompatíveis, implantes e dispositivos de liberação controlada de ativos biológicos) devido a seu elevado custo. A baixa massa molar dos polímeros obtidos também dificultou uma gama de aplicações. O avanço ocorreu no início de 1990, quando a Cargill Inc. utilizou uma rota de reação comercialmente viável com abertura de anel do lactídeo para formação de um PLA de alta massa molar [8].

O poli(ácido láctico) pode ser produzido por policondensação do ácido láctico, o qual é derivado da fermentação de açúcares provenientes de fontes de carboidratos, tais como milho, cana de açúcar ou tapioca. A maioria das rotas comerciais, no entanto, utiliza a eficiente conversão do lactídeo (o dímero

cíclico do ácido láctico) para polimerização por abertura de anel (ROP – *ring-opening polymerization*) catalisada por catalisador baseado em Sn II [8].

O ácido láctico (ácido 2-hidróxi propanóico) é o hidróxi-ácido mais simples, com um átomo de carbono assimétrico, e existe em duas configurações opticamente ativas. O isômero Levógiro, L, é produzido em humanos e outros mamíferos, ao passo que ambos enantiômeros Destrógiro, D, e Levógiro, L, são produzidos em sistemas bacterianos [9]. A Figura 3.2 apresenta os dois tipos de enantiômeros.

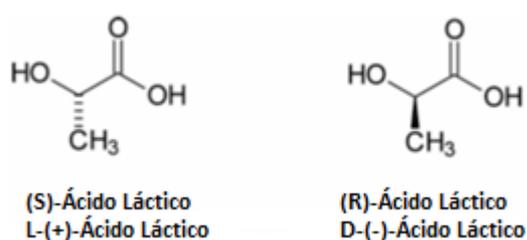


Figura 3.2 Dois enantiômeros do ácido láctico: (S)- e (R)- ácido 2- hidróxi propanoico.  
Adaptado [8]

Quase todos ácidos lácticos disponíveis no mercado são produzidos por fermentação, na qual um carboidrato apropriado é convertido em ácido láctico por microrganismos [8]. Os vários tipos de carboidratos que podem ser utilizados na fermentação dependem da linhagem particular de *Lactobacillus*. Em geral, a maioria dos açúcares simples obtidos de subprodutos da agricultura pode ser utilizada [9].

A síntese do ácido láctico em um PLA de alta massa molar pode seguir duas diferentes rotas: a polimerização por abertura de anel e a condensação por desidratação azeotrópica, como representado na Figura 3.3.

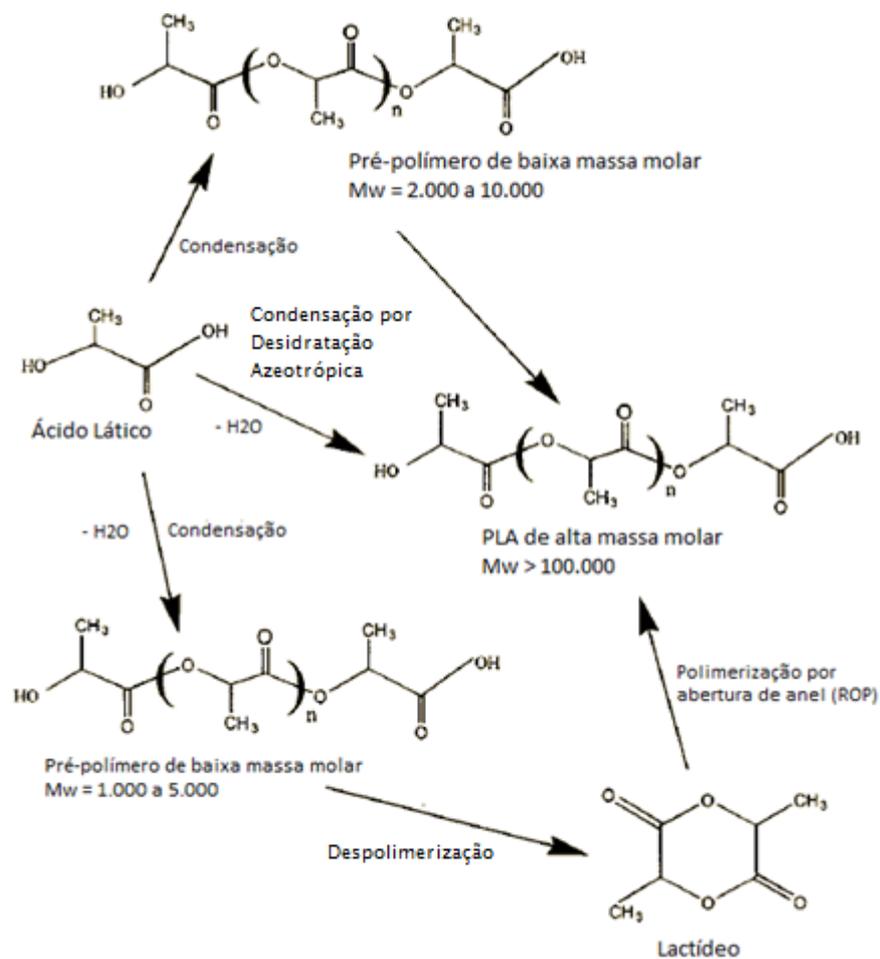


Figura 3.3 Métodos de síntese para PLA de alta massa molar. Adaptado [9]

A condensação do ácido láctico origina um polímero vítreo, frágil e de baixa massa molar, o qual é instável para a maioria das aplicações, a menos que agentes de acoplamento sejam utilizados para aumentar a massa molar do mesmo. A baixa massa molar do polímero formado pode ser explicada devido à viscosidade do meio fundido, a presença de água, impurezas, ausência estatística (baixa concentração) de grupos finais reativos e reação de equilíbrio que forma o lactídeo. A segunda rota de produção do PLA consiste em coletar, purificar e polimerizar o lactídeo, por abertura de anel (ROP), formando assim um PLA de alta massa molar média ( $M_w > 100.000$  Daltons). Um processo comercial mais recente, patenteado pela Mitsui Toatsu Chemicals, origina um PLA de elevada massa molar média ( $> 300.000$  Daltons). Nesse processo,

ácido láctico e catalisador são desidratados azeotropicamente em refluxo, na presença de solvente aprótico em ebulição e sob pressões reduzidas [9].

A polimerização por abertura de anel requer o uso de catalisadores baseados em metais pesados, tais como óxidos e cloretos de Zn e Sn ou octoato de estanho, os quais frequentemente contaminam o polímero final, limitando algumas aplicações específicas, tais como o seu uso em embalagens alimentícias e sistemas médicos [10].

O lactídeo é o dímero cíclico do ácido láctico desidratado (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-dione), que possui dois átomos de carbono assimétricos na molécula, e existe em três diferentes formas: D-lactídeo, L-lactídeo e *meso*-lactídeo, que são representadas na Figura 3.4.

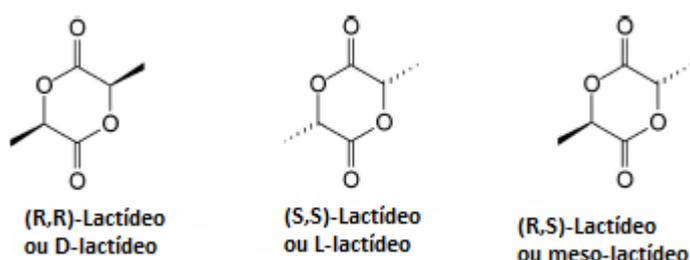


Figura 3.4 As três estruturas diastereoméricas do lactídeo. Adaptado [8]

Além das três estruturas mencionadas acima, uma mistura racêmica de D-lactídeo e L-lactídeo pode existir, denominada rac-lactídeo ou DL-lactídeo [8].

O PLA é um dos poucos polímeros no qual a estrutura estereoquímica pode ser modificada pela polimerização de uma mistura controlada do isômero D e L para formar um polímero de alta massa molar amorfo ou semicristalino [9].

Como consequência do processo de polimerização utilizado, estruturas diferentes podem ser obtidas: a autocondensação do ácido láctico resulta em um produto com concentração equimolar de grupos finais hidroxilas e ácidos carboxílicos, enquanto que o PLA terminado apenas em grupos hidroxilas pode ser sintetizado a partir da condensação do ácido láctico na presença de pequena quantidade de compostos de hidroxilas multifuncionais. A mesma

ideia pode ser utilizada para a produção de um PLA terminado em grupos finais carboxílicos, utilizando compostos de ácido carboxílico multifuncionais, tais como ácido maleico, succínico, adípico ou itacônico [9].

Segundo Liu e colaboradores [11] o PLA produzido através de polimerização por abertura de anel do lactídeo utilizando catalisadores tais como octoato de estanho II, possui estrutura terminada, principalmente, com grupos terminais hidroxila.

### Propriedades

O homopolímero PLLA (compreendendo L-lactídeo somente) é um material semicristalino com temperatura de fusão mais elevada, enquanto copolímeros com alto teor de isômero-D exibem menor temperatura de fusão e cristalização significativamente mais lenta, até se tornarem amorfos quando o teor de isômero-D atinge 12-15% [8]. A cristalinidade do PLLA é de aproximadamente 37% e sua temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão cristalina estão em torno de 55 °C e 180 °C, respectivamente. O homopolímero PDLA, que pode ser obtido por ROP a partir do monômero D-lactídeo, apresenta uma T<sub>g</sub> típica por volta de 58 °C e T<sub>m</sub> na faixa de 170-180 °C [12].

PLLA pode cristalizar em três formas ( $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ ). A forma  $\alpha$  com T<sub>m</sub> de 185 °C é mais estável do que a forma  $\beta$ , de T<sub>m</sub> de 175 °C. A forma  $\alpha$ , mostrada na Figura 3.5, é caracterizada por cadeias antiparalelas de conformação em hélice distorcidas, empacotadas em uma célula unitária ortorrômbica (pseudo-ortorrômbica). A relação entre os eixos a e b está próximo a 3<sup>1/2</sup>, indicando um empacotamento quase hexagonal das hélices [8].

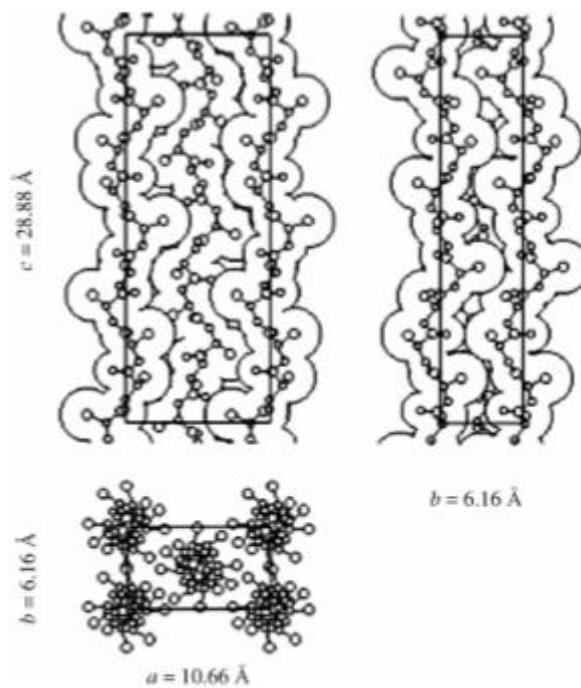


Figura 3.5 Estrutura cristalina da forma  $\alpha$  do PLLA [8]

Hoogsteen e colaboradores [13] mostraram que a forma  $\beta$  possui uma célula unitária ortorrômbica (contendo 6 cadeias) e hélice polimérica.

A forma  $\gamma$  foi obtida por Cartier e colaboradores [14], via cristalização em substrato de hexametilbenzeno (HMB). A estrutura do cristal foi confirmada por análise de difração de elétrons e energia de empacotamento. Duas hélices antiparalelas foram empacotadas em uma célula unitária ortorrômbica. A Figura 3.6 apresenta a estrutura detalhada.

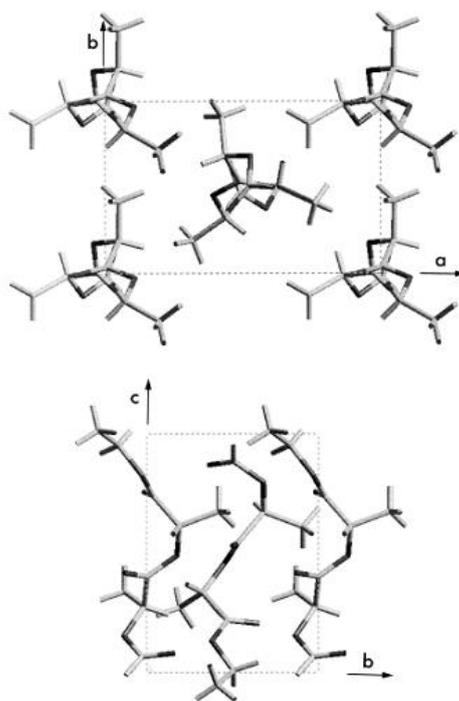


Figura 3.6 Estrutura cristalina da forma  $\gamma$  do PLLA [14]

PLA é um polímero de cristalização mais lenta, similar ao poli(tereftalato de etileno) (PET). Taxas de cristalização mais altas são encontradas na faixa de temperatura de 110-130 °C, as quais levam à formação de uma morfologia cristalina esferulítica. O tratamento térmico – *annealing* - realizado em copolímeros de PLA (com diversos teores de L- e D-), iniciado em temperaturas acima de T<sub>g</sub>, induz a cristalização dos mesmos. Além da cristalização através do *annealing*, o resfriamento lento e a deformação induzem a cristalização desse polímero [9].

A Figura 3.7 representa uma curva DSC de um PLA semicristalino, indicando a cristalização à frio do PLA, bem como sua transição vítrea e seu pico de fusão.

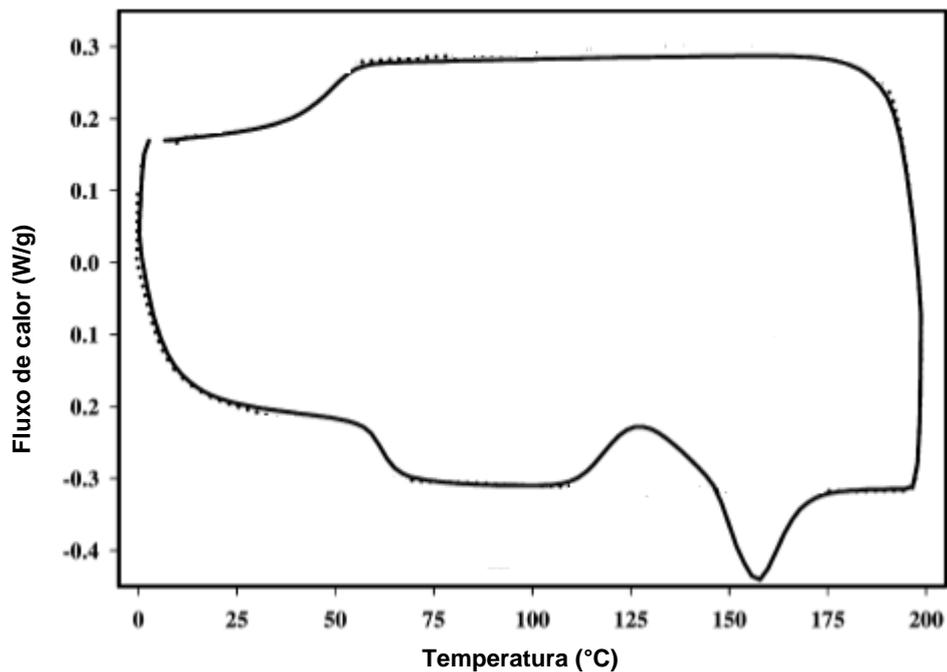


Figura 3.7 Curva DSC de um PLA semicristalino, mostrando a Tg (61,8 °C), a cristalização exotérmica (Tc = 127 °C) e a fusão endotérmica (Tm = 157 °C) no segundo ciclo de aquecimento. Adaptado [15]

O PLA é degradado pela simples hidrólise da ligação éster e não requer a presença de enzimas para catalisar essa hidrólise. A taxa de degradação é dependente do tamanho e formato da peça, a razão de isômero e a temperatura da hidrólise. Além disso, a degradação do PLA é dependente de impurezas de baixa massa molar, tempo e concentração de catalisador. A degradação pode ser auto-catalítica devido à produção de grupos finais carboxílicos que catalisam ainda mais a hidrólise [12,16].

A Figura 3.8 e a Figura 3.9 esquematizam a hidrólise do PLA em condições alcalinas e ácidas, respectivamente. A formação do ácido láctico catalisa a reação de degradação [17].

Na ausência de água outro mecanismo de degradação do PLA é possível, chamado de transesterificação, ilustrado através da Figura 3.10 [18].

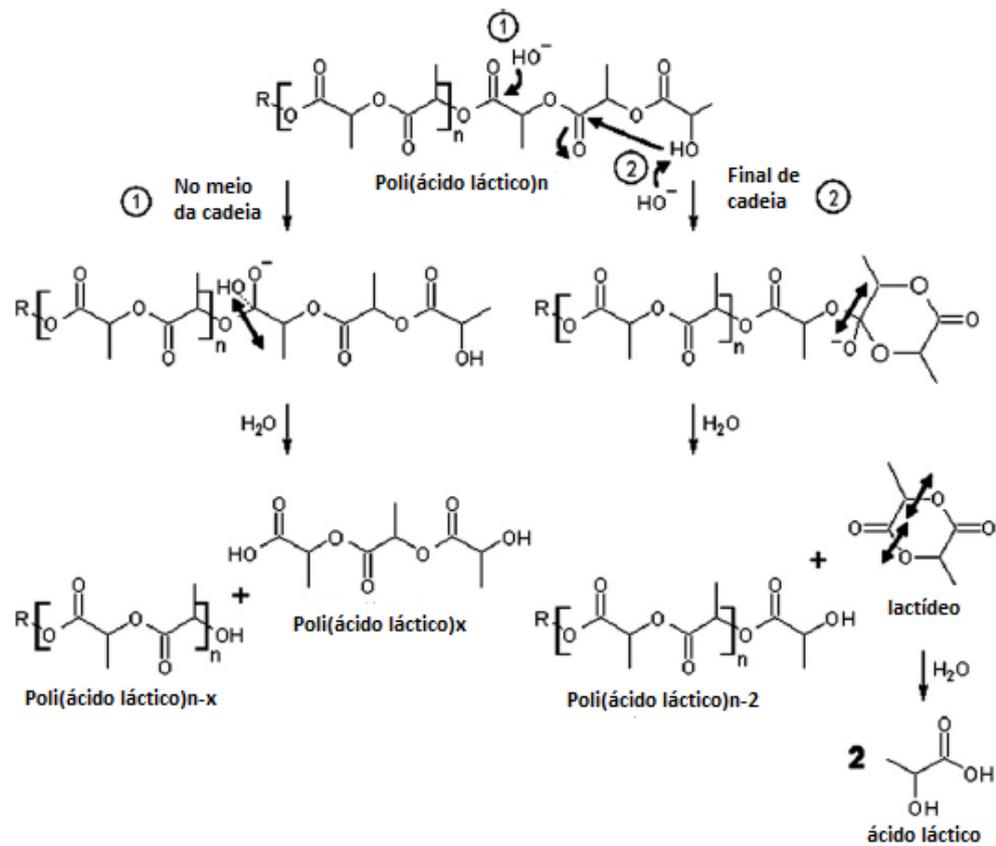


Figura 3.8 Hidrólise do PLA em condições alcalinas. Adaptado [17]

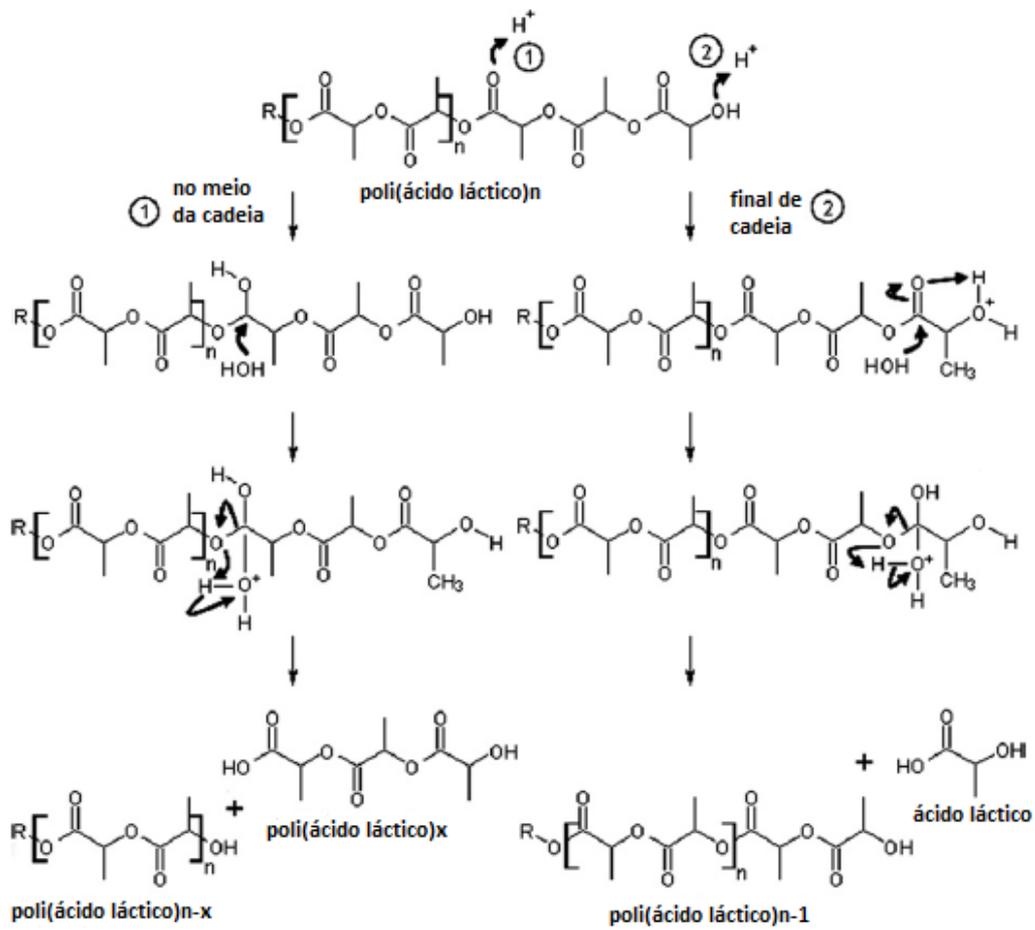


Figura 3.9 Hidrólise do PLA em condições ácidas. Adpatado [17]

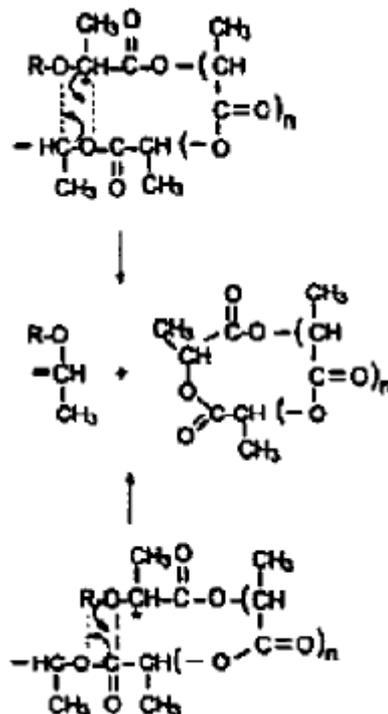


Figura 3.10 Possível reação de transesterificação durante a degradação térmica do PLA [18]

As propriedades mecânicas do PLA exibem resistência à tração e módulo mais elevados do que outros poliésteres. Entretanto, apresenta baixa tenacidade e alongamento na ruptura menor do que 10%, fator que limita sua aplicação [12]. Suas propriedades mecânicas e comportamento durante a cristalização são muito dependentes da massa molar e estereoquímica da cadeia principal, que pode ser facilmente controlada pela polimerização com L-lactídeo, D-lactídeo, D,L-lactídeo ou *meso*-lactídeo, formando copolímeros randômicos ou em blocos [9].

O PLA comercial é uma blenda de PLLA e PDLA ou um copolímero PDLLA, obtido por polimerização do LLA e DLLA, respectivamente. Suas propriedades, tais como estabilidade térmica e resistência ao impacto, são inferiores a dos polímeros termoplásticos convencionais [8].

Como apresentado anteriormente, os homopolímeros de PLA têm temperatura de fusão próxima a 175 °C. Eles requerem temperaturas de processamento superiores a 185 ou 190° C, o que pode acarretar reações de cisão de cadeia, degradação térmica e consequente redução de massa molar.

Conseqüentemente, homopolímeros de PLA tem uma estreita janela de processamento. A incorporação randômica de pequenas quantidades de diferentes enantiômeros (por exemplo, a adição de D-lactídeo em L-lactídeo para obtenção do PDLLA) aumenta a processabilidade do PLA, ou seja, alarga a  $T_m$  e a desloca para temperaturas menores [9].

A solubilidade de polímeros baseados em ácido láctico é altamente dependente da massa molar, grau de cristalinidade e unidade de outro comonômero presente na molécula. Bons solventes para os enantiômeros puros do poli(ácido láctico) são, por exemplo, solventes orgânicos clorados ou fluorados, dioxano, dioxolano e furano. O poli(*rac*-lactídeo) e o poli(*meso*-lactídeo) , além dos solventes já mencionados anteriormente, também são solúveis em muitos outros solventes orgânicos, tais como acetona, piridina, lactato de etila, tetrahidrofurano, xileno, acetato de etila e dimetilsulfóxido [19].

### 3.2 Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) - PBAT

O poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) é um copoliéster estatístico alifático-aromático biodegradável, baseado nos monômeros butanodiol, ácido adípico e ácido tereftáico. É um polímero flexível que possui maior porcentagem de alongamento na ruptura (> 500%) do que polímeros como PLA e poli(succinato de butileno) PBS, sendo adequado para aplicações agrícolas e em embalagens. Suas propriedades são similares as do polietileno de baixa densidade (LDPE) devido sua alta massa molar e estrutura molecular ramificada [20].

A estrutura química do PBAT está representada na Figura 3.11.

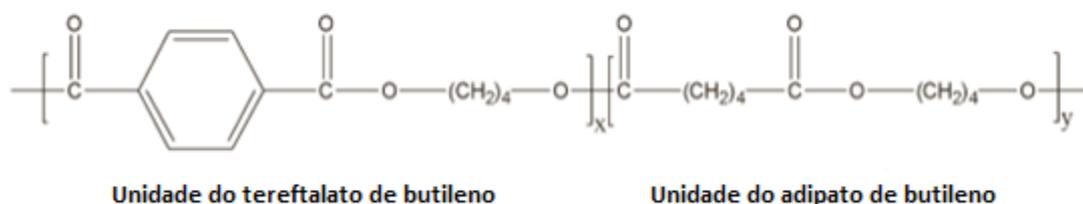


Figura 3.11 Unidade repetitiva do poli(adipato-co-tereftalato de butileno), PBAT

Ele pode ser sintetizado através da reação de policondensação do 1,4-butanodiol com os ácidos adípico e tereftálico. O ácido aromático balanceia as propriedades de reforço e biodegradabilidade das cadeias do copolímero. Uma concentração na faixa de 35-55 mol% de unidade aromática oferece o melhor balanço entre propriedades físicas e de biodegradabilidade [21].

É um polímero semicristalino com temperatura de fusão na faixa de 110-120° C [22].

Apesar da sua biodegradabilidade, o PBAT é proveniente da síntese convencional a partir de monômeros sintéticos derivados do petróleo. Possui alta resistência à umidade e boa estabilidade térmica até 230 °C.

Kuwabara e colaboradores [23] estudaram a cristalização a partir do fundido do PBAT contendo 44 mol % de unidade de BT (tereftalato de butileno), e através das análises de microscopia de força atômica (AFM) concluíram que a região cristalina é composta de unidades de tereftalato de butileno e quase todas as unidades de adipato de butileno (BA) existem em uma região não-cristalina. Os resultados através de espalhamento de raio-X de alto ângulo (WAXD) sugerem que o PBAT possui pequenos cristais com larga distribuição de tamanho.

O grupo de adipato de butileno (BA) é responsável pela sua biodegradabilidade, e o grupo tereftalato de butileno (BT) proporciona estabilidade, sendo que as propriedades mecânicas são o resultado do balanço entre seus meros, com % de alongamento na faixa de 700% e resistência à tração próxima a 32 MPa [24]. A Tabela 3.1 apresenta um resumo de propriedades de um PBAT comercial.

Tabela 3.1 Propriedades do PBAT comercial Easter bio 14766. Adaptado [2]

	<b>PBAT Eastman (Estar bio 14766)</b>
<b>Densidade</b>	1,21
<b>Tm (° C)</b>	110-115
<b>Tg (° C)</b>	-30
<b>Cristalinidade (%)</b>	20-35
<b>Módulo (MPa) (NFT 51-035)</b>	52
<b>Alongamento na Ruptura (%) (NFT 51-035)</b>	>500
<b>Tensão de Tração na Ruptura (MPa) (NFT 51-035)</b>	9

### 3.3 Processamento Reativo

O Processamento Reativo de polímeros resume as muitas possibilidades de se produzir novos materiais, por reações químicas conduzidas no estado condensado, em misturadores contínuos e descontínuos. Entre os processos conduzidos em misturadores contínuos estão a Moldagem por Injeção Reativa (RIM) e a Extrusão Reativa (REX).

Em princípio, qualquer tipo de misturador capaz de fundir e misturar um sistema polimérico pode ser utilizado na mistura reativa de polímeros. Basicamente, há dois tipos de misturadores: descontínuos e contínuos. O primeiro é utilizado, principalmente, para estudos preliminares e em escala laboratorial, enquanto o último é adequado tanto em estudos em laboratório quanto para produção industrial, dependendo do tamanho do equipamento. Os misturadores contínuos mais utilizados em mistura reativa são extrusoras [25].

O processo de extrusão reativa é utilizado na polimerização *in situ* (polimerização ou copolimerização simultânea de dois ou mais monômeros; polimerização de monômero(s) na presença de polímeros), em reações de

modificação de polímeros (formação de polímeros enxertados e funcionalizados) e até mesmo para reduzir a massa molar dos mesmos [26].

O processo de mistura reativa utilizando como equipamento uma extrusora possui algumas vantagens, devido capacidades inerentes da mesma:

- Facilidade na alimentação;
- Excelente mistura dispersiva e distributiva;
- Controle parcial sobre a distribuição do tempo de residência;
- Reação sob pressão;
- Processo contínuo;
- Possibilidade de incorporação de reagentes ao longo da extrusora;
- Remoção de subprodutos e monômeros não reagidos;
- Modificação pós-reação;
- Descarga de um fundido viscoso.

As limitações da extrusora no processamento reativo são atribuídas à dificuldade de controle de reações exotérmicas, ineficiência na transferência de calor, tempos de residência limitados (0,5 a 5 minutos) e alto custo em reações de tempo longo. Além disso, existem alguns requerimentos para que reações em extrusora aconteçam apropriadamente, que são:

- Grupos reativos estáveis às condições de processamento;
- Reações rápidas e irreversíveis com baixa liberação de calor;
- Ao menos um componente deve ser (ou será) muito viscoso;
- Flexibilidade no processo de extrusão: portas de alimentação em diferentes posições da extrusora de degazagem;
- A partir da cinética de reação, selecionar os equipamentos e as condições de processo para otimização da mistura/reação.

Os tipos de reações que podem ser conduzidas através da extrusão reativa podem ser divididas em sete categorias, descritas na Tabela 3.2 [26].

**Tabela 3.2 - Reações conduzidas através de extrusão reativa**

<b>Tipo</b>	<b>Descrição</b>
<b>Polimerização em massa</b>	Preparação de um polímero de alta massa molar à partir de um monômero ou pré-polímero, ou uma mistura de monômeros, ou monômeros e pré-polímero.
<b>Graftização ou enxertia</b>	Formação de um polímero ou copolímero graftizado (enxertado) a partir de reações entre polímeros e monômeros.
<b>Formação de copolímeros (intercadeias)</b>	Reação de dois ou mais polímeros para formar um copolímero randômico, enxertado ou em bloco, através de ligações iônicas ou covalentes.
<b>Reações de acoplamento/reticulação</b>	Reação de um polímero com um agente de acoplamento polifuncional ou um agente de ramificação para formar massa molar por extensão de cadeia ou ramificação, <i>ou</i> reação de um polímero com agentes condensadores para formar MM por extensão de cadeia, <i>ou</i> reação de um polímero com um agente de reticulação para formar um fundido viscoso por reticulação.
<b>Degradação controlada</b>	Degradação de MM controlada de polímeros de alta massa molar (reologia controlada) <i>ou</i> degradação controlada para monômeros.
<b>Funcionalização</b>	Introdução de grupos funcionais na cadeia principal ou nos grupos finais do polímero <i>ou</i> cadeia lateral <i>ou</i> modificação de um grupo funcional já existente.
<b>Compatibilização de blendas imiscíveis</b>	Compatibilização Não Reativa: adição de um copolímero em bloco ou enxertado (agente compatibilizante), preparado em uma etapa separada.  Compatibilização Reativa: Copolímero formado <i>in situ</i> na interface entre os componentes poliméricos, durante o processo de blendagem no estado fundido.

O controle das reações que ocorrem na extrusão reativa é realizado através de dois fatores importantes: mistura e tempo. O comprimento da rosca da extrusora, a taxa de introdução dos reagentes e também a configuração e velocidade da rosca irão interferir no teor de mistura e no tempo de reação.

Através da combinação de dois ou mais diferentes polímeros é possível adequar composições para cumprir requisitos de uso final sem a necessidade da criação de novas moléculas. Entretanto, a simples adição de um polímero em outro pode levar a propriedades boas ou ruins, devido à imiscibilidade da maioria dos pares poliméricos. A mistura de polímeros imiscíveis leva a formação de um material de fases separadas, sendo necessário controlar sua morfologia e interfase para que as propriedades desejadas sejam atingidas. Para isso, frequentemente, copolímeros em bloco ou enxertados são adicionados ou esses copolímeros são gerados *in situ* durante a mistura. O último método é conhecido como mistura reativa [25].

Diversos estudos sobre a modificação de polímeros através de processamento reativo têm sido realizados, como a compatibilização de blendas poliméricas, enxertia de monômero vinílico em poliolefina, influência do processamento reativo em blendas e formação de copolímero *in situ* [27–30].

### **3.3.1 Modificação Química do PLA**

A enxertia de grupos funcionais específicos na cadeia do PLA é uma alternativa para preparar compósitos, laminados e blendas com melhores propriedades e boa relação custo-benefício. No caso das blendas imiscíveis (que formam mais de uma fase), as melhores propriedades são decorrentes do melhor controle do tamanho de fases formadas e a maior adesão interfacial entre elas. Grupos funcionais tais como, isocianatos, aminas, anidridos, ácidos carboxílicos, epóxi e oxazolina são frequentemente introduzidos em um curto período de tempo, através da extrusão reativa [4].

Reações de enxertia em extrusora envolvem a reação de um polímero fundido com um monômero, ou a mistura de monômeros, capazes de formar

ramificações na cadeia principal do polímero. Iniciadores de radicais livres e, menos comumente, ar ou radiação ionizante, têm sido utilizados para iniciar reações. Dependendo do tipo de monômero empregado, a homopolimerização do monômero pode competir com a enxertia. A eficiente mistura do monômero com o polímero é essencial para minimizar a formação do homopolímero [26].

Monômeros propensos a se homopolimerizarem resultam em um polímero com ramificação de cadeia longa, o qual, geralmente, é longa o suficiente para resultar em um produto que pode ser considerado um copolímero enxertado verdadeiro, com propriedades físicas diferentes daquelas do polímero matriz. Entretanto, dependendo das reatividades individuais e razão molar entre o monômero e o polímero, o nível de iniciador, a temperatura de processamento, entre outros fatores, o comprimento da cadeia enxertada pode ser bastante curta ou mesmo consistir em apenas uma unidade monomérica. Neste caso, o polímero matriz pode possuir as propriedades físicas inalteradas, porém as propriedades químicas marcadamente diferentes [26].

A compatibilização entre poliésteres biodegradáveis (PLA/PBS, PLA/PBSA, PLA/PCL, PLA/PBAT, entre outros) pode ser realizada por processamento reativo, através da enxertia [4] via radical livre de monômeros vinílicos no polímero ou pelas reações de condensação dos grupos terminais do PLA.

Carlson e colaboradores [4] estudaram a enxertia de anidrido maleico (MA) em PLA. A modificação química do PLA foi realizada através de extrusão reativa e peróxido foi utilizado como iniciador. Esse método se mostrou eficiente para promover uma forte adesão interfacial entre o PLA e o amido.

Hwang e colaboradores [31] estudaram o efeito da concentração de MA e DCP (peróxido de dicumila) na reação de enxertia no estado fundido de MA em PLLA na presença de peróxido. Primeiramente foi adicionado o iniciador e após 3 minutos de mistura e reação o MA foi adicionado. O enxerto de MA na cadeia do PLLA foi alcançado e confirmado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e H NMR. Metodologias não muito bem definidas para determinação do grau de enxerto de MA no PLLA

foram adotadas, o que resulta em dúvidas quanto a algumas conclusões tomadas pelos autores.

Fowlks e Narayan [32] utilizaram um PLA funcionalizado com MA (PLA-g-MA) para compatibilização de compósitos de PLA com talco, a fim de melhorar a adesão interfacial do compósito e suas propriedades mecânicas. A superfície do talco é composta por grupos hidroxilas (em torno de 10%), que podem reagir com o anidrido maleico do PLA funcionalizado. Os compósitos foram preparados através de extrusão reativa, bem como o PLA-g-MA. Estudos das propriedades mecânicas e morfológicas dos compósitos forneceram evidências do aumento da adesão interfacial entre a matriz de PLA e a carga de talco. Os autores confirmaram através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a existência de um teor crítico de PLA-g-MA a ser adicionado para melhorar a adesão dos compósitos. Isso foi observado através do tamanho e dispersão de fases, bem como a orientação das partículas de talco no compósito.

Segundo Liu e colaboradores [11], desde que a empresa Nature Works produz o PLA por polimerização por abertura de anel do lactídeo utilizando catalisadores tais como octoato de estanho II, a estrutura do PLA é, principalmente, terminada com grupos terminais hidroxila. Este se torna um ponto de extrema importância, pois a reatividade destes grupos é bastante diferente em relação aos modificadores normalmente utilizados para compatibilização. Um exemplo de monômero bastante utilizado como compatibilizante em blendas baseadas em PLA é o metacrilato de glicidila (GMA). O grupo epóxi desse monômero pode reagir tanto com os grupos de ácidos carboxílicos quanto com os grupos hidroxilas, entretanto, a reatividade com os grupos de ácidos carboxílicos é maior do que com os grupos hidroxilas.

O anidrido maleico pode reagir com o PLA, tanto por condensação dos grupos ácidos carboxílicos do anidrido com os grupos hidroxilas do PLA (Figura 3.12a), como por reações de adição, com a adição de um iniciador (peróxido) e reação através da abstração dos hidrogênios, ligados a carbonos terciários, do PLA e posterior reação com o anidrido maleico pela dupla ligação (Figura 3.12b).

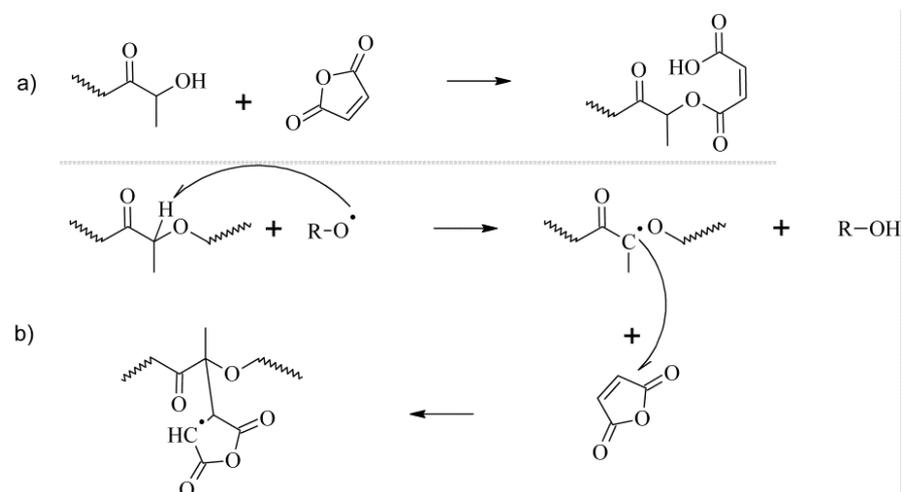


Figura 3.12 Possíveis mecanismos de reação entre o PLA e o MA, na ausência (a) e na presença (b) de peróxido

Orr e colaboradores [33] estudaram a cinética de reação e calcularam suas taxas de conversão para nove reações de acoplamento através de reações de cadeias poliméricas funcionalmente terminalizadas. Os grupos terminais utilizados no trabalho foram ácido carboxílico, oxazolona, epóxi, amina primária aromática e alifática, hidroxila e anidrido cíclico. Esses grupos funcionais foram inseridos na cadeia do poliestireno (PS) e do poli(metacrilato de metila) (PMMA), de tal maneira a conter apenas um único grupo funcional terminal. As reações no estado fundido foram conduzidas em misturador à 180 °C, com rotação de 320 rpm, e quantidades estequiométricas dos grupos funcionais complementares foram utilizadas. A reação se estendeu por 20 minutos e periodicamente eram retiradas alíquotas de amostras para serem analisadas. Pôde-se constatar, através deste estudo, que a conversão da reação entre o grupo epóxi (do GMA) e o ácido carboxílico foi muito maior do que a conversão entre o grupo de anidrido cíclico e a hidroxila. Entretanto, os autores esclarecem que a concentração dos grupos funcionais utilizados no trabalho são muito menores do que as concentrações desses grupos utilizadas em compatibilização de blendas, por exemplo.

A partir desse trabalho de Orr e colaboradores [33] pode-se concluir que, apesar da baixa reatividade do anidrido maleico com grupos hidroxilas, o

aumento da concentração do grupo de anidrido na cadeia polimérica deve aumentar a conversão da reação, possibilitando então a compatibilização entre dois poliésteres, já que a taxa de reação é função também da concentração dos reagentes e não só da constante da reação.

Uma tentativa de controlar o mecanismo de reação preponderante entre o PLA e o MA é modificar o PLA para que todos seus grupos finais se tornem ácidos carboxílicos (hidroxilas de ácido) e a posterior modificação do mesmo com MA na presença de peróxido, resultando em apenas o mecanismo de reação descrito na Figura 3.12b e evitando reações paralelas que anulariam o efeito da modificação química com MA, ilustradas na Figura 3.13. Essas reações paralelas causam a degradação do PLA e não possibilitam que o grupo de MA enxertado na cadeia reaja posteriormente com o outro poliéster.

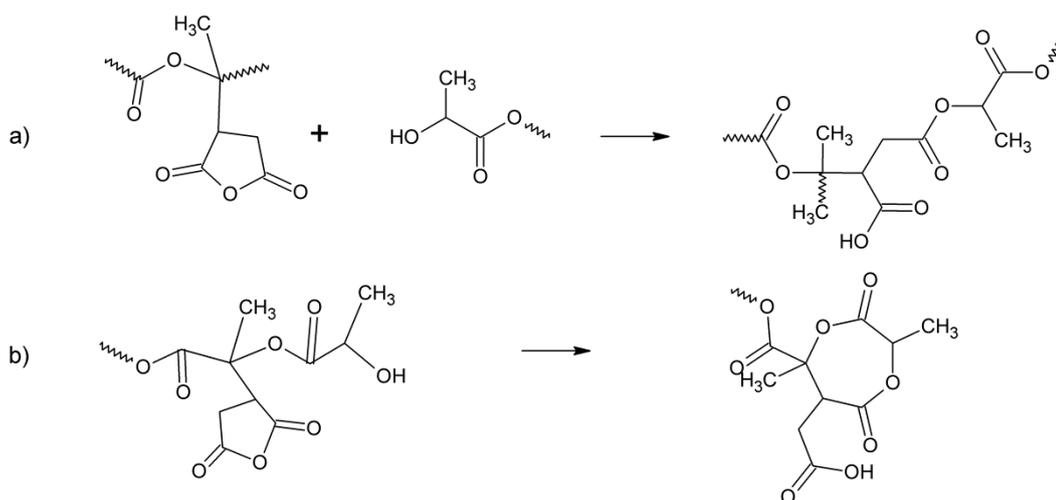


Figura 3.13 Reações entre o grupo de anidrido maleico do PLA-g-MA com grupos hidroxilas de outras cadeias de PLA a) e com final de cadeia da mesma molécula b)

Ro e colaboradores [34] reagiram os grupos finais hidroxilas de um PLA funcionalizado com HEMA (2-hidroxietil metacrilato) com anidrido itacônico a fim de produzir um PLA com grupos finais de ácidos carboxílicos. O PLA funcionalizado foi solubilizado em clorofórmio e a reação ocorreu em atmosfera de nitrogênio, em refluxo à 120 °C por 6 horas.

Jong e colaboradores [35] estudaram a degradação de oligômeros de ácido láctico monodispersos. O grupo final hidroxila (OH) mostrou-se

fundamental na degradação hidrolítica do PLA. A síntese de um oligômero de ácido láctico finalizado com anidrido succínico foi realizada. Tetrahidrofurano (THF) foi utilizado como solvente e trietilamina como catalisador da reação (conduzida por 72 horas na temperatura de 40 °C). O bloqueio dos grupos OH resultou em substancial diminuição da degradação desse material. Esses resultados foram obtidos através do monitoramento dos produtos de degradação por análises de HPLC e espectroscopia de massa [35].

Os estudos realizados através da literatura revelaram que as metodologias utilizadas para calcular o teor de enxerto de MA na cadeia do PLA não são bem definidos e esclarecidos. Além disso, os mecanismos de reação não são estudados de maneira aprofundada e muitas dúvidas ainda não foram sanadas.

### **3.3.2 Blendagem Reativa**

A modificação química do PLA também será avaliada através da obtenção da blenda PLA/PBAT, por isso alguns conceitos principais sobre blendas poliméricas serão abordados.

Usualmente, blendas poliméricas são definidas como:

Sistemas poliméricos originários da mistura física de dois ou mais componentes, sem que haja elevado grau de reação química entre eles. Para ser considerada uma blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa dos constituintes [36].

As vantagens na utilização de blendas poliméricas se dividem em duas categorias principais:

- Aumento do desempenho do produto ou resina
- Aumento na sua processabilidade [37]

O desempenho de blendas poliméricas depende das propriedades dos componentes poliméricos, bem como da forma em que estão arranjados no espaço. O arranjo espacial (morfologia) é controlado pela termodinâmica e pelo fluxo imposto [37].

A característica mais importante de uma blenda polimérica de dois (ou mais) polímeros é o comportamento de fase. Misturas poliméricas podem exibir miscibilidade ou separação de fases, além de vários níveis de mistura entre elas (miscibilidade parcial) [38].

A relação mais importante que governa misturas de diferentes componentes 1 e 2, está descrita na Equação 3.1.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3.1)$$

Onde,  $\Delta G_m$  é a energia livre de mistura,  $\Delta H_m$  é a entalpia de mistura (calor de mistura) e  $\Delta S_m$  a entropia de mistura. Para que a miscibilidade ocorra,  $\Delta G_m$  deve ser menor do que 0 (zero), sendo essa uma condição necessária, porém não suficiente, e uma outra condição também deve ser satisfeita:

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (3.2)$$

onde,  $\phi_i$  é a fração volumétrica de cada componente  $i$ .

Miscibilidade no contexto de blendas poliméricas é definido como o grau de mistura para produzir propriedades esperadas de um material de uma só fase. Entretanto, isso não significa uma mistura ideal em nível segmentar.

O uso do comportamento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para averiguar a miscibilidade de blendas poliméricas nem sempre é universalmente aceito. Contudo, excelentes concordâncias, através de medidas de transição vítrea, têm permitido o uso da  $T_g$  como um critério para miscibilidade ou imiscibilidade. A existência de uma única  $T_g$  aponta para a miscibilidade da blenda polimérica com a formação de uma única fase.

Para sistemas miscíveis, a temperatura de transição vítrea da blenda como função da fração em peso dos componentes pode ser prevista através da equação de Fox:

$$\frac{1}{T_{gb}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (3.3)$$

onde,  $T_{gb}$  corresponde a  $T_g$  da blenda,  $T_{g1}$  e  $T_{g2}$  correspondem às  $T_g$ 's dos componentes puros, 1 e 2 respectivamente, e  $w_1$  e  $w_2$  correspondem a fração em peso dos componentes 1 e 2.

Dados generalizados de análise mecânico-dinâmica para blendas poliméricas miscíveis e imiscíveis estão ilustradas na Figura 3.14. Blendas imiscíveis exibem as  $T_g$ 's dos componentes puros (antes da mistura). Nas blendas com miscibilidade parcial as  $T_g$ 's estão deslocadas (em relação as  $T_g$ 's dos componentes puros) devido a incorporação do outro componente [38].

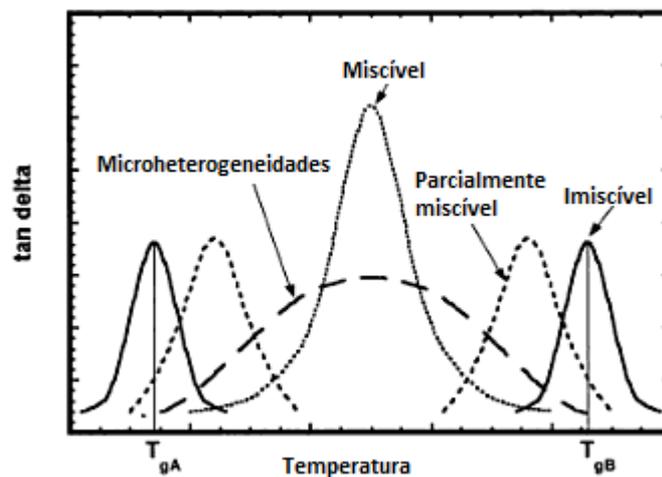


Figura 3.14 Comportamento da temperatura em  $\tan \delta$  generalizado para vários tipos de blendas poliméricas. Adaptado [38]

A grande maioria dos pares poliméricos é imiscível, sendo necessário utilizar uma estratégia para sua compatibilização a fim de proporcionar ótimo desempenho físico e estabilidade a longo prazo. A maioria das blendas comerciais de polímeros imiscíveis é compatibilizada por algum mecanismo específico [37].

A formação de um tamanho de partícula ótimo da fase dispersa e a estabilização em longo prazo da morfologia da blenda são críticos para a obtenção de propriedades otimizadas, em particular das propriedades mecânicas. Se a morfologia não está estabilizada, a fase dispersa pode coalescer durante aquecimento subsequente e imposição de alta tensão (tal como no processo de moldagem por injeção). Portanto, um aspecto importante

de todas as estratégias de compatibilização é promover a estabilização da morfologia final da blenda polimérica [37].

Uma das estratégias de compatibilização de polímeros é a adição de copolímeros em bloco ou enxertados na blenda polimérica. Entretanto, a formação destes copolímeros pode acontecer *in situ*, através de ligações iônicas ou covalentes, durante a etapa de processamento. O copolímero formado *in situ* pode se alocar na interfase entre a fase dispersa e a matriz, agindo como um agente emulsificante que efetivamente estabiliza as gotas da fase dispersa contra a coalescência e promove adesão interfacial no estado sólido [37].

A blendagem reativa consiste em formar os copolímeros para compatibilização de blendas poliméricas durante o processo de extrusão [37].

### **3.4 Blenda PLA/PBAT**

Devido à fragilidade intrínseca do PLA, uma variedade de aplicações desse polímero tem sido limitada. Misturas de PLA com outros polímeros biodegradáveis, com o intuito de produzir um material mais flexível, têm sido amplamente relatadas [5,39–41].

O PBAT por ser um polímero flexível, biodegradável e de alta tenacidade, se mostra adequado para aumentar a tenacidade da matriz de PLA. A blenda PLA/PBAT resulta em uma morfologia de fases separadas. A adesão interfacial é um fator fundamental para atingir as propriedades desejadas para a blenda. O uso de compatibilizantes melhora a adesão interfacial entre as fases, possibilitando alcançar a propriedade requerida. Diversos estudos foram relatados para blenda PLA/PBAT [1,40,42]

Al-Itry e colaboradores [1] estudaram o efeito da introdução de grupos funcionais de metacrilato de glicidila (GMA) na blenda PLA/PBAT, através de extrusão reativa. A introdução desse oligômero funcional provocou um aumento na estabilidade térmica da blenda, além do aumento no módulo (de 820 MPa (blenda PLA/PBAT) para 1095 MPa (blenda PLA/PBAT/GMA) e alongamento na ruptura (de 50% (blenda PLA/PBAT) para 135%(blenda PLA/PBAT/GMA).

Signori e colaboradores [39] estudaram o efeito da degradação térmica da blenda PLA/PBAT devido ao processamento reativo. Análises das blendas PLA/PBAT indicaram que reações intermoleculares de cadeia ocorreram sob condições degradativas do PLA, conduzindo a formação de copolímeros de PLA-PBAT, que melhoram a dispersão de fases e aumentam a ductilidade da blenda, resultados revelados através dos testes mecânicos e de microscopia eletrônica de varredura.

A utilização de peróxido como compatibilizante para a blenda PLA/PBAT (75/25) foi o foco do estudo de Coltelli e colaboradores [40]. O desenvolvimento da morfologia de fases e das propriedades finais das blendas obtidas no estado fundido foram analisados em função da concentração de peróxido (2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperóxido)hexano). Os autores utilizaram medidas de torque para avaliar a formação de copolímeros de PLA-PBAT, que atuam como compatibilizante entre a matriz e a fase dispersa. Análises complementares de DMA, SEC e MFR foram utilizados. Constatou-se a reticulação preferencial do PBAT para baixas concentrações de peróxido (< 0,2% em massa) e a discreta cisão de cadeia do PLA. Em concentrações de peróxidos maiores do que 0,2 % a reticulação do PLA predomina em relação a sua degradação, porém a reticulação do PBAT também ocorre. A morfologia de fases é complexa e o tamanho da fase dispersa aumenta com o aumento do teor de peróxido. Já em concentrações próximas a 0,2 % de peróxido, o tamanho da fase dispersa alcança um mínimo, maximizando a formação de copolímeros de PLA-PBAT (dados de SEC e DMA) como resultado de um aumento da adesão interfacial.

Kumar e colaboradores [42] estudaram o efeito da incorporação de nanoargila modificada organicamente e de um compatibilizante reativo (GMA) na blenda de PLA/PBAT. O módulo de tração aumentou de 1254 MPa (matriz de PLA) para 1746 MPa (na blenda PLA/PBAT (70/25)) com a incorporação de 5% em peso de GMA. A resistência ao impacto também aumentou em 72,45%. A mesma blenda, PLA/PBAT/GMA (70/25/5), teve um aumento na ordem de 60% no módulo de tração em relação à matriz de PLA quando 5% de nanoargila foram adicionadas.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Políácido Láctico (PLA)

O PLA utilizado no trabalho foi o Ingeo 2003 D produzido pela empresa NatureWorks LLC, lote 2K2928B111, sendo este tipo apropriado para moldagem por injeção ou extrusão. O material foi fornecido na forma de grãos.

#### 4.1.2 Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT)

O PBAT utilizado foi o Ecoflex F BX 7011 produzido pela empresa BASF. Esse copolímero apresenta propriedades similares ao PEBD devido sua alta massa molar e estrutura molecular com ramificação longa, além de apresentar boa estabilidade térmica até 230 °C e MFR (190 °C 2,16 kg) de 2,7-4,9 g/10 min. O material também foi fornecido na forma de grãos.

#### 4.1.3 Anidrido Maleico (MA)

O anidrido maleico (Figura 4.1) utilizado no trabalho, da marca Fluka, foi fornecido pela Sigma-Aldrich e possui pureza  $\geq 99.0\%$ . É sólido, à temperatura ambiente, e possui cor branca. Possui intervalo de fusão entre 51 – 56 °C (lit.) e ponto de ebulição de 200 °C(lit.).

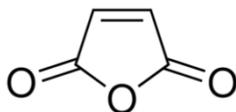


Figura 4.1 Estrutura química do anidrido maleico

#### 4.1.4 Anidrido Succínico

O anidrido succínico (Figura 4.2) utilizado no trabalho, da marca Aldrich, é produzido pela Sigma-Aldrich e possui pureza  $\geq 99.0\%$ . É sólido à temperatura ambiente e possui cor branca. Possui intervalo de fusão entre 118

– 120 °C (lit.), ponto de ebulição de 261 °C (lit.) e massa molar de 100,07 g/mol.

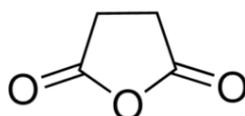


Figura 4.2 Estrutura química do anidrido succínico

#### 4.1.5 Peróxido de Dicumila (DCP)

O iniciador utilizado em todas as reações foi um peróxido de dicumila (DCP), da marca Perkadox BC FF, doado pela AkzoNobel. Possui massa molar de 270,40 g/mol, teor de oxigênio ativo de 5,92% e temperatura de fusão de 39,5 °C. A estrutura química do DCP é apresentada na Figura 4.3

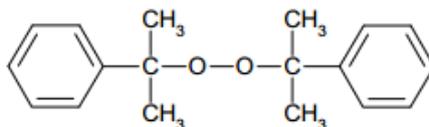


Figura 4.3 Estrutura química do peróxido de dicumila (DCP)

#### 4.1.6 Butóxido de titânio

O butóxido de titânio ( $C_{16}H_{36}O_4Ti$ ) utilizado, da marca Aldrich, é produzido pela Sigma-Aldrich. Possui pureza de 97% e é líquido viscoso à temperatura ambiente. Possui ponto de ebulição de 206 °C/10mmHg(lit.) e densidade de 1,00 g/mL à 20°C (lit.).

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Análises preliminares

Análises preliminares foram realizadas em reômetro de torque Haake, modelo Rheomix 600, equipado com rotores tipo Roller. Dois estudos principais foram realizados nessa etapa do trabalho: a finalização do PLA com anidrido succínico e a modificação do PLA com anidrido maleico.

- **Finalização do PLA**

Como consequência do processo de polimerização utilizado na produção do PLA, estruturas diferentes podem ser obtidas, e concentrações diferentes de grupos finais podem ser encontrados, podendo estes serem grupos finais hidroxilas ou grupos finais de ácidos carboxílicos.

O anidrido maleico pode reagir com o PLA por condensação dos grupos ácidos carboxílicos do anidrido com os grupos hidroxila do PLA, na ausência de peróxido, como está esquematizado na Figura 3.12a. Por esse motivo, o PLA foi finalizado com finalizadores/terminadores de cadeia, objetivando que os grupos finais do mesmo se tornassem apenas grupos de ácidos carboxílicos.

O objetivo da finalização dos grupos terminais hidroxilas do PLA com ácidos di-carboxílicos ou anidridos, seria evitar as reações de condensação do anidrido maleico já enxertado na cadeia do PLA com as hidroxilas das cadeias do próprio PLA, levando a reações paralelas (ilustradas na Figura 3.13), anulando o efeito de compatibilização do PLA modificado com o PBAT.

O finalizador escolhido no trabalho foi o anidrido succínico, que apresenta características adequadas para tal finalidade, já que não possui dupla ligação em sua estrutura química, evitando reações de reticulação, e reage por condensação com os grupos finais hidroxilas do PLA.

O PLA foi seco em estufa a vácuo à 80°C por pelo menos 6 horas antes do processamento. O processamento foi realizado em reômetro de torque Haake já especificado anteriormente. Utilizou-se temperatura de

processamento de 180°C e velocidade dos rotores de 50 rpm e 70% do volume da câmara de mistura. Dois tempos de reação foram utilizados, 2 e 10 minutos, para melhor entendimento da cinética da reação. A quantidade de anidrido succínico utilizada foi de 0,15 phr, estimada através da curva de SEC (cromatografia de exclusão por tamanho) do PLA puro, através da análise do total de finais de cadeia do PLA e considerando que todos fossem OH, calculados pela Equação 4.1.

$$\text{Número de mols do PLA} = \left( \frac{\text{Fração em peso}}{\text{MM dessa fração}} \right) * 2 \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde, o número de mols do PLA é considerado o número total de cadeias do mesmo, e o valor encontrado é multiplicado por 2, considerando que os dois finais de cadeia de cada macromolécula sejam finais OH.

A finalização também aconteceu na presença de catalisador butóxido de titânio com o objetivo de aumentar a taxa de reação de esterificação e, desta forma, verificar a efetividade da modificação nos espectros de infravermelho (FTIR).

- **Modificação química do PLA**

A modificação química do PLA foi conduzida no mesmo reômetro de torque Haake, visando avaliar a viabilidade da técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para quantificação do anidrido reagido. A modificação na presença e na ausência de peróxido foi realizada. O teor de MA e DCP (quando presente) foram de 2 e 1 pcr, respectivamente. Utilizou-se temperatura de processamento de 180°C e velocidade dos rotores de 50 rpm e 70% do volume da câmara de mistura. A Figura 4.4 esquematiza a adição do PLA, do MA e do DCP na câmara de mistura do Haake. Como pode ser observado, o tempo de reação foi de 5 minutos. O PLA puro também foi processado para comparação e análise, e o tempo total de processamento foi de 6,5 minutos.

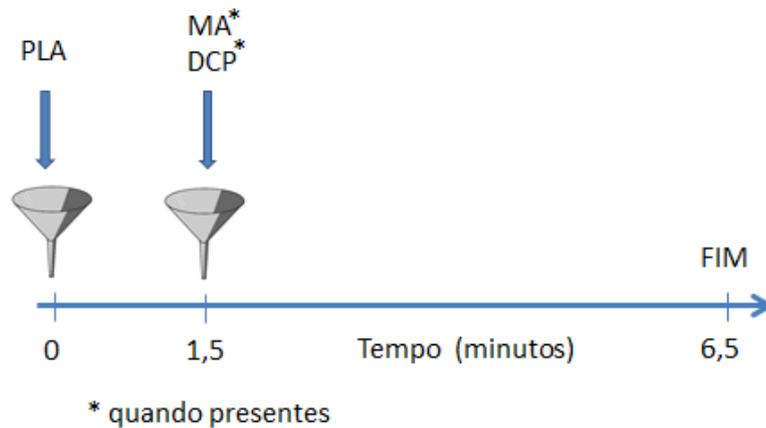


Figura 4.4 Esquema da alimentação do PLA e de seus modificadores no Haake, com os tempos de introdução dos mesmos

#### 4.2.1.1 Métodos de avaliação da finalização e da modificação do PLA

A avaliação do processo de finalização dos grupos hidroxilas alcóolicos finais do PLA com anidrido succínico foi realizada através de espectroscopia na região do infravermelho, com condições e equipamento especificados posteriormente (item 4.2.5). O índice de hidroxila de cada amostra finalizada foi calculado através da Equação 4.2 e comparado com o índice de hidroxila da amostra de PLA puro processado.

$$\text{Índice de hidroxila} = \frac{A_{OH}}{A_{956}} \quad (4.2)$$

Onde,  $A_{956}$  corresponde à absorvância característica dos grupos  $\text{CH}_3$  (*rocking mode*) do PLA e é utilizado como banda de referência interna, proporcional a quantidade de PLA, ou seja, à espessura dos filmes analisados.  $A_{OH}$  corresponde à absorvância do OH, que por possuir três bandas

características (imagem ilustrativa na Figura 4.5) apresentará três valores diferentes (três índices de hidroxila para cada amostra), cada um referente a uma das bandas:  $3656\text{ cm}^{-1}$  (OH-1),  $3572\text{ cm}^{-1}$  ou  $3571\text{ cm}^{-1}$  (OH-2) e  $3504\text{ cm}^{-1}$  (OH-3). A banda do PLA puro correspondente ao OH-2 ( $3572\text{ cm}^{-1}$ ) está deslocada nas amostras finalizadas ( $3571\text{ cm}^{-1}$ ).

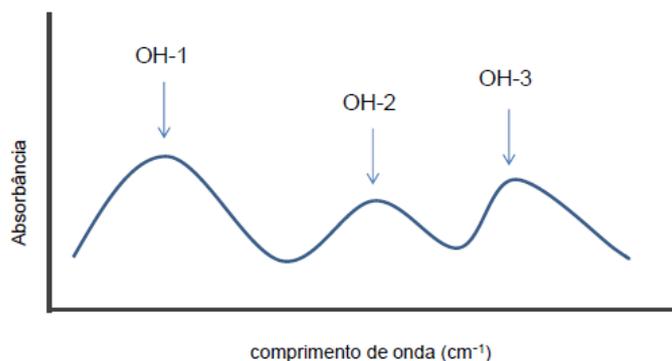


Figura 4.5 Ilustração das bandas de absorção de hidroxilas (OH) do PLA

A finalização do PLA foi realizada através de processamento reativo, o que acarretou em modificações na massa molar e sua distribuição. Essas alterações de massa molar foram acompanhadas através de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC, *size exclusion chromatography*), também especificada no decorrer do capítulo (item 4.2.5).

Através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho também se avaliou a modificação química do PLA com anidrido maleico, analisando-se o deslocamento ou aparecimento de novas bandas de absorção.

#### 4.2.2 Modificação do PLA com anidrido maleico por extrusão reativa

Após a realização dos estudos preliminares e análise dos resultados obtidos por FTIR optou-se por não utilizar a técnica de finalização do PLA. Sendo assim, apenas o estudo da modificação do PLA com anidrido maleico foi mantido, e o processamento reativo foi realizado diretamente na extrusora.

A modificação do PLA com anidrido maleico (MA) foi conduzida em extrusora dupla-rosca co-rotacional segmentada, marca Werner-Pfleiderer, modelo ZSK-30, (D = 30 mm e L/D = 35), com perfil de alto cisalhamento para mistura, como descrito:

3x60/60; 2x42/42; 2x28/28; 2x20/20; KB 45/5/42; KB 45/5/28; 42/42; 28/14; 2X28/28; 1X20/20; KB 45/5/20; KB 45/5/14; 20/10 LH; 60/60; 42/42; 28/28; 20/10; 4X20/20.

O barril da extrusora é segmentado em onze módulos, sendo que o último acopla-se ao cabeçote que, por sua vez, encaixa-se na matriz para fiação. No barril existem seis zonas de aquecimento por resistência elétrica. Partindo-se da zona 1 até a zona 6 o perfil de temperatura utilizado foi o que segue: 150 °C, 180 °C, 180 °C, 180 °C, 180 °C e 180 °C. O teor de MA e DCP foram mantidos constantes (2 e 1 pcr, respectivamente) e a reação aconteceu na presença e ausência de peróxido, para comparação das diferentes rotas de reação. Três formulações principais foram realizadas:

- PLA puro
- PLA comercial + MA + DCP
- PLA comercial + MA

O PLA foi seco em estufa à vácuo em temperatura aproximada de 80 °C por pelo menos 6 horas antes da extrusão.

O MA e o DCP (quando presente) foram misturados por tamboreamento com o PLA antes de colocá-los no sistema de alimentação da extrusora. A alimentação dos componentes foi feita por meio de dosadores gravimétricos com vazão controlada e a taxa de alimentação foi mantida em 3 kg/hora. Todas as composições foram alimentadas no primeiro funil gravimétrico (funil principal de alimentação). A rotação da rosca foi de 100 rpm. Mediu-se o tempo de residência do PLA puro na extrusora com marcador e uma média da faixa de 1' 37" à 3' 25" foi encontrada.

Após as extrusões todos os materiais foram secos em estufa à vácuo à 70 °C por pelo menos duas horas e trinta minutos. Esse procedimento foi realizado para retirada da água adquirida durante a passagem do material extrudado em banho de água para resfriamento.

#### 4.2.2.1 Métodos de avaliação da modificação química do PLA com anidrido maleico

A modificação de polímeros com anidrido maleico foi avaliada através da titulação dos grupos ácidos.

O nível de modificação química foi obtido pela diferença de acidez total da amostra modificada quimicamente e a referência de PLA puro processado. As amostras (PLA, PBAT, PLA-g-MA modificado sem DCP e PLA-g-MA modificado com DCP) foram secas em estufa a vácuo em temperatura aproximada de 70 °C e purificadas para retirada de monômeros residuais e/ou oligômeros.

As purificações foram conduzidas da seguinte forma: aproximadamente 4 gramas de amostra foram dissolvidos em 200 mL de clorofórmio, por 60 minutos, à temperatura ambiente, e utilizou-se etanol para precipitação (500 mL). O precipitado foi filtrado a vácuo em funil de büchner, com papel filtro quantitativo, JP42 (faixa azul), com a maioria dos poros em 8 µm, e lavado novamente com etanol. Após essa etapa os precipitados foram novamente secos em estufa, a vácuo, para a realização das titulações.

As amostras purificadas foram solubilizadas em clorofórmio (utilizou-se 1 grama de amostra em 100 mL de solvente), também à temperatura ambiente e por 60 minutos, e tituladas com solução de KOH (etanol) de concentração aproximada de 0,04 M. Um excesso de aproximadamente 0,200 mL foi adicionado posteriormente. A titulação reversa foi realizada com solução de HCl (álcool isopropílico) de concentração semelhante. O indicador utilizado foi uma solução de fenolftaleína. A padronização da solução de KOH (etanol) foi feita com ácido benzoico de alta pureza.

A porcentagem de acidez encontrada nas amostras foi calculada através da Equação 4.3.

$$\% \text{ acidez} = \left( \frac{V_e * C_{\text{KOH}} * M_{g.a}}{m_a} \right) * 100 \quad (4.3)$$

Onde,  $V_e$  é o volume de KOH equivalente adicionado ( $V_{\text{KOH}} + V_{\text{excesso}} - V_{\text{HCl}}$ )  $C_{\text{KOH}}$  é a concentração molar de KOH,  $M_{g.a}$  é a massa molar do grupo ácido do PLA (45 g/mol) e  $m_a$  é a massa da amostra.

Todas as titulações foram realizadas em triplicadas para garantir a confiabilidade dos resultados.

As alterações na massa molar das amostras modificadas com anidrido maleico foram analisadas através de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), também com equipamento e condições especificados posteriormente (item 4.2.6)

O ensaio de reometria capilar foi realizado para o PLA modificado (PLA-g-MA) a fim de determinar sua viscosidade em elevadas taxas de cisalhamento, já que o PLA-g-MA foi utilizado como matriz em uma das blendas. Comparou-se o resultado obtido com os resultados de reometria capilar do PLA e PBAT puros. Maiores detalhes sobre o ensaio estão no item 4.2.10.

### **4.2.3 Preparação das Blendas PLA/PBAT**

Os polímeros foram secos em estufa a vácuo por pelo menos 6 horas em temperatura de 80°C antes do processamento.

A mistura foi conduzida em extrusora de rosca dupla co-rotacional segmentada, já mencionada anteriormente, nas mesmas condições de processamento do PLA modificado, e a blendagem reativa foi conduzida em 2 etapas principais. As blendas produzidas utilizaram proporção de 70%, em peso, de PLA e 30%, em peso, de PBAT.

A primeira etapa consistiu em produzir a blenda de PLA/PBAT utilizando o PLA já modificado com anidrido maleico (PLA este preparado através do método descrito anteriormente) e compará-la com a blenda PLA/PBAT sem modificação. As seguintes formulações foram realizadas:

- PLA-g-MA + PBAT

- PLA + PBAT

A segunda etapa consistiu em produzir a blenda *in situ*:

- PLA + MA + DCP + PBAT

O PBAT puro também foi processado sozinho. Todas as blendas foram estudadas e comparadas através de ensaios de caracterização.

#### 4.2.3.1 Avaliação da compatibilização reativa da blenda PLA/PBAT

O processamento reativo altera a estrutura química dos polímeros, alterando, por exemplo, a polaridade local ou introduzindo grupos reativos. E essas modificações não terão, necessariamente, ganhos nas propriedades desejadas, uma vez que podem ser obtidos produtos que tenham massas molares muito baixas ou muito elevadas, níveis de polaridade que tornam os sistemas imiscíveis, altos impedimentos estéricos, dentre outros que podem dificultar os processos de compatibilização. Desta maneira, estudou-se o comportamento mecânico e a morfologia das blendas PLA/PBAT, de forma a avaliar qual rota de modificação do PLA apresentou melhor resultado para a compatibilização reativa da blenda.

Para a avaliação da compatibilização da blenda PLA/PBAT um conjunto de estudos foi realizado. Primeiramente, a morfologia da blenda foi observada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em corpos de prova criogenicamente fraturados. De forma a complementar a informação obtida através de MEV, ensaios de DMTA foram conduzidos, a fim de estudar os deslocamentos das temperaturas de transições vítreas das fases. Ensaios reológicos em regime permanente e oscilatório também foram realizados, de forma a obter informações quanto à compatibilidade do sistema, através das alterações nos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) e sobre a viscosidade dos materiais. Esses ensaios foram realizados com material retirado dos corpos de prova.

Corpos de prova das blendas foram submetidos a ensaios mecânicos de curta duração (ensaio de tração e ensaio de impacto Izod) de forma a verificar os efeitos da modificação química nas propriedades mecânicas finais da

blenda, auxiliando na escolha da rota mais adequada para o aumento de tenacidade do PLA.

Adicionalmente, ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados para obtenção de informações quanto à cristalização dos componentes puros e das blendas.

A condição de cada ensaio realizado é descrita a seguir.

#### **4.2.4 Moldagem por Injeção dos Corpos de Prova**

Corpos de prova (tipo 1) de tração e resistência ao impacto foram moldados por injeção em uma injetora Arburg Allrounder (270 V/300-120) com força de fechamento máxima de 300 kN e rosca com diâmetro de 25 mm acoplado a uma unidade de resfriamento e aquecimento, molde da HB THERM, modelo HBW140. As condições utilizadas na injeção do PLA puro e blendas foram:

- Perfil de temperatura: 140°C; 150°C; 160°C; 170°C e 180°C
- Fechamento do molde: 280 KN
- Pressão de injeção: 1100-1200 bar
- Pressão de recalque: 650 bar por 12 segundos
- Vazão volumétrica de injeção: 25 cm<sup>3</sup>/s
- Temperatura de molde: 30 °C
- Tempo de resfriamento: 30 s
- Velocidade de rotação de rosca: 6 m/min
- Contra pressão: 25 bar

O tempo de resfriamento para a blenda *in situ* foi de 40 segundos. O PBAT puro foi injetado nas condições que se seguem:

- Perfil de temperatura: 140°C; 150°C; 160°C; 170°C e 180°C
- Fechamento do molde: 300 KN
- Pressão de injeção: 900 bar
- Pressão de recalque: 500 bar por 12 segundos
- Vazão volumétrica de injeção: 25 cm<sup>3</sup>/s

- Temperatura de molde: 30 °C
- Tempo de resfriamento: 30 s
- Velocidade de rotação de rosca: 6 m/min
- Contra pressão: 25 bar

Previamente às injeções, os grãos obtidos do processo de extrusão foram secos em estufa a vácuo à 80 °C por pelo menos 4 horas.

#### **4.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

Para essa análise foi utilizado um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier, modelo Nicolet 6700, ThermoScientific. As amostras foram analisadas na região de 4.000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  utilizando-se resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e 64 varreduras.

Para os ensaios nas amostras de PLA puro processado e PLA modificado com MA, o filme foi obtido por meio de deposição de solução (clorofórmio utilizado como solvente) em pastilhas de KBr. Entretanto, para as amostras de PLA finalizadas obtiveram-se filmes por compressão a quente ( $T=180\text{ °C}$ ,  $t= 1\text{ minuto}$ ,  $P = 6\text{ toneladas}$ )

#### **4.2.6 Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)**

Para as análises de massas molares utilizou-se equipamento da marca Malvern, modelo Viscotek<sub>HT</sub>-GPC. As condições de ensaio foram as seguintes:

- Solvente: Tetrahidrofurano (THF) em 50 °C;
- Temperatura ensaio: 50 °C;
- Volume injeção: 200  $\mu\text{L}$ ;
- Calibração: UCS-OS Malvern de 1.000 a 4.000.000 g/mol;
- Colunas: HT-806 M (mixed);
- Detector de índice de refração;
- Fluxo: principal (coluna) – 1 mL/min e auxiliar (detector) – 0,5 mL/min.

Todas as formulações analisadas utilizaram amostras com concentração aproximada de 2 mg/mL. As medidas foram realizadas a partir dos grãos extrudados.

#### **4.2.7 Análise Morfológica**

A morfologia final das blendas foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As blendas produzidas foram fraturadas criogenicamente (tempo no nitrogênio líquido: 30 minutos) a partir dos corpos de prova e as superfícies de fratura foram recobertas com ouro e analisadas em microscópio eletrônico de varredura modelo Magellan 400L.

#### **4.2.8 Caracterização Térmica**

Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram conduzidos em equipamento da TA Universal Analysis, modelo Q2000. Foram realizados dois ciclos de aquecimento, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, na faixa de temperatura de -60 à 200 °C. O segundo ciclo de aquecimento foi utilizado para comparação entre as formulações, já que o primeiro ciclo de aquecimento contém o histórico térmico da amostra.

A caracterização térmica foi realizada com material coletado a partir do corpo de prova das formulações.

#### **4.2.9 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)**

As análises de DMTA foram realizadas nos corpos de prova injetados por um analisador dinâmico mecânico da TA Instruments, modelo DMA 800, na faixa de temperatura de -60 a 100°C, a uma taxa de aquecimento de 3°C/min. Para garantir a reprodutibilidade e a confiabilidade das medidas, realizaram-se dois ensaios para cada formulação aqui avaliada.

A solitação aplicada foi por flexão em geometria “dual cantilever” ou bi-engastada, no qual o corpo-de-prova é preso em suas extremidades e um

dispositivo móvel preso ao centro movimenta-se ciclicamente, com uma frequência de 1 Hz. Utilizou-se 25  $\mu\text{m}$  de amplitude de deformação.

As medidas da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), por meio de valores de  $\tan \delta$ , e módulo de armazenamento ( $E'$ ) bem como o módulo de perda ( $E''$ ) foram analisados através dessa técnica.

#### **4.2.10 Ensaio Reológicos**

A avaliação reológica dos PLAs, modificados ou não com anidrido maleico, do PBAT e das blendas obtidas, foram conduzidos tanto em regime permanente como oscilatório, como descrito a seguir. Como a dispersão da fase dispersa de um polímero em outra matriz polimérica está relacionada com suas razões de viscosidade, em taxas de cisalhamento mais elevadas, ensaios de reometria capilar foram conduzidos para os polímeros puros (PLA, PLA-g-MA e PBAT).

O equipamento utilizado para o ensaio de reometria capilar é da marca CEAST SmatRHEO, modelo SR20 – Instron. Os diâmetros e comprimentos do equipamento estão especificados a seguir:

- Diâmetro do capilar: 1 mm
- Comprimento do capilar: 30 mm
- Diâmetro do barril: 15 mm

Os ensaios foram realizados em temperatura de 180 °C nos grãos extrudados. Previamente, os materiais foram secos à 70 °C em estufa à vácuo por pelo menos 8 horas. Utilizou-se um tempo de pré-aquecimento no barril de 120 segundos para o PLA e o PBAT puro, e de 60 segundos para o PLA-g-MA.

Para determinação de  $G'$  e  $G''$ , ensaios reológicos em regime oscilatório foram conduzidos em um reômetro rotacional da Rheometric Scientific, modelo ARES, de deformação controlada. O equipamento possui geometria de placas paralelas ( $d = 25$  mm e distância entre as placas de 1 mm) e as medidas foram realizadas em temperatura de 180 °C, utilizando-se atmosfera de  $\text{N}_2$ . Para cada composição foi realizado um pré-teste para encontrar o valor de deformação adequado a ser utilizado.

Os ensaios em regime permanente foram realizados em reômetro rotacional de placas paralelas da TA Instruments, modelo AR-G2, de tensão controlada. A temperatura dos ensaios também foi de 180 °C, utilizando-se a geometria de placas paralelas (d= 25 mm e distância entre as placas de 1 mm).

#### **4.2.11 Ensaios Mecânicos**

As propriedades mecânicas das blendas e dos polímeros puros foram determinadas através de ensaios mecânicos de curta duração.

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios MTS - Bionix, modelo 370.02, com uma célula de carga de 15 KN (capacidade de carregamento máxima), de acordo com a ASTM D 638-10. A velocidade do ensaio foi de 5 mm/min. Repetiu-se o ensaio em 5 corpos de prova para cada composição.

Os ensaios de Impacto Izod foram conduzidos em um equipamento CEAST, modelo 6545, segundo a norma ASTM D256 – 10, utilizando-se um martelo de 1,0 Joules. As amostras foram precisamente entalhadas (desvio de  $\pm 0,05$  mm) em uma entalhadeira rotativa, sendo verificadas por micrômetro apropriado e calibrado. Ensaíram-se pelo menos dez corpos de prova para cada composição.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise preliminar

Análises preliminares foram conduzidas com o objetivo de avaliar a necessidade de finalizar os finais de cadeias do poli(ácido láctico) com o ácido succínico e avaliar a viabilidade da técnica de espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier para quantificação de anidrido maleico reagido.

Para a etapa da finalização, essa metodologia permite acompanhar a modificação da banda de hidroxila entre o PLA puro e finalizado, uma vez que há diferenças nos modos vibracionais dos grupos hidroxilas alcóolicos e ácidos. A reação de finalização substituiria os grupos finais OH do PLA por grupos finais de ácido carboxílico (COOH), alterando então as bandas de absorção referentes ao OH de álcool (região entre  $3200\text{ cm}^{-1}$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$ ).

A Figura 5.1 apresenta o espectro completo para as amostras finalizadas e para a amostra referência (PLA puro processado). A ampliação na região do OH é mostrada na Figura 5.2. Visualmente as amostras não apresentaram alteração nas bandas de absorção de OH, e por isso, uma análise mais aprofundada foi realizada através da quantificação do índice de hidroxila para cada amostra.

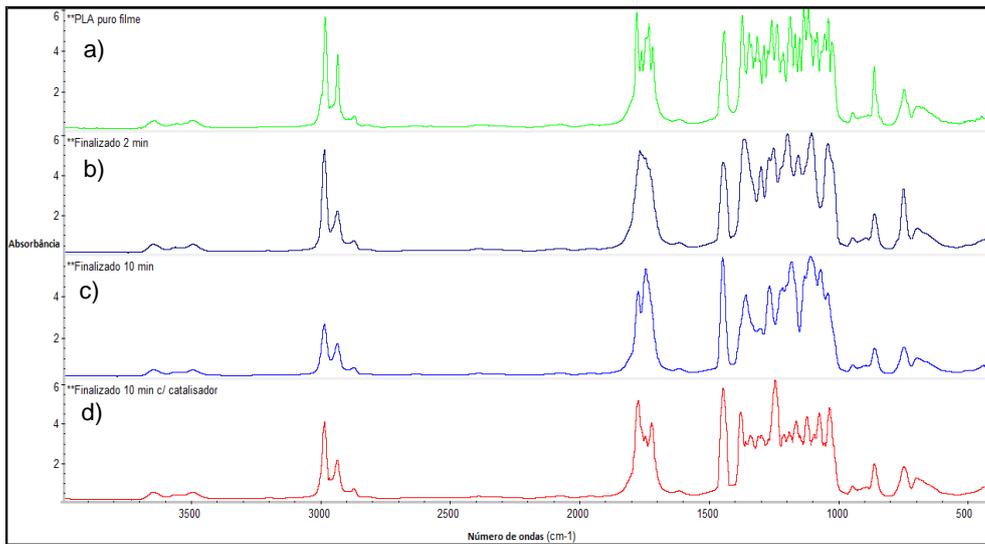


Figura 5.1 Espectros de FTIR para as amostras de PLA puro processado a) PLA finalizado por 2 minutos b) PLA finalizado por 10 minutos c) e PLA finalizado por 10 minutos na presença de catalisador d)

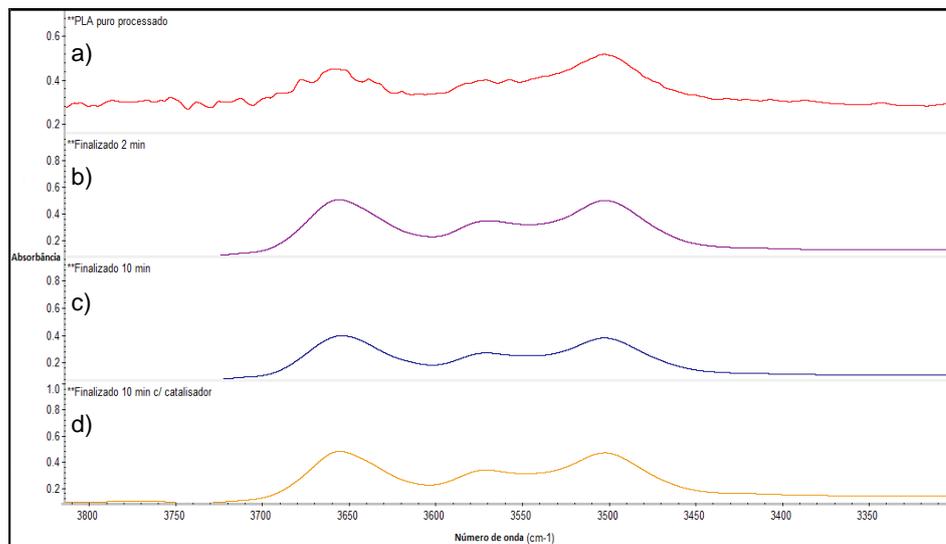


Figura 5.2 Espectros de FTIR para as amostras de PLA puro processado a) PLA finalizado por 2 minutos b) PLA finalizado por 10 minutos c) e PLA finalizado por 10 minutos na presença de catalisador d) com ampliação na região de absorção da hidroxila

Por meio das reações de condensação entre os grupos finais OH do PLA com os grupos de ácido carboxílico do anidrido succínico esperava-se redução no índice de hidroxila para os PLA's finalizados, já que o objetivo da finalização seria substituir os grupos OH de álcool por grupos ácidos carboxílicos (ilustrado na Figura 5.3), cujos grupos de ácido (COOH) absorveriam a radiação em outra região do espectro. Os resultados, entretanto, não apresentaram essa tendência de abaixamento no índice de hidroxila, como podemos observar através da

Tabela 5.1. Observou-se o comportamento contrário, e os índices de hidroxila aumentaram, sendo esse aumento mais evidente para a banda de OH-1 e para a amostra finalizada na presença de catalisador e processada por 10 minutos.

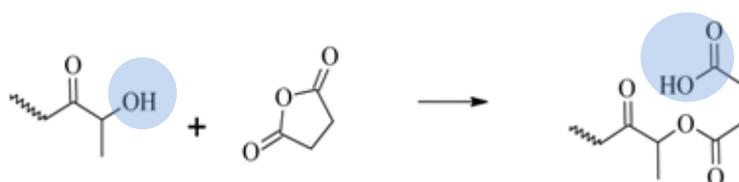


Figura 5.3 – Possível reação entre o PLA e o anidrido succínico, apresentando a substituição dos grupos finais OH do PLA para grupos finais COOH

O aumento do índice de hidroxila pode estar associado a uma maior degradação do PLA, pois esta é catalisada pela presença de ácidos. A Figura 5.4 ilustra a formação de maior quantidade de grupos OH ocasionados pela degradação do PLA, o que aumentaria o índice de hidroxila.

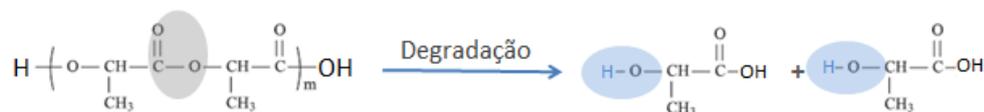


Figura 5.4 Possível mecanismo de degradação do PLA através da ligação éster da sua cadeia

Como a finalização do PLA deveria diminuir o número de hidroxilas finais e o observado foi o contrário, devido à degradação como explicado acima, conclui-se que não se pode afirmar nada sobre a finalização dos grupos terminais.

Tabela 5.1 Índice de hidroxila calculado para cada amostra

Amostra	Índice de Hidroxila		
	OH-1	OH-2	OH-3
<b>PLA puro processado</b>	0,532609	0,362319	0,793478
<b>Finalizado 2'</b>	0,952055	0,561644	0,890411
<b>Finalizado 10'</b>	0,987539	0,566978	0,890966
<b>Finalizado 10' com catalisador</b>	1,005195	0,597403	0,916883

Dessa maneira, optou-se por não obter o PLA finalizado através de extrusão, já que a avaliação da finalização não pôde ser efetivada.

As alterações na massa molar das amostras finalizadas foram acompanhadas através de SEC. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 5.2. Nota-se uma discreta redução nos valores de  $M_n$  e  $M_w$  para ambas as amostras (PLA finalizado 2' e 10'), indicando cisão de cadeia. Além disso, devido ao maior tempo de processamento para a amostra finalizada por 10 minutos houve a degradação de maneira um pouco mais acentuada. O aumento do índice de polidispersividade para ambas as composições pode ser observado.

Apesar da redução de massas molares numérica média não ser acentuada (18% e 23% para os PLA's finalizados com 2 e 10 minutos), este poderia ser um indício do aumento das hidroxilas, impossibilitando a visualização da sua redução no caso de haver a reação com os anidridos succínicos.

Tabela 5.2 Dados de massa molar para o PLA puro e finalizados

	<b><math>M_n</math> (Daltons)</b>	<b><math>M_w</math> (Daltons)</b>	<b>Polidispersividade</b>
<b>PLA puro</b>	149.854	227.707	1,52
<b>PLA finalizado 2'</b>	121.931	218.077	1,79
<b>PLA finalizado 10'</b>	115.994	196.351	1,69

A técnica de FTIR foi, então, avaliada para o acompanhamento da reação de MA reagido no PLA. Os espectros dos PLA modificados com MA não apresentam alteração perceptível em relação ao do PLA puro, como mostra a Figura 5.5. Isso pode ser explicado devido ao fato de que o PLA é um poliéster e, portanto, apresenta carbonilas em sua estrutura, tanto de ésteres como de ácidos carboxílicos, o que gera uma absorção significativa nesta região, entre 1650 e 1820  $\text{cm}^{-1}$ , dificultando o aparecimento evidente da banda de anidrido maleico. Segundo Silverstein e colaboradores [43], as bandas à 1791  $\text{cm}^{-1}$  e 1867  $\text{cm}^{-1}$  são características de anidridos cíclicos com cinco membros no anel e a banda 1713  $\text{cm}^{-1}$  é característica de um ácido carboxílico dimérico.

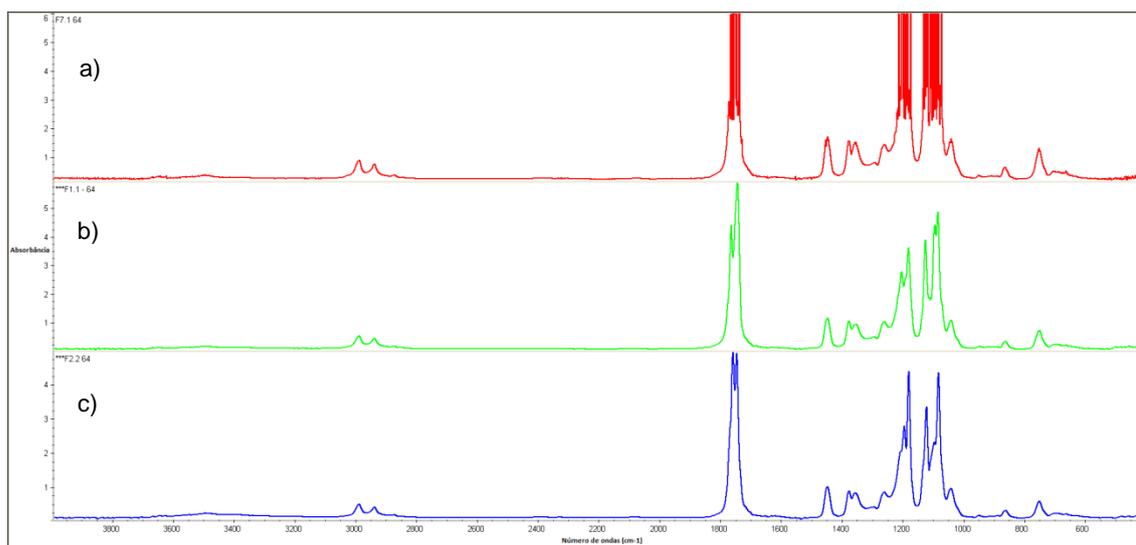


Figura 5.5 Espectros de FTIR para as amostras de a) PLA puro processado b) PLA-g-MA com DCP e c) PLA-g-MA sem DCP

Ampliada a região do espectro na faixa de número de onda na qual ocorrem as absorções das carbonilas, algumas diferenças podem ser notadas, como pode ser observado na Figura 5.6. O PLA puro apresenta três bandas, cujas alturas máximas absorvem em 1768, 1757 e 1744  $\text{cm}^{-1}$ . O PLA processado na presença de DCP e MA apresenta absorção na mesma região, evidenciando duas bandas, em 1770 e 1749  $\text{cm}^{-1}$ . O PLA processado na

ausência de DCP e presença de MA também apresentou o mesmo comportamento, e apresentou duas bandas, em 1764 e 1752  $\text{cm}^{-1}$ .

Segundo Erbetta e colaboradores [44] o monômero de D,L-lactídeo apresenta forte absorção na região entre 1760  $\text{cm}^{-1}$  e 1750  $\text{cm}^{-1}$ , devido ao estiramento do seu grupo carbonila. A partir da Figura 5.6 observa-se que existem bandas de absorção nessa região (1760  $\text{cm}^{-1}$  e 1750  $\text{cm}^{-1}$ ), que podem, então, ser atribuídas aos monômeros de lactídeos, provenientes da polimerização do PLA ou dos produtos de degradação desse polímero, já que todas as amostras analisadas foram processadas

A absorção do anidrido maleico ocorre próxima a região de absorção dos lactídeos, impossibilitando afirmar através desta técnica que o anidrido maleico está reagido no PLA, pois podem haver superposição entre essas bandas.

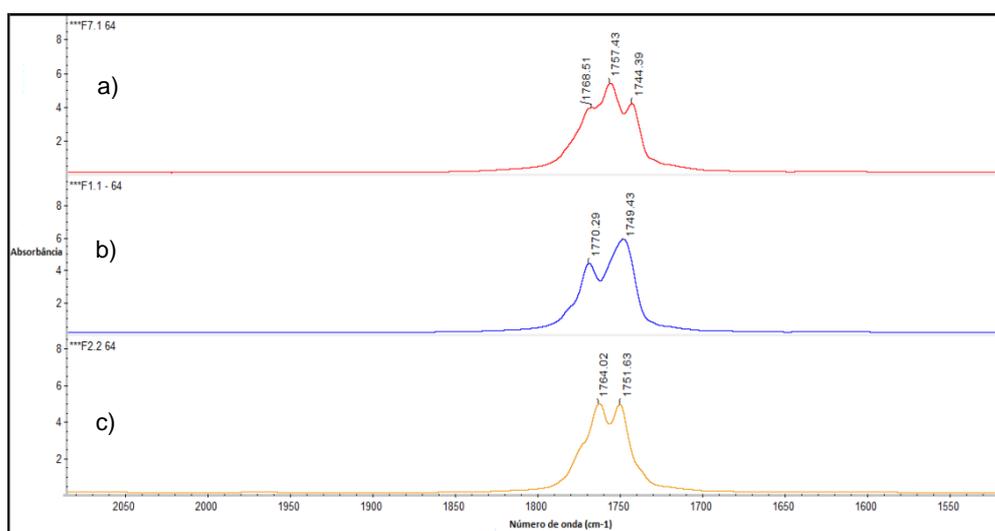


Figura 5.6 Espectros de FTIR para as amostras de a) PLA puro processado b) PLA-g-MA com DCP e c) PLA-g-MA sem DCP ampliados

Detyothin e colaboradores [45] identificaram uma discreta banda em 1850  $\text{cm}^{-1}$  e atribuíram à absorção do anidrido succínico enxertado na cadeia do PLA (o anidrido maleico quando inserido na cadeia do PLA está na forma de anidrido succínico). Nota-se que a possível banda só é perceptível com

considerável ampliação do espectro de FTIR na região desejada, como mostrado na Figura 5.7.

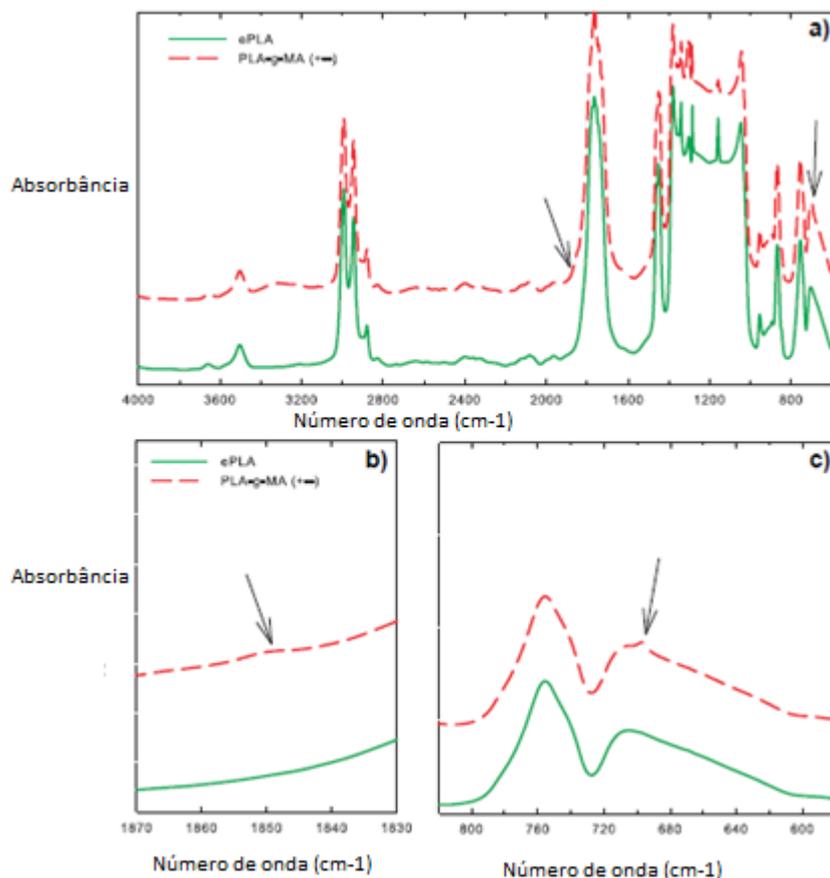


Figura 5.7 Espectro de FTIR para o PLA-g-MA e ePLA [45]

O mesmo comportamento pode ser notado para as amostras modificadas com MA (na ausência e na presença de DCP) ampliado o espectro na região desejada (Figura 5.8). Pode-se observar um ombro em  $1850\text{ cm}^{-1}$ , que não aparece na amostra de PLA puro. Este ombro pode ser um indicativo de que a enxertia de anidrido maleico ocorreu, entretanto, é complicado fazer afirmações a partir dessa ampliação apenas. Desta forma, a utilização da técnica de infravermelho por transformada de Fourier não foi utilizada para a quantificação de MA reagido, a partir desta etapa do trabalho.

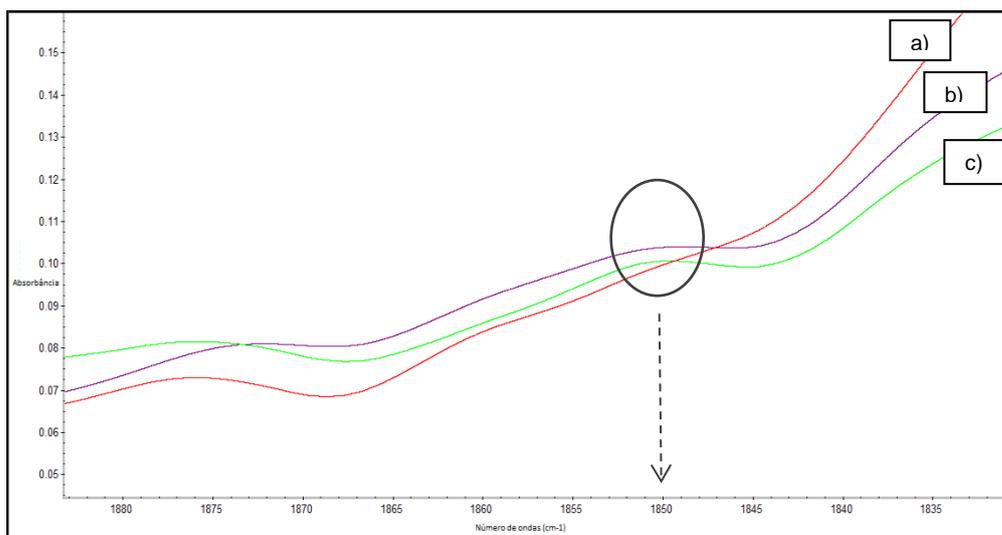


Figura 5.8 Espectros de FTIR para as amostras de PLA puro processado a) PLA-g-MA com DCP b) e PLA-g-MA sem DCP c) ampliados na região de  $1850\text{ cm}^{-1}$

## 5.2 Análise da modificação química do PLA por extrusão reativa

A avaliação da modificação química do PLA com anidrido maleico, por extrusão reativa, foi realizada através da titulação dos grupos ácidos do PLA puro e dos seus modificados. A Figura 5.9 apresenta a porcentagem de grupos ácidos para as amostras representadas.

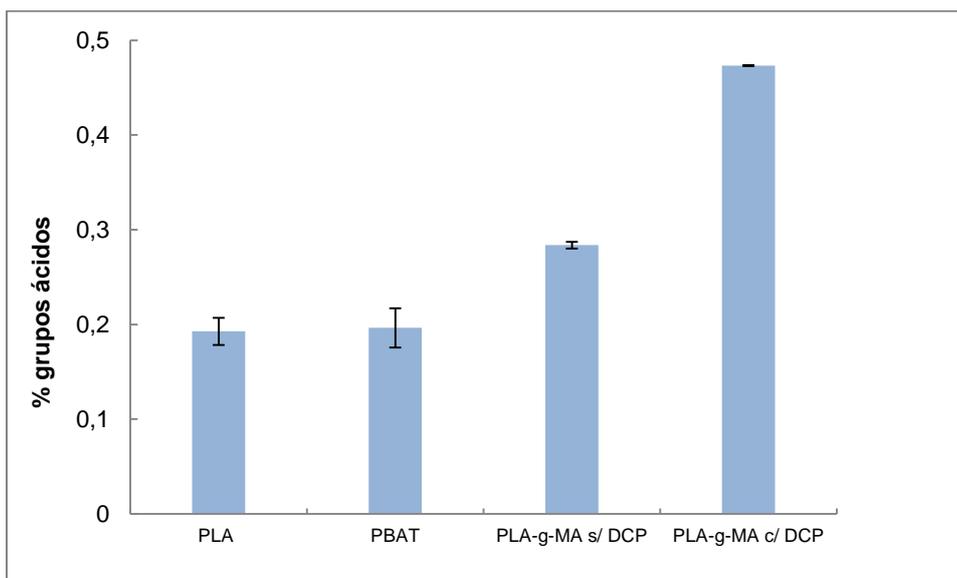


Figura 5.9 Porcentagem de grupos ácidos presentes nas amostras de PLA e PBAT puros e nas amostras de PLA modificado com anidrido maleico na presença e ausência de DCP

Por meio desses resultados observa-se um aumento no teor de acidez nas amostras de PLA modificados, sendo esse aumento mais intenso na amostra de PLA-g-MA com DCP. A utilização do peróxido possibilita as reações de enxertia de anidrido maleico em PLA, via radicalar, não limitando apenas à reação de esterificação entre os grupos hidroxila do PLA e ácidos carboxílicos do anidrido maleico, como mostrado na Figura 3.12.

Nesse caso, o aumento no teor de acidez das amostras dos PLA's modificados com anidrido maleico foi de, aproximadamente, 0,28% na presença de peróxido contra 0,09% sem o uso do peróxido. Não se pode afirmar que os grupos ácidos adicionais são decorrentes apenas da inserção de anidrido maleico em PLA, pois estas reações são acompanhadas de intensa degradação do PLA, o que deve gerar uma quantidade expressiva de grupos ácidos carboxílicos.

A extensão de degradação dos PLA's modificados ou não, foi avaliada por medidas de massas molares médias por SEC.

A Tabela 5.3 apresenta os valores de  $M_n$  e  $M_w$  para o PLA puro (sem qualquer processamento ou modificação) e para o PLA modificado com anidrido maleico. A extrusão do PLA também teve a alteração de suas massas molares estudadas, descrito na tabela como PLA processado. Através dos resultados obtidos observa-se que a maior redução no  $M_n$  é observada para o PLA-g-MA processado na presença de DCP, chegando a aproximadamente 45% de redução, quando comparado ao PLA processado. Na ausência de DCP essa redução é de 22,5%, indicando a importância do peróxido no processo de degradação do PLA durante a extrusão reativa. Além disso, a massa molar ponderal média ( $M_w$ ) também apresentou decréscimo em ambas as amostras modificadas e o índice de polidispersividade teve uma tendência de aumento, sendo que este foi mais intenso para a amostra modificada na ausência de DCP.

A degradação do PLA processado em relação ao PLA puro foi cerca de 12,7%, referente à diminuição no  $M_n$ , devido às elevadas temperaturas e taxas de cisalhamento durante a extrusão, além de possível umidade residual no sistema.

Com relação aos PLA's com anidrido maleico, com e sem peróxido, há uma maior degradação em ambos casos, devido à presença do anidrido maleico, como discutido anteriormente na etapa de finalização de PLA. Quando o peróxido está presente, a degradação do PLA pode ocorrer por diversos mecanismos, dependendo do meio em que se encontra. Os mecanismos de cisão de cadeia e reticulação podem ser concorrentes e dependem do tipo e quantidade de peróxido presente e/ou tempo de reação. Portanto, através das análises de massas molares, observou-se que as cisões de cadeia foram predominantes para as concentrações de anidrido maleico e peróxido estudadas. Como apresentado na Figura 3.12, a presença de peróxido deve gerar radicais na cadeia de PLA que podem reagir com o anidrido maleico, quando este estiver presente, ou conduzir a reações laterais (cisões ou reticulações). Estas reações laterais dependerão da concentração local dos radicais e de suas estabilidades.

Tabela 5.3 Dados de massa molar do PLA puro e de seus modificados

	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	Polidispersividade
<b>PLA puro</b>	149.854	227.707	1,52
<b>PLA processado</b>	130.866	238.013	1,82
<b>PLA-g-MA s/ DCP</b>	101.440	210.900	2,08
<b>PLA-g-MA c/ DCP</b>	81.660	129.626	1,59

As curvas obtidas por GPC para o PLA e seus modificados estão representadas na Figura 5.10.

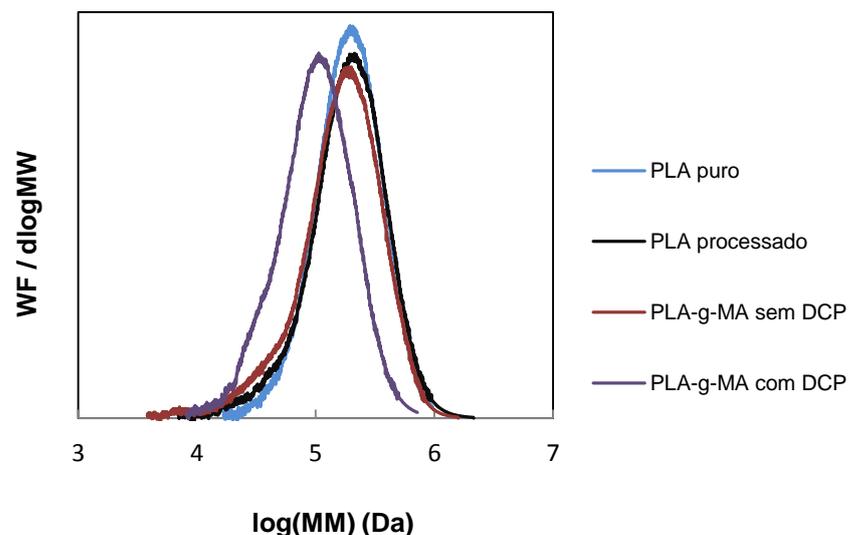


Figura 5.10 Curvas de massa molar para o PLA puro, PLA processado e modificados

A degradação do PLA, como já discutido anteriormente, tende a gerar uma maior quantidade de números ácidos (o que aumentaria o teor de acidez encontrado nas amostras), que é proporcional ao número de cadeias totais do PLA (ou ao número de finais de cadeia). Devido a isso, um estudo comparativo de número de cadeias totais do PLA foi realizado para a amostra de PLA puro processado e a amostra de PLA-g-MA (PLA modificado com MA na presença

de peróxido). Através das curvas de GPC o número total de cadeias do PLA foi estimado pela Equação 5.1.

$$N^{\circ} \text{ cadeias do PLA} = N^{\circ} \text{ de mols do PLA} = \frac{\text{Fração em Peso}}{\text{MM dessa fração}} \quad (5.1)$$

Os valores calculados para cada amostra, bem como o teor de acidez dessas amostras, estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Porcentagem de acidez e número de cadeias totais do PLA puro processado e do PLA-g-MA

<b>Amostra</b>	<b>% acidez</b>	<b>n° de cadeias do PLA</b>
PLA processado	0,1927	$7,65 \times 10^{-6}$
PLA-g-MA	0,4732	$1,34 \times 10^{-5}$

A amostra de PLA-g-MA apresentou um aumento de 75% no número total de cadeias em relação ao PLA apenas processado. Já o aumento no teor de acidez para essa amostra foi de 145%. Esses resultados indicam que o aumento no teor de acidez para a amostra modificada não foi apenas devido a um aumento no número de grupos ácidos (que é proporcional ao número de cadeias do PLA) ocasionado pela degradação do polímero, mas também devido a enxertia do MA na cadeia do PLA.

Os comportamentos térmicos do PLA puro processado e do PLA enxertado com anidrido maleico (PLA-g-MA com DCP) podem ser observados através de curvas obtidas pela técnica de DSC. A Tabela 5.5 resume as principais diferenças entre os dois materiais. O PLA puro apresenta uma tendência de formação de dois picos de fusão, entretanto o primeiro pico está parcialmente sobreposto pelo segundo, como pode ser observado na Figura 5.11. Para o PLA-g-MA (Figura 5.12) a formação dos dois picos de fusão é mais pronunciada. Os dois materiais apresentam cristalização a frio, e um deslocamento muito pequeno entre as temperaturas de cristalização pode ser observado.

Tabela 5.5 – Temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão para o PLA e PLA-g-MA e as entalpias de fusão e de cristalização dessas composições

	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m,1</sub> (°C)	T <sub>m,2</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)
<b>PLA puro</b>	60,7	111,3	26,29	150,4	156,3	29,79
<b>PLA-g-MA</b>	56,3	113,7	36,20	147,4	155,7	36,29

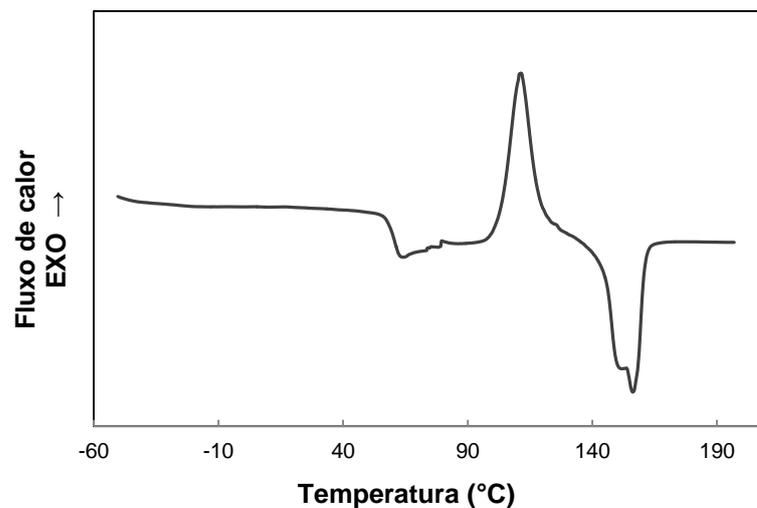


Figura 5.11 Curva DSC (2° aquecimento) para a amostra de PLA puro processado

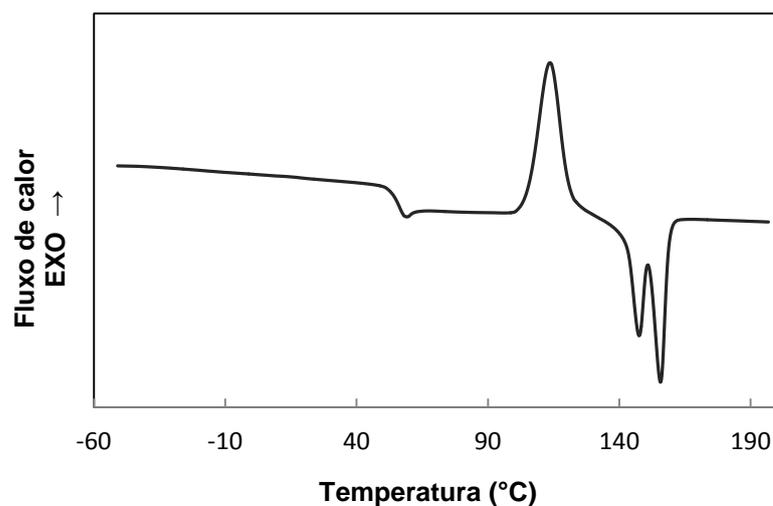


Figura 5.12 Curva DSC (2° aquecimento) para a amostra de PLA-g-MA

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) reduziu em aproximadamente 4,4 °C com a modificação, indicando uma maior mobilidade das cadeias poliméricas para essa composição (PLA-g-MA). Esse fato pode ser explicado pela elevada redução na massa molar e ao aumento do volume livre, devido às possíveis ramificações formadas, apesar do aumento da polaridade das cadeias devido à enxertia do MA na cadeia de PLA. Observa-se também que a temperatura de cristalização teve um discreto aumento.

Uma característica do comportamento do PLA durante a transição vítrea é a formação de um pico, evidenciado nos termogramas do PLA puro e modificado (Figura 5.11 e Figura 5.12, respectivamente).

Segundo Auras [9], que apresenta o comportamento térmico de dois PLA's amorfos, uma amostra de PDLLA ( $M_w = 70$  kDa) intrinsecamente amorfo e outra de PLLA ( $M_w = 200$  kDa) que foi resfriada rapidamente até o estado amorfo depois da fusão, ambos polímeros apresentam as  $T_g$ 's evidentes e localizadas em 65 °C, como pode ser observado através das curvas DSC das amostras na Figura 5.13. Acima da  $T_g$ , o PDLLA exibe um pico, chamado pelo autor de pico de envelhecimento, no intervalo entre 65 e 90 °C, na qual é um pico típico de envelhecimento de polímeros amorfos. Quanto maior o tempo de envelhecimento e quanto mais próximo da temperatura de transição vítrea, mais intenso será o pico. Por outro lado, o PLLA inicialmente amorfo apresenta um amplo pico de cristalização na faixa de 100-160 °C, seguido por fusão a 182 °C. As entalpias de fusão e cristalização são iguais e de 38 J/g.

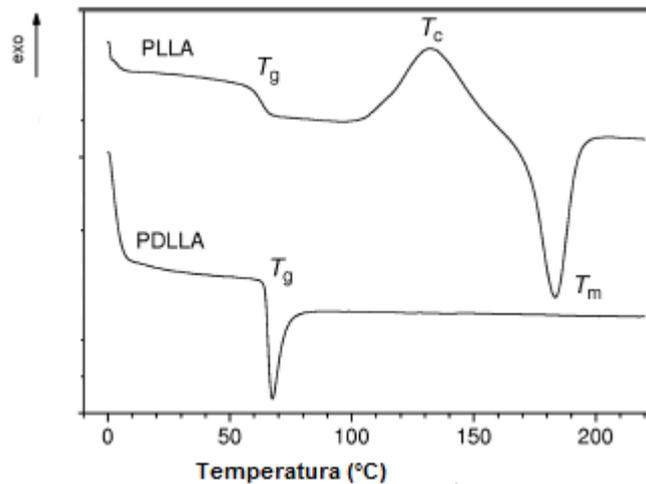


Figura 5.13 Curva DSC para o PLLA e o PDLLA amorfos. Adaptado de [8]

De acordo com Karamanlioglu e Robson [46] o PLA de Grade 2003D produzido pela NatureWorks LLC, contém 4% de isômero D-ácido láctico, teor este informado pelo fornecedor.

O corpo humano produz ácido láctico na forma de L-enantiômero, além disso, o interesse desse polímero em aplicações biomédicas conduzem a produção concentrada de polímeros de L-lactídeo (PLLA) ou D,L-lactídeo (PDLLA). A partir da curva DSC apresentado na Figura 5.13 e das informações coletadas, há indícios de que o PLA utilizado nesse trabalho é uma mistura ou copolímero de PLLA e PDLLA, sendo assim, seu comportamento térmico terá características de ambos os polímeros, como podemos notar através da Figura 5.11, que representa o termograma do PLA puro utilizado no trabalho. O pico acima da  $T_g$ , a cristalização a frio a 111 °C e o pico de fusão aparecem para essa amostra PLA.

O grau de cristalinidade das amostras pode ser calculado como demonstrado na Equação 5.2.

$$X_c (\%) = 100 * \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^\infty} \quad (5.2)$$

onde,  $X_c$  é o grau de cristalinidade da amostra,  $\Delta H_f$  e  $\Delta H_c$  são as entalpias de fusão e de cristalização medidas no primeiro ciclo de aquecimento e  $\Delta H_f^\infty$  é a entalpia de fusão para um monocristal de PLA (97 J/g), valor esse obtido através de literaturas [1,15].

A Tabela 5.6 apresenta os valores de  $\Delta H_f$  e  $\Delta H_c$  utilizados nos cálculos da porcentagem de cristalinidade. Conclui-se que ambas as amostras são amorfas, e que o PLA apenas cristaliza durante um aquecimento posterior.

Tabela 5.6 - Entalpias de fusão e cristalização medidas no primeiro ciclo de aquecimento para as amostras de PLA e PLA-g-MA

	$\Delta H_f$ (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)
<b>PLA puro</b>	21,67	21,14
<b>PLA-g-MA</b>	36,35	35,13

Outra característica da curva DSC do PLA, já comentada anteriormente, é a tendência de formação de dois picos de fusão, sendo esses mais evidentes para a amostra de PLA-g-MA. As explicações encontradas para esse comportamento são baseadas na diferença entre os cristais presentes na amostra.

O estudo de Gregorova [47], apresenta o mesmo comportamento para um PLA sintetizado com 80% de L-ácido láctico. O material apresenta dois picos de fusão, o que é atribuído pela autora aos diferentes tipos de cristais, um deles formado durante o aquecimento da amostra no DSC.

Gorrasi e Pantani [48] estudaram o processo de hidrólise de diferentes grades comerciais de PLA e utilizaram como uma das ferramentas de análise a técnica de DSC. A partir do trabalho desenvolvido por eles, concluiu-se que as amostras de PLA amorfo desenvolveram alguma cristalinidade quando imersos em água, fato atribuído pelo autor ao aumento da mobilidade das cadeias devido ao efeito plastificante da água e a presença de moléculas menores com cristalização mais rápidas, resultantes do processo de hidrólise. O grau de imperfeição dos cristais aumenta com tempo de hidrólise, o que poderia ocasionar a formação de dois picos próximos de fusão.

Segundo Saeidlou e colaboradores [49], a estrutura cristalina mais comum do PLA, a forma  $\alpha$ , ocorre em condições de cristalização convencionais de fusão e solução. A forma  $\alpha'$  foi reportada como sendo similar a estrutura  $\alpha$ , mas com um empacotamento de cadeias menos ordenado. A cristalização entre 100 e 120 °C dá origem à coexistência de ambas as estruturas cristalinas, explicando os dois picos de fusão para o PLA.

O processo de modificação do PLA com anidrido maleico por extrusão reativa, como já mencionado anteriormente, causa elevada degradação do polímero, o que pode gerar cristais mais imperfeitos, explicando os dois picos de fusão mais evidentes para a amostra de PLA-g-MA, indicando que a imperfeição dos cristais aumentou em relação ao PLA sem modificação.

Para melhor avaliação das temperaturas de transição vítrea, as Tg's das composições foram medidas pelo pico de  $\tan \delta$ , obtidas nos ensaios de DMTA (Figura 5.14). A mesma tendência de abaixamento da Tg na amostra de PLA-g-MA é observada com essa técnica (redução de aproximadamente 4,3 °C).

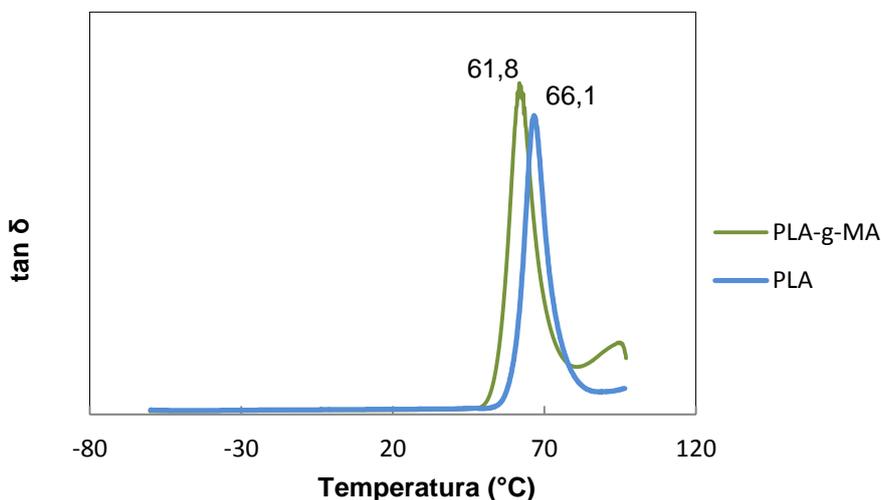


Figura 5.14 Curvas de DMTA apresentando os  $\tan \delta$  do PLA e do PLA-g-MA

As amostras modificadas também apresentaram diferença na coloração. O PLA modificado com anidrido maleico na presença de DCP apresentou coloração mais forte (alaranjada) do que a amostra finalizada na ausência do mesmo (levemente amarelada), como se pode observar na Figura 5.15.

Alguns autores atribuem essa coloração à reação paralela homopolimerização do anidrido maleico, que pode ser mais intensa com o aumento do teor de peróxido [45,50].

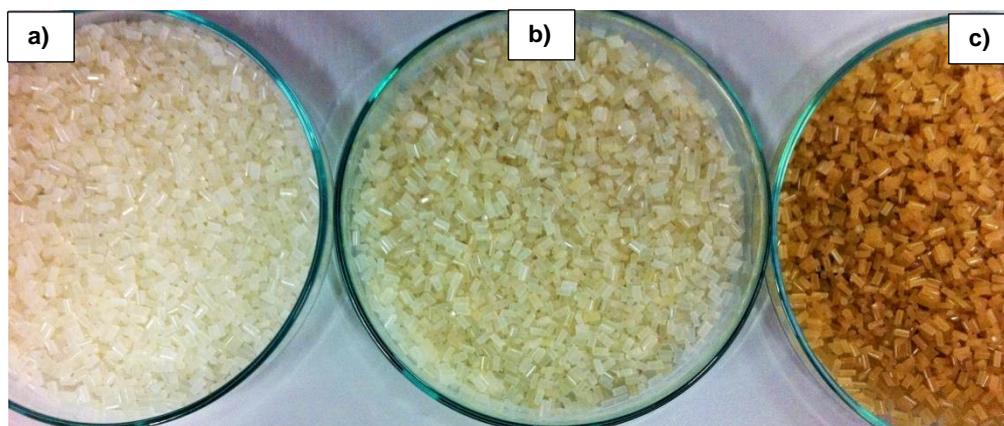


Figura 5.15 Amostra de PLA puro processado (a), PLA-g-MA modificado na ausência (b) e na presença (c) de DCP

### 5.3 Análise da blenda PLA/PBAT

Ensaio de reometria capilar foram realizados para compreensão do efeito das razões de viscosidade ( $\eta_r$ ) dos polímeros constituintes das blendas, durante o processamento, na dispersão das fases do PBAT na matriz de PLA ou PLA-g-MA. Para tal, os ensaios foram realizados por reometria capilar, em uma faixa de taxa de cisalhamento que simula os processos de extrusão e injeção.

De acordo com a correlação de Wu [51] o diâmetro da fase dispersa deve ser mínimo quando a razão de viscosidade é igual ou próxima da unidade ( $\eta_r = 1$ ). A Equação 5.3 apresenta essa relação entre as viscosidades da fase dispersa e da matriz.

$$\eta_r = \eta_d / \eta_m \quad (5.3)$$

Onde,  $\eta_d$  é a viscosidade da fase dispersa e  $\eta_m$  é a viscosidade da matriz.

A Figura 5.16 apresenta as curvas de viscosidade dos polímeros utilizados nas composições das blendas em uma ampla faixa de taxa de cisalhamento. Pode-se observar através desta Figura, que quanto maior a taxa de cisalhamento imposto menor é a diferença entre as viscosidades do PLA e do PBAT puros, e conseqüentemente, a razão de viscosidade ( $\eta_r$ ) entre eles é mais próximo da unidade.

A modificação do PLA na presença de peróxido (PLA-g-MA) ocasionou em drástica diminuição na viscosidade do polímero, como também pode ser observado. A razão de viscosidade entre o PLA-g-MA (matriz em uma das blendas) e o PBAT é bem diferente de um. Sendo assim, a blenda PLA-g-MA/PBAT possui a razão de viscosidade mais distante de um (1) quando comparada com a razão de viscosidade da blenda não compatibilizada. Não podemos fazer afirmações sobre a blenda *in situ*, pois durante a extrusão a razão de viscosidades se altera devido à presença de MA e DCP, que são consumidos com o passar do tempo.

Portanto, em termos de razão de viscosidade, a blenda não compatibilizada favoreceria uma maior dispersão de fases quando comparada à blenda PLA-g-MA/PBAT.

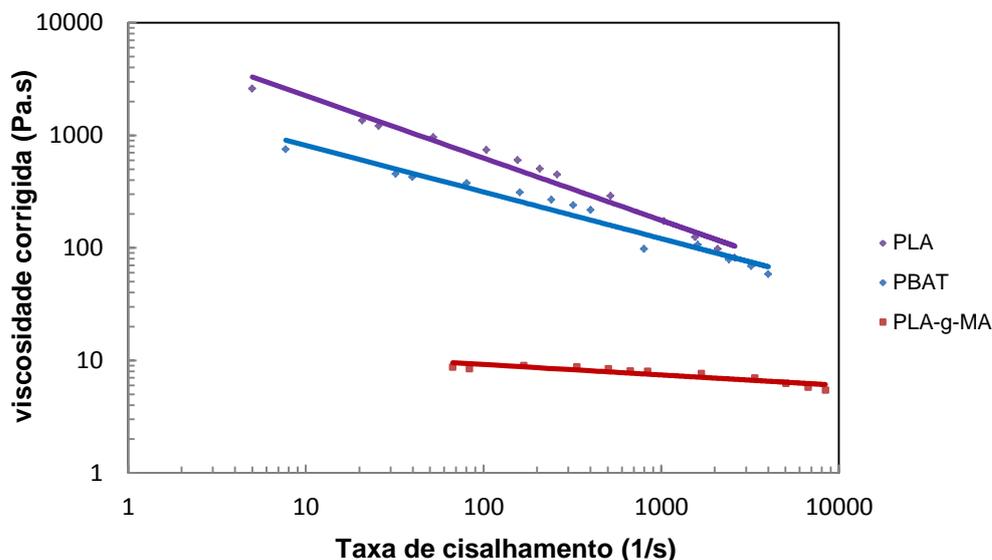


Figura 5.16 Gráfico da viscosidade *versus* a taxa de cisalhamento para o PLA e o PBAT (puros e processados) e para o PLA-g-MA (processando na presença de peróxido)

Para análise do tamanho e dispersão da fase dispersa utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas micrografias com pequenos aumentos é difícil diferenciar os tipos de morfologias das diferentes blendas, como pode ser visto na Figura 5.17. Entretanto, quando o aumento é alterado de 5.000 para 20.000 x, é possível discutir algumas diferenças entre as micrografias.

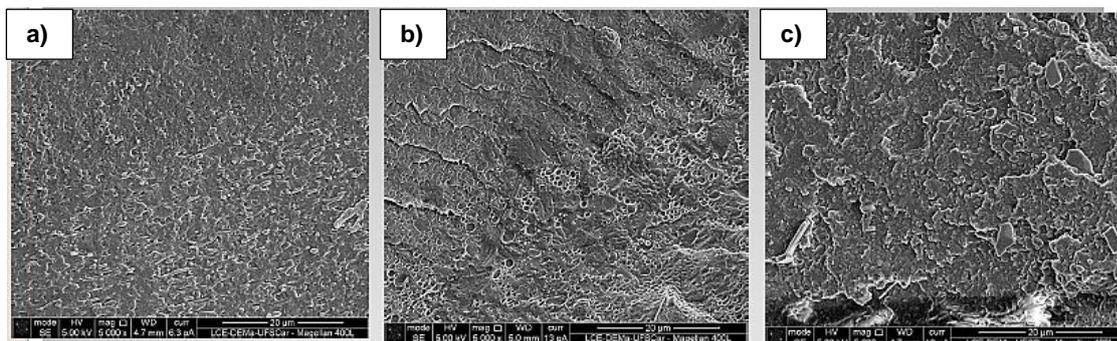


Figura 5.17 MEV das superfícies de fratura com magnificação de 5.000 x para a blenda não compatibilizada (a), blenda *in situ* (b) e blenda PLA-g-MA/PBAT (c)

A partir da Figura 5.18 as diferenças nas morfologias das blendas são notadas. A blenda não compatibilizada (Figura 5.18a) apresenta buracos,

parecido com vazios ou bolhas. A blenda *in situ* (Figura 5.18b) apresentou, aparentemente, morfologia em gotas, destacando-se que a gota parece não estar tão bem aderida à matriz, como podemos observar com mais detalhe na Figura 5.19.b.

A partir das micrografias da blenda PLA-g-MA/PBAT (Figura 5.18c e Figura 5.19c) não se pode afirmar se a fase dispersa está na forma de gotas, já que não conseguimos distinguir matriz e fase dispersa. Quando a magnificação é de 50.000 x (Figura 5.19c) pode-se perceber uma maior adesão entre as fases, indicando que a compatibilização foi mais efetiva para essa composição, mesmo a matriz dessa blenda sendo o PLA-g-MA, que apresentou grande redução em sua viscosidade, acarretando em uma razão de viscosidade muito maior do que a unidade, o que desfavoreceria a formação de uma morfologia mais dispersa.

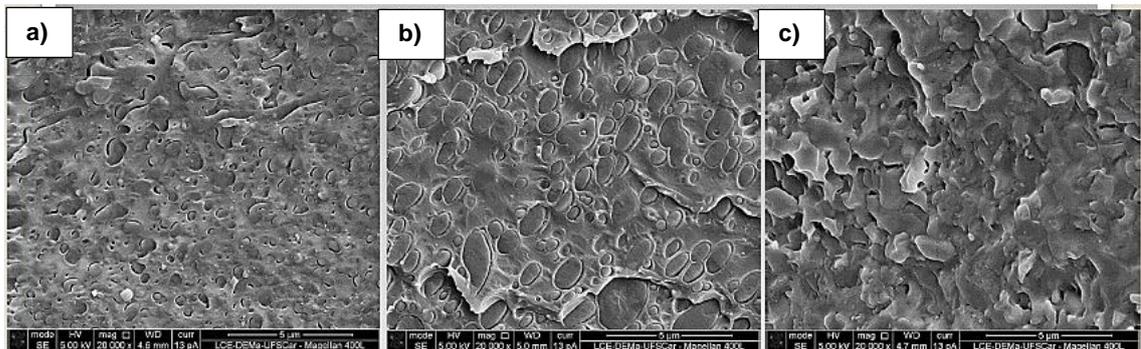


Figura 5.18 MEV das superfícies de fratura com magnificação de 20.000 x para a blenda não compatibilizada (a), blenda *in situ* (b) e blenda PLA-g-MA/PBAT (c)

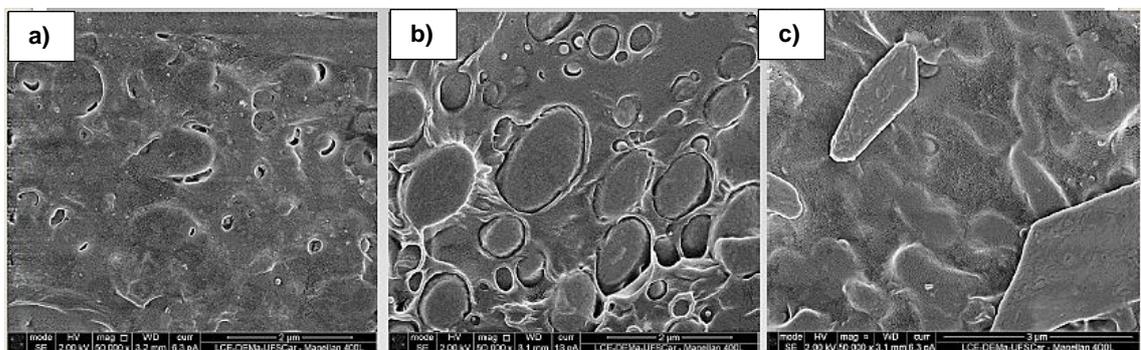


Figura 5.19 MEV das superfícies de fratura com magnificação de 50.000 x para a blenda não compatibilizada (a), blenda *in situ* (b) e blenda PLA-g-MA/PBAT (c)

A avaliação das propriedades térmicas das blendas foi conduzida com o objetivo de tentar compreender melhor o nível de mistura das blendas, através das suas transições térmicas. Sendo assim, ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizados. A Tabela 5.7 apresenta um resumo das principais características desses materiais.

É importante lembrar que a blenda não compatibilizada e a blenda *in situ* possuem como matriz o PLA puro. Já a blenda PLA-g-MA/PBAT possui como matriz o PLA-g-MA, ou seja, o PLA que foi previamente modificado com anidrido maleico (MA) na presença de peróxido (DCP).

Tabela 5.7 - Temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão e as entalpias de fusão e de cristalização das composições para o 2º ciclo de aquecimento

	Tg* (°C)	Tc (°C)	$\Delta H_c^{**}$ (J/g)	Tm,1 (°C)	Tm,2 (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)
<b>PLA puro</b>	60,7	111,3	26,29	150,4	156,3	29,79
<b>PBAT puro</b>	-31,5	69,8	-	122,1	-	12,78
<b>PLA-g-MA</b>	56,3	113,7	36,20	147,4	155,7	36,29
<b>Blenda não compatibilizada</b>	60,3	117,0	16,53	150,6	-	19,61
<b>Blenda in situ</b>	58,6	108,9	21,16	147,0	155,5	22,70
<b>Blenda PLA-g-MA/PBAT</b>	57,3	107,7	23,33	147,2	155,7	22,98

Tg\*: as temperaturas de transição mostradas para as blendas são referentes à Tg do PLA

$\Delta H_c^{**}$ : Variação da entalpia de cristalização à frio durante o ciclo do 2º aquecimento

A curva de DSC do aquecimento do PBAT puro é mostrada na Figura 5.20. A partir do termograma nota-se que esse polímero apresenta amplo pico de fusão, com temperatura máxima de fusão em 122,1 °C. Na faixa de temperatura em que ocorre a fusão dos cristais de PBAT, o PLA cristaliza, pois apresenta a cristalização a frio. A Figura 5.21 apresenta a cristalização do PBAT durante o resfriamento.

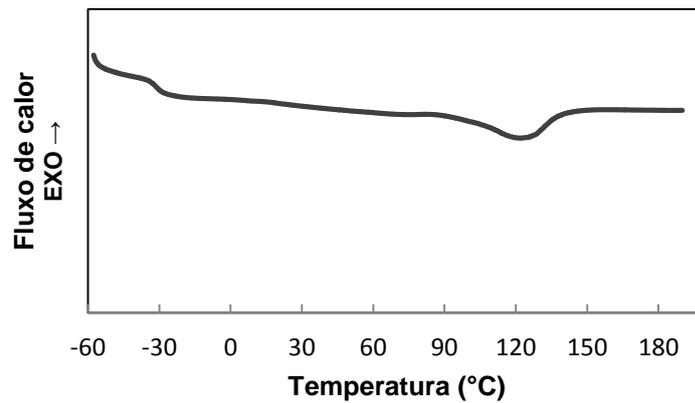


Figura 5.20 Curva DSC (2º ciclo de aquecimento) para a amostra de PBAT puro

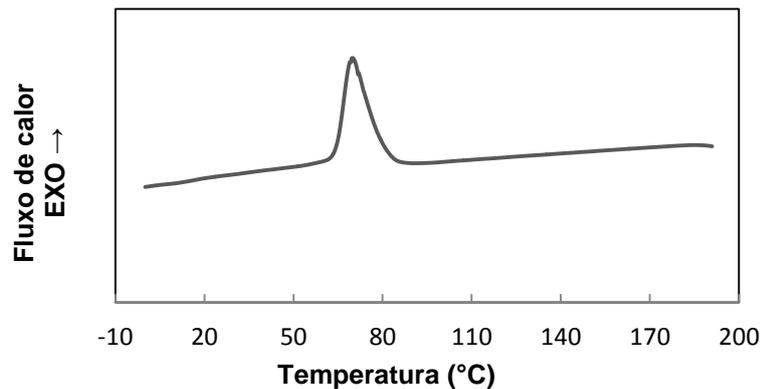


Figura 5.21 Curva DSC (ciclo de resfriamento) para a amostra de PBAT puro

Quando os dois polímeros são processados juntos para a formação das blendas o pico de fusão do PBAT desaparece, dando lugar apenas a um pico exotérmico de cristalização, que pode ser notado na Figura 5.22. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PBAT puro, que antes era perceptível e de  $-31,5\text{ °C}$ , passa a ser de difícil visualização no termograma das blendas (Figura 5.22), devido à baixa percentagem do PBAT na mistura (30%).

Outra característica entre as blendas é que a blenda não compatibilizada não apresentou a nítida separação entre os picos de fusão do PLA, diferente da blenda *in situ* e da blenda PLA-g-MA/PBAT. Como já mencionado anteriormente, a presença de dois picos de fusão indicam diferentes tipos de cristais na amostra. Os picos ficam evidentes quando o anidrido maleico e o peróxido estão presentes no processamento das blendas.

Em relação aos deslocamentos das Tg's é difícil fazer afirmações, já que os deslocamentos são pequenos.

As entalpias de fusão das blendas possuem valores semelhantes, indicando que o grau de cristalinidade dos mesmos são próximos, quando as proporções relativas são consideradas.

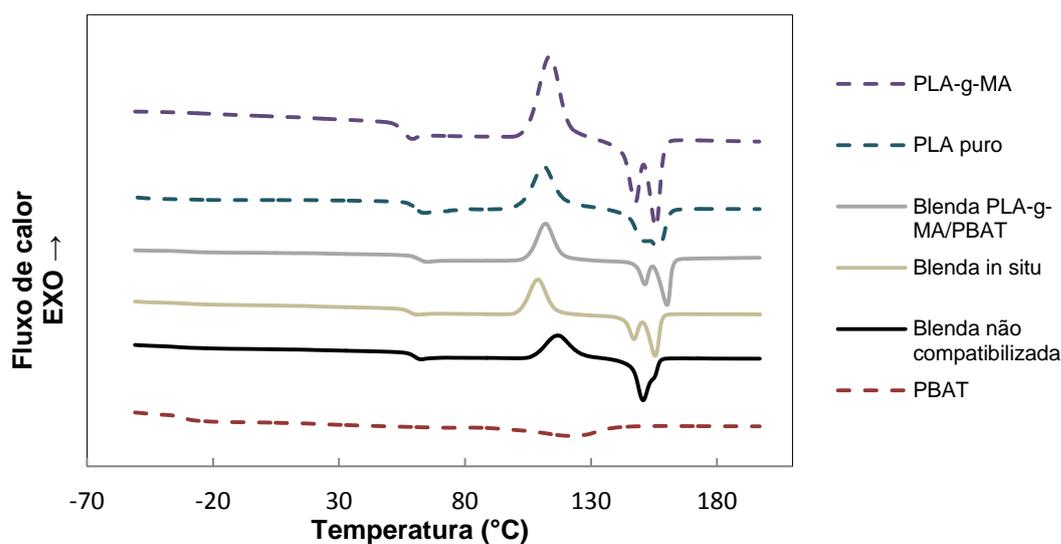


Figura 5.22 Curva DSC (2º ciclo de aquecimento) para todas as composições

As curvas de DSC do resfriamento de todas as composições estão mostradas na Figura 5.23 e a Tabela 5.8 fornece os valores de Tc no pico de cristalização, também durante o resfriamento. O PLA e o PLA-g-MA não cristalizam durante o resfriamento, como pode ser observado.

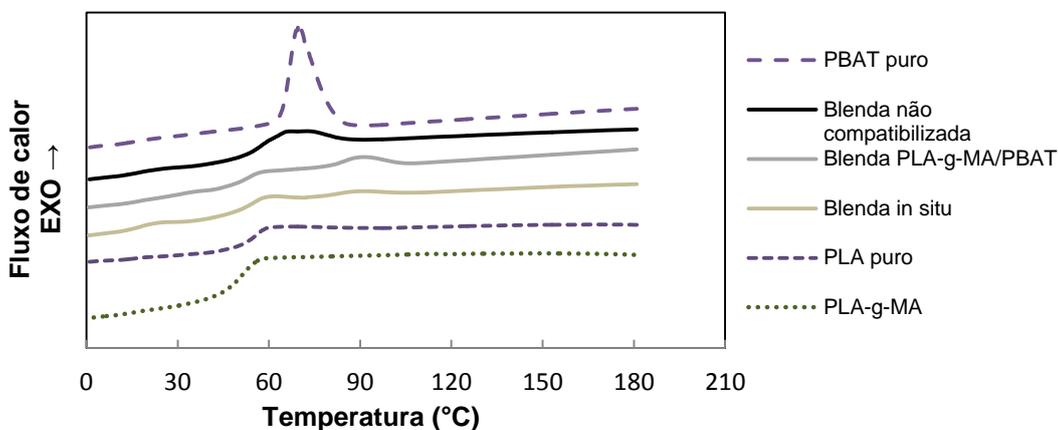


Figura 5.23 Curva DSC (ciclo de resfriamento) para as blendas de PLA e PBAT e para os componentes puros

O pico de cristalização da blenda não compatibilizada se sobrepôs ao comportamento de transição vítrea para essa composição, e por isso, um erro de medida na  $T_c$  pode estar presente, afetando o valor da sua entalpia. As blendas *in situ* e PLA-g-MA/PBAT tiveram uma considerável redução do grau de super-resfriamento (de 18,5 e 20,6 °C, respectivamente), indicando um efeito nucleante do PLA modificado ou dos produtos da degradação, formados durante a extrusão reativa, no PBAT, além de redução da entalpia de cristalização.

Tabela 5.8 – Temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e variação de entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) para os polímeros e as blendas durante o ciclo de resfriamento no DSC

	$T_c^*$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
<b>PLA</b>	-	-
<b>PBAT</b>	69,8	17,95
<b>PLA-g-MA</b>	-	-
<b>Blenda não compatibilizada</b>	65,8	7,22
<b>Blenda in situ</b>	88,3	0,60
<b>Blenda PLA-g-MA/PBAT</b>	90,4	2,85

$T_c^*$ : O PLA e o PLA-g-MA não se cristalizam durante o resfriamento, por isso não é mostrado suas  $T_c$ 's nessa tabela

As temperaturas de transição vítrea dos polímeros e das blendas poliméricas também foram medidas por  $\tan \delta$ , obtidas nos ensaios de DMTA. A Figura 5.24 apresenta os picos de  $\tan \delta$  para os polímeros utilizados nas blendas. Para melhor visualização, as curvas das blendas foram divididas em duas, separando, dessa maneira, as Tg's referentes ao PBAT e ao PLA (Figura 5.25 e Figura 5.26, respectivamente). Um resumo dos valores dessas Tg's está na Tabela 5.9.

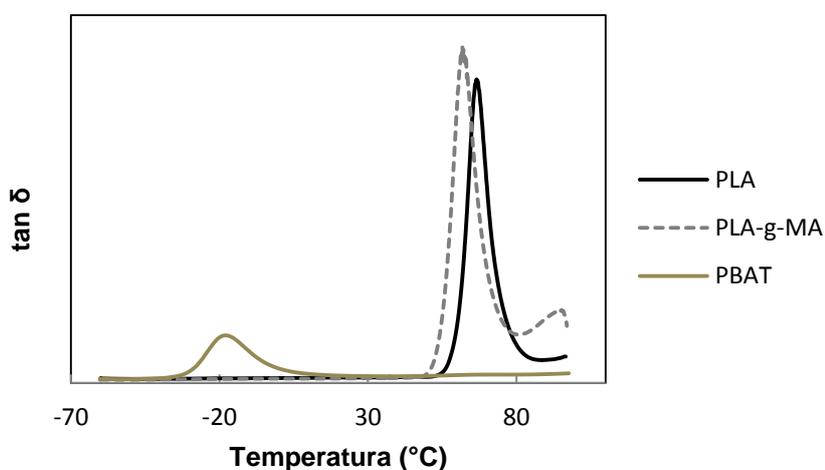


Figura 5.24 Curvas de DMTA apresentando as  $\tan \delta$  do PLA, do PLA-g-MA e do PBAT

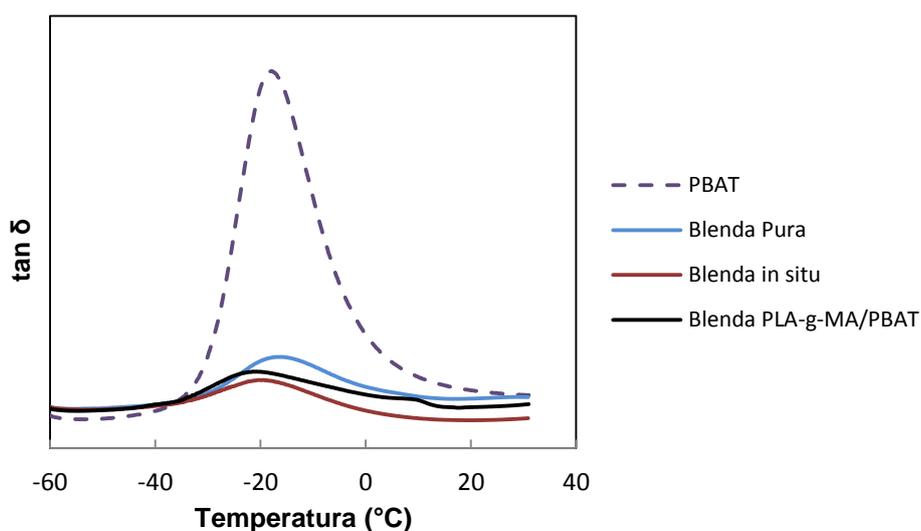


Figura 5.25 Curvas de DMTA apresentando as  $\tan \delta$  do PBAT: puro e nas blendas

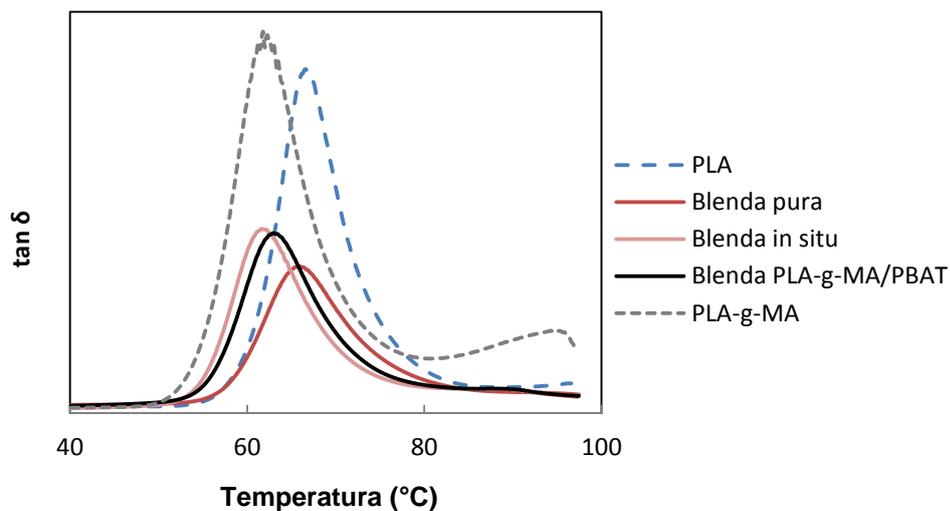


Figura 5.26 Curvas de DMTA apresentando os  $\tan \delta$  do PLA: puro, modificado e nas blendas

Tabela 5.9 – Temperaturas de transição vítrea por  $\tan \delta$  para os polímeros e as blendas

	PLA	PLA-g-MA	PBAT	Blenda não compatibilizada	Blenda <i>in situ</i>	PLA-g-MA/PBAT
Tg <sub>1</sub> PLA (°C)	66,13	61,80		65,68	60,88	62,67
Tg <sub>2</sub> PBAT (°C)			-16,93	-17,68	-17,45	-23,11

O comportamento térmico das blendas, medido pela técnica de DMTA, é de difícil interpretação, já que muitos fatores estão envolvidos nos deslocamentos das Tg's. A teoria prevê a diminuição da Tg referente ao PLA e o aumento da Tg referente ao PBAT quando há compatibilização da blenda, e assim, miscibilidade parcial do sistema, como esquematizado através da Figura 5.27. Entretanto, o uso dessa teoria não foi possível para as formulações aqui estudadas, pois níveis diferentes de degradação das blendas são encontrados, influenciando no comportamento da Tg dos materiais, não apenas o nível de miscibilidade.



Figura 5.27 Esquema dos deslocamentos das Tg's referentes ao PLA utilizado como matriz nas blendas e do PBAT

Observações das Tg's referentes ao PLA apontam que apenas a blenda *in situ* teve deslocamento considerável na Tg (redução de aproximadamente 5 °C). No que diz respeito às Tg's referentes ao PBAT, apenas a blenda PLA-g-MA/PBAT apresentou deslocamento considerável (diminuição de 6 °C). Durante o processo de extrusão reativa, várias reações ocorrem paralelamente à reação de enxertia de anidrido maleico em PLA, entre as quais estão a degradação do PLA, com a formação de PLA de menores massas molares, oligômeros de anidrido maleico, formação de lactídeos, entre outros. A redução da Tg do PBAT pode ser decorrente de produtos de baixa massa molar que podem aumentar a mobilidade das cadeias do mesmo, reduzindo assim a sua Tg.

Apesar do aumento da polaridade do sistema, com a introdução de grupos de anidrido maleico nas cadeias de PLA, a redução da massa molar foi preponderante, como pode ser constatado através dos dados da Tabela 5.10 e das curvas obtidas por GPC visto na Figura 5.28.

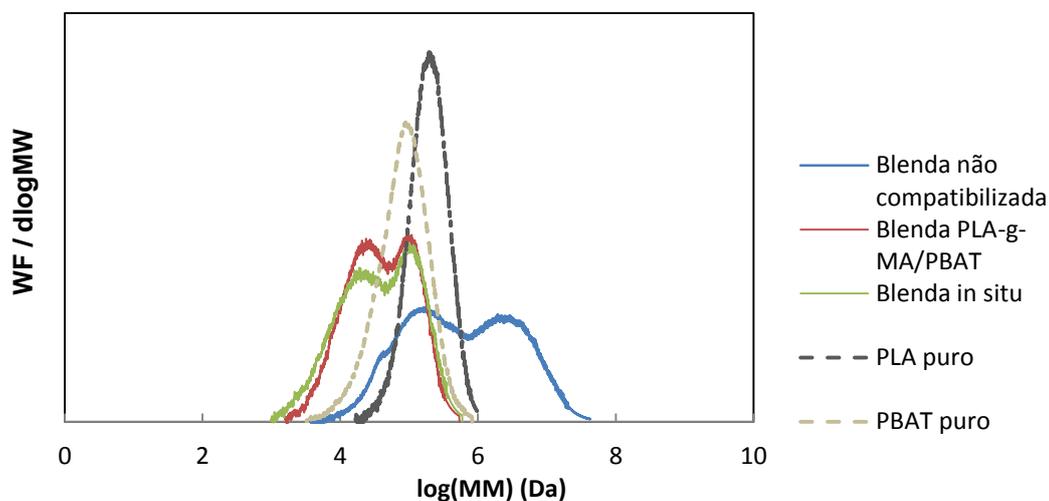


Figura 5.28 Curvas de massa molar para todas as blendas e polímeros puros obtidas através da técnica de GPC

Tabela 5.10 – Dados de massa molar das blendas e dos polímeros puros e modificados

	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	Polidispersividade
<b>PLA puro</b>	149.854	227.707	1,52
<b>PLA processado</b>	130.866	238.013	1,82
<b>PLA-g-MA c/ DCP</b>	81.660	129.626	1,59
<b>PBAT puro</b>	52.543	110.742	2,10
<b>PBAT processado</b>	50.643	122.127	2,41
<b>Blenda não compatibilizada</b>	135.879	2.221.315	16,35
<b>Blenda PLA-g-MA/PBAT</b>	20.721	67.260	3,24
<b>Blenda <i>in situ</i></b>	15.671	70.968	4,53

\*Os valores de Mn e Mw obtidos para as blendas foram calculados pelo programa do GPC que utiliza modelo de homopolímero

A blenda não compatibilizada apresentou massa molar muito maior do que as outras duas blends (valor de  $M_n$  6,5x maior em relação à blenda PLA-g-MA/PBAT e de 8,7x maior em relação a blenda *in situ*). Provavelmente, o aumento tão pronunciado no tamanho das cadeias foi devido às prováveis reações de esterificação entre o PLA e o PBAT. O processo de modificação química a fim de compatibilizar a blenda PLA/PBAT acarretou em profunda degradação nos polímeros, já que a presença de ácido (anidrido maleico quando hidrolisado) e peróxido intensificam as quebras de cadeia do PLA, catalisando os processos degradativos. O PBAT quando processado puro na extrusora não apresenta degradação considerável e é estável para as condições utilizadas durante o processamento.

As propriedades reológicas desses materiais são notadamente influenciadas pela massa molar e pela distribuição de suas massas molares, como pode ser visto na Figura 5.29.

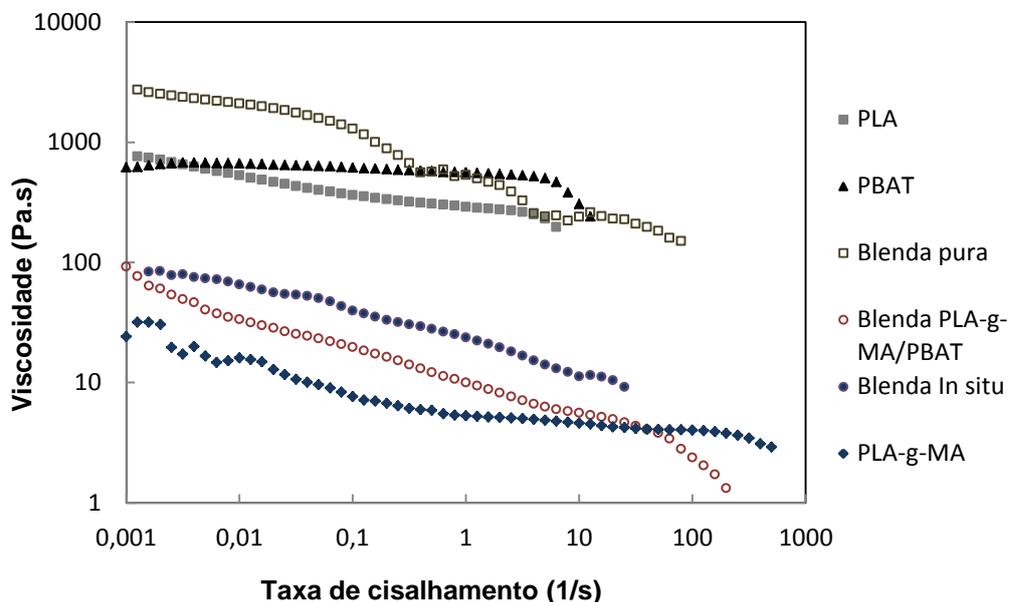


Figura 5.29 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as blends e os polímeros

Avaliando-se as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento podemos notar diversos comportamentos reológicos. O PBAT apresenta um platô Newtoniano amplo e bem definido, enquanto que o PLA apresenta um comportamento pseudoplástico, mesmo a baixas taxas de cisalhamento. A modificação do PLA acarretou em elevada redução na viscosidade desse polímero, como podemos notar através da curva de PLA-g-MA.

A blenda não compatibilizada apresentou valores muito superiores de viscosidade (maior  $\eta_0$ ), o que pode ser explicado pela sua elevada massa molar. Além disso, essa blenda apresenta dois platôs, que podem estar relacionados à larga distribuição de massa molar dessa blenda (índice de polidispersividade = 16), indicando faixas de massas molares diferentes que podem desenroscar em tempos diferentes. As blendas PLA-g-MA/PBAT e *in situ* apresentaram viscosidades reduzidas, resultado da elevada degradação dessas blendas e, conseqüentemente, suas baixas massas molares. Entretanto, a blenda PLA-g-MA/PBAT apresentou valores de viscosidade intermediários a seus componentes individuais (PLA-g-MA e PBAT).

Ensaio reológico em regime oscilatório também foram realizados para medir as propriedades viscoelásticas lineares dos polímeros e das blendas. Os gráficos do módulo de armazenamento ( $G'$ ) em função da frequência ( $\omega$ ) para os polímeros e para as blendas estão representados na Figura 5.30 e Figura 5.31, respectivamente. Para melhor visualização de todos os materiais juntos, a Figura 5.32 apresenta o gráfico com todas as composições. Cabe ressaltar que não foram observados pontos de cruzamento entre  $G'$  e  $G''$  para as taxas de cisalhamento estudadas

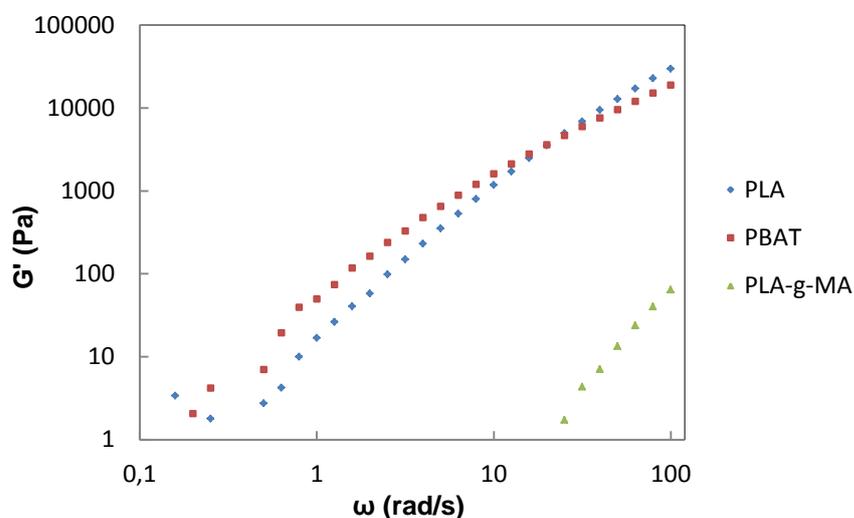


Figura 5.30 Curvas de  $G'$  (módulo de armazenamento) em função da  $\omega$  (frequência) para os polímeros

Em frequências menores do que 10 rad/s o módulo de armazenamento ( $G'$ ) do PBAT é maior do que o do PLA. Acima dessa frequência a situação se inverte, e o PLA passa a ter maior módulo de armazenamento. O comportamento do PLA-g-MA é bem diferente dos outros dois polímeros, possuindo mais baixo  $G'$ , na qual se manifesta somente em frequências maiores do que 10 rad/s. O módulo de armazenamento está associado à contribuição elástica ou ao armazenamento de energia em cada ciclo de deformação e é sensível a alterações na massa molar, à distribuição de massa molar e às ramificações dos polímeros. A amostra de PLA-g-MA, como já foi discutido anteriormente, possui massa molar muito menor do que o PLA e o PBAT, o que explica seu comportamento, já que moléculas menores tendem a possuir menor emaranhamento das suas cadeias poliméricas e conseqüentemente, menor números de enrosco, que afetam a contribuição elástica no fundido.

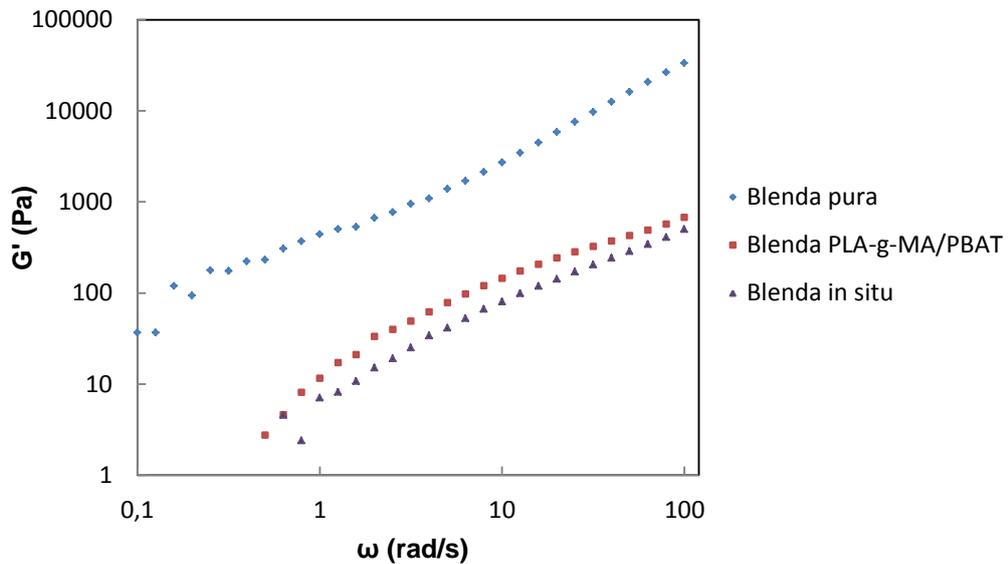


Figura 5.31 Curvas de  $G'$  (módulo de armazenamento) em função da  $\omega$  (frequência) para as blendas

Em relação ao comportamento reológico das blendas nota-se que há diferenças entre elas. O comportamento sob fluxo de blendas poliméricas é mais complexo do que o comportamento de homopolímeros, e por isso, fatores adicionais às condições de processamento devem ser levados em consideração, como a miscibilidade e adesão interfacial entre os componentes. A blenda não compatibilizada possui valor de  $G'$  bem mais elevado do que as outras duas blendas, o que pode ser explicado pela sua elevada massa molar. As blendas *in situ* e PLA-g-MA/PBAT possuem módulos de armazenamento muito menores, e esses valores são explicados por suas massas molares muito baixas. Apesar do PLA-g-MA possuir valores muito reduzidos de  $G'$ , a blenda PLA-g-MA/PBAT apresentou valores de  $G'$  superiores a sua matriz indicando que a compatibilização foi efetiva para essa composição. Quando há interação química entre os componentes da blenda, seu  $G'$  tende a aumentar aproximadamente em 10 vezes o  $G'$  do componente puro [52].

A partir da Figura 5.32 podemos observar que apenas a blenda não compatibilizada possui valores de  $G'$  superiores aos dos seus componentes (PLA e PBAT). A blenda PLA-g-MA/PBAT possui  $G'$  com valores intermediários

aos de seus componentes (PLA-g-MA e PBAT) e no caso da blenda *in situ*, a avaliação do  $G'$  em relação aos componentes individuais é dificultada visto que, por ter um sistema complexo de obtenção durante o processamento, seus componentes iniciais se modificam com o decorrer do tempo na extrusora.

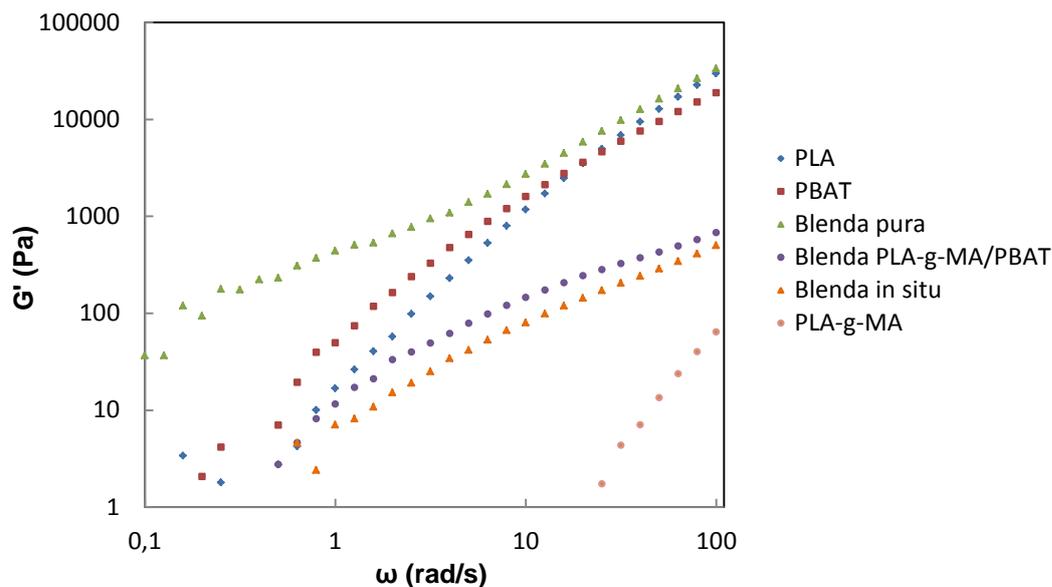


Figura 5.32 Curvas de  $G'$  (módulo de armazenamento) em função da  $\omega$  (frequência) para os polímeros e para as blendas

### Propriedades mecânicas

A Tabela 5.11 apresenta os valores de módulo de elasticidade e resistência à tração para os polímeros puros e para as blendas. A modificação do PLA com anidrido maleico (na presença de DCP) reduziu o módulo desse polímero (que passou de 3,22 para 3,09 GPa), provavelmente devido a elevada degradação do PLA quando processado na presença de anidrido maleico e peróxido, o que reduziu pronunciadamente a massa molar dessa composição (PLA-g-MA). A tensão de escoamento também teve seu valor reduzido.

A regra de aditividade pode ser utilizada para compreensão dos resultados das blendas. Sua fórmula geral está descrita a partir da Equação 5.3.

$$P_b = P_m \cdot \phi_m + P_d \cdot \phi_d \quad (5.3)$$

Onde,  $P_b$  representa a propriedade da blenda,  $P_m$  e  $P_d$  a propriedade da matriz e da fase dispersa, respectivamente, e  $\phi_m$  e  $\phi_d$ , as frações mássicas das fases matriz e dispersa.

Tabela 5.11 – Módulo de elasticidade (E), tensão de escoamento ( $\sigma_e$ ) e deformação (%) das blendas e dos polímeros puros.  $E^*$  e  $\sigma_e^*$  são os valores calculados através da regra da aditividade

	<b>E</b> <b>(GPa)</b>		<b>E*</b> <b>(GPa)</b>		<b><math>\sigma_e</math></b> <b>(MPa)</b>		<b><math>\sigma_e^*</math></b> <b>(MPa)</b>	<b>Deformação (%)</b>	
PLA	<b>3,22</b>	± 0,02	-		<b>64,79</b>	± 0,33	-	3,9	± 0,6
PLA-g-MA	<b>3,09</b>	± 0,08	-		<b>51,67</b>	± 1,64	-	1,8	± 0,06
PBAT	<b>0,07</b>	± 0,001	-		<b>9,60</b>	± 0,08	-	> 60	-
Blenda não compatibilizada	<b>2,02</b>	± 0,03	2,28		<b>40,96</b>	± 0,82	48,23	10,6	± 1,2
Blenda <i>in situ</i>	<b>2,12</b>	± 0,02	2,28		<b>42,45</b>	± 0,55	48,23	15,6	± 8,1
PLA-g-MA/PBAT	<b>2,18</b>	± 0,04	2,18		<b>44,22</b>	± 0,97	39,05	5,0	± 0,6

As blendas não compatibilizadas e *in situ* apresentaram valores de E e  $\sigma_e$  inferiores aos valores da regra de aditividade. A blenda PLA-g-MA/PBAT apresentou um comportamento sinérgico em relação aos valores de tensão de escoamento e o módulo seguiu o valor calculado através da regra de aditividade. Podemos notar, portanto, que a compatibilização da blenda PLA-g-MA/PBAT foi efetiva, e apesar da severa degradação da matriz (PLA-g-MA) e da baixa massa molar final da blenda, apresentando valores de E e  $\sigma_e$  superiores àqueles que seriam esperados pela regra simples de mistura dos componentes individuais.

Duas reações prováveis entre o PLA-g-MA e o PBAT são mostradas na Figura 5.33. A eficiente compatibilização da blenda PLA-g-MA/PBAT provavelmente ocorre devido a essas reações, além das reações de esterificação entre o PLA-g-MA e o PBAT, que acontecem nos finais de cadeia desses polímeros, já que ambos possuem finais OH alcóolicos e ácidos (OH e COOH, respectivamente), acarretando em propriedades mecânicas sinérgicas para essa blenda. Além destas reações, a geração de um maior número de grupos ácidos, devido à degradação do PLA, durante o processamento reativo, eleva a concentração de grupos reativos, que podem levar às reações de esterificação e transesterificações entre os polímeros.

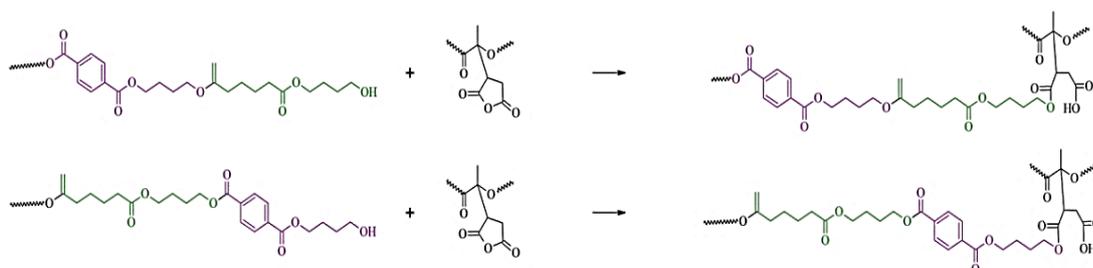


Figura 5.33 Possíveis reações entre o PLA-g-MA com o PBAT

A porcentagem de deformação das blendas, por apresentarem comportamento atípico de deformação na região do pescoço, como ilustrado na Figura 5.34, foi medida após a segunda queda de tensão para cada curva, também ilustrado na Figura 5.35.



Figura 5.34 Corpo de prova da blenda *in situ*, ilustrando o comportamento de todas as blendas estudadas. A região do pescoço deforma de maneira não uniforme, apresentando um aspecto de desfibrilação

O PLA puro e o PLA-g-MA não apresentaram esse comportamento, e por isso a medida da porcentagem de deformação é o valor de deformação na ruptura dos corpos de prova. Devido à restrição do equipamento utilizado nos ensaios de tração, a porcentagem de deformação máxima medida é de 60%. Devido a isso, o PBAT apresentou deformação superior a 60% para todos os corpos de prova.

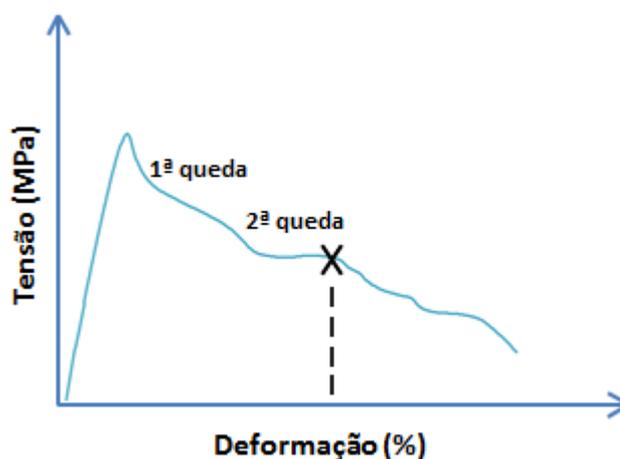


Figura 5.35 Esquema ilustrativo de medida da % de deformação para as blendas

A Tabela 5.12 apresenta os valores de resistência ao impacto para os polímeros puros e para as blendas. A modificação química do PLA com anidrido maleico e peróxido reduziu em 47% o valor da resistência ao impacto desse polímero. Um valor de redução de massa molar semelhante (45% para o Mn) para essa mesma composição também foi observado, o que pode ter ocasionado a diminuição da resistência ao impacto para essa composição (PLA-g-MA). O PBAT devido a sua elevada tenacidade e, conseqüentemente, elevada ductilidade, não fraturou (Nb) no teste de impacto.

A blenda não compatibilizada apresentou valor de resistência ao impacto mais de 2 vezes superior ao valor da resistência da blenda *in situ* e da blenda PLA-g-MA/PBAT. Esse resultado pode ser explicado devido à elevada massa molar da blenda não compatibilizada, comparada com as outras blendas, que apresentaram elevada degradação e diminuição de massa molar. Portanto, apesar da não compatibilização desta blenda a utilização de 30% de PBAT na formulação foi suficiente para tenacificação do PLA.

Tabela 5.12 Valores de resistência ao impacto (RI) para todas as composições

	RI (J/m)	
PLA	<b>29,76</b>	± 1,86
PLA-g-MA	<b>15,75</b>	± 3,92
PBAT	<b>Nb</b>	-
PLA/PBAT	<b>124,76</b>	± 17,85
In situ	<b>58,07</b>	± 7,24
PLA-g-MA/PBAT	<b>51,37</b>	± 5,59

## 6. CONCLUSÕES

Podemos concluir através dos resultados obtidos neste trabalho que a modificação química do PLA com anidrido maleico foi possível, entretanto, a confirmação da enxertia do MA no PLA não pôde ser realizada devido às limitações das técnicas de caracterização e das similaridades estruturais entre o anidrido maleico e o PLA. Além disso, a técnica de titulação dos grupos ácidos se mostrou eficaz para quantificação do aumento de acidez das amostras. A extrusão reativa causou alterações nas cadeias do PLA, alterando sua massa molar e comportamento reológico. A modificação química do PLA com anidrido maleico, na presença de DCP, e posterior mistura com PBAT, se mostrou uma rota eficiente para compatibilização dessa blenda, como indicaram as propriedades mecânicas, apesar da elevada degradação da matriz de PLA-g-MA e baixa massa molar dessa blenda (PLA-g-MA/PBAT). A produção da blenda não compatibilizada se mostrou uma rota adequada para obtenção de um material de elevada tenacidade.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo aprofundado da degradação do PLA;
- Estudo da variação das concentrações do anidrido maleico e de peróxido utilizado na modificação química do PLA;
- Avaliação da efetividade do metacrilato de glicidila como monômero reativo na modificação de PLA, na presença e ausência de DCP;
- Avaliação da degradação hidrolítica do PLA e de sua influência na compatibilização de blendas;
- Ajuste das condições de análise da técnica de ressonância magnética nuclear (NMR) para a detecção da reação do anidrido maleico em PLA.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Al-Itry, R.; Lamnawar, K.; Maazouz, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 1898–1914.
2. Bordes, P.; Pollet, E.; Averous, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 125–155.
3. Liu, H.; Guo, L.; Guo, X.; Zhang, J. Effects of reactive blending temperature on impact toughness of poly(lactic acid) ternary blends. *Polymer* **2012**, *53*, 272–276.
4. Carlson, D.; Nie, L.; Narayan, R.; Dubois, P. Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 477–485.
5. Xiao, H.; Lu, W.; Yeh, J.-T. Crystallization behavior of fully biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate- co -terephthalate) blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 3754–3763.
6. Okuda, T.; Ishimoto, K.; Ohara, H.; Kobayashi, S. Renewable Biobased Polymeric Materials: Facile Synthesis of Itaconic Anhydride-Based Copolymers with Poly( L -lactic acid) Grafts. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4166–4174.
7. Jun, C. L. Reactive blending of biodegradable polymers: PLA and starch. *J. Polym. Environ.* **2000**, *8*, 33–37.
8. Auras, R. *Poly(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and applications*; Wiley: Hoboken, N.J., 2010.
9. Garlotta, D. A literature review of poly (lactic acid). *J. Polym. Environ.* **2001**, *9*, 63–84.
10. Cheng, Y.; Deng, S.; Chen, P.; Ruan, R. Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review. *Front. Chem. China* **2009**, *4*, 259–264.

11. Liu, H.; Chen, F.; Liu, B.; Estep, G.; Zhang, J. Super Toughened Poly(lactic acid) Ternary Blends by Simultaneous Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6058–6066.
12. Xuesi Chen, X. P. Polylactic Acid (PLA): Research, Development and Industrialization 2010.
13. Hoogsteen, W.; Postema, A. R.; Pennings, A. J.; Ten Brinke, G.; Zugenmaier, P. Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly (L-lactide) fibers. *Macromolecules* **1990**, *23*, 634–642.
14. Cartier, L.; Okihara, T.; Ikada, Y.; Tsuji, H.; Puiggali, J.; Lotz, B. Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides. *Polymer* **2000**, *41*, 8909–8919.
15. Cao, X.; Mohamed, A.; Gordon, S. .; Willett, J. .; Sessa, D. . DSC study of biodegradable poly(lactic acid) and poly(hydroxy ester ether) blends. *Thermochim. Acta* **2003**, *406*, 115–127.
16. Ikada, Y.; Tsuji, H. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 117–132.
17. Lucas, N.; Bienaime, C.; Belloy, C.; Queneudec, M.; Silvestre, F.; Nava-Saucedo, J.-E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. *Chemosphere* **2008**, *73*, 429–442.
18. F.-D. Kopinke; K. Mackenzie Mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(lactic acid) and poly(B-hydroxybutyric acid). *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1997**, *40-41*, 43–53.
19. Mikael Stolt; Anders Sodergard Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Prog. Polym. Sci.* **2001**.
20. Muniyasamy, S.; Reddy, M. M.; Misra, M.; Mohanty, A. Biodegradable green composites from bioethanol co-product and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Ind. Crops Prod.* **2013**, *43*, 812–819.

21. Yang, F.; Qiu, Z. Preparation, crystallization, and properties of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate)/organomodified montmorillonite nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119*, 1426–1434.
22. Basf Ecoflex F BX 7011.
23. Kuwabara, K.; Gan, Z.; Nakamura, T.; Abe, H.; Doi, Y. Crystalline/Amorphous Phase Structure and Molecular Mobility of Biodegradable Poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) and Related Polyesters. *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 390–396.
24. Mahin Shahlari; Sunggyu Lee Mechanical and Morphological Properties of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) and Poly(lactic acid) Blended with Organically Modified Silicate Layers. *Soc. Plast. Eng.* **2012**.
25. Ica Manas-Zloczower *Mixing and compounding of polymers: theory and practice*; 2nd edition.; Hanser Publications, 2009.
26. Marino Xanthos *Reactive extrusion: principles and practice*; Hanser Publications, 1992.
27. Kunimune, N.; Yamada, K.; Leong, Y. W.; Thumsorn, S.; Hamada, H. Influence of the reactive processing of recycled poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 50–55.
28. Bettini, S. H. P.; Ruvolo Filho, A. C. Styrene-assisted grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 1430–1438.
29. Gisela Pompe; Petra Potschke; Jurgen Pionteck *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, pp. 3445–3453.
30. Cartier, H.; Hu, G.-H. A novel reactive extrusion process for compatibilizing immiscible polymer blends. *Polymer* **2001**, *42*, 8807–8816.

31. Hwang, S. W.; Lee, S. B.; Lee, C. K.; Lee, J. Y.; Shim, J. K.; Selke, S. E. M.; Soto-Valdez, H.; Matuana, L.; Rubino, M.; Auras, R. Grafting of maleic anhydride on poly(L-lactic acid). Effects on physical and mechanical properties. *Polym. Test.* **2012**, *31*, 333–344.
32. Fowlks, A. C.; Narayan, R. The effect of maleated polylactic acid (PLA) as an interfacial modifier in PLA-talc composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 2810–2820.
33. Orr, C. A.; Cernohous, J. J.; Guegan, P.; Hirao, A.; Jeon, H. K.; Macosko, C. W. Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers. *Polymer* **2001**, *42*, 8171–8178.
34. Ro, A. J.; Huang, S. J.; Weiss, R. A. Synthesis and thermal properties of telechelic poly(lactic acid) ionomers. *Polymer* **2008**, *49*, 422–431.
35. De Jong, S. J.; Arias, E. R.; Rijkers, D. T. S.; Van Nostrum, C. F.; Kettenes-Van den Bosch, J. J.; Hennink, W. E. New insights into the hydrolytic degradation of poly (lactic acid): participation of the alcohol terminus. *Polymer* **2001**, *42*, 2795–2802.
36. Passador, F. R.; Pessan, L. A.; Rodolfo, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. *Polim. Cienc. E Tecnol.* **2006**, *16*, 174.
37. Utracki, L. . *Polymer blends handbook*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht [etc.], 2002.
38. Lloyd M. Robeson *Polymer Blends – A Comprehensive Review*; Carl Hanser Verlag: Munique, 2007.
39. Signori, F.; Coltelli, M.-B.; Bronco, S. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 74–82.

40. Coltelli, M.-B.; Bronco, S.; Chinea, C. The effect of free radical reactions on structure and properties of poly(lactic acid) (PLA) based blends. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 332–341.
41. Kanzawa, T.; Tokumitsu, K. Mechanical properties and morphological changes of poly(lactic acid)/polycarbonate/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend through reactive processing. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121*, 2908–2918.
42. Kumar, M.; Mohanty, S.; Nayak, S. K.; Rahail Parvaiz, M. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 8406–8415.
43. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Spectrometric identification of organic compounds*; 4th ed.; John Wiley and sons: New York, 1981.
44. D'Avila Carvalho Erbeta, C. Synthesis and Characterization of Poly(D,L-Lactide-co-Glycolide) Copolymer. *J. Biomater. Nanobiotechnology* **2012**, *03*, 208–225.
45. Detyothin, S.; Selke, S. E. M.; Narayan, R.; Rubino, M.; Auras, R. Reactive functionalization of poly(lactic acid), PLA: Effects of the reactive modifier, initiator and processing conditions on the final grafted maleic anhydride content and molecular weight of PLA. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 2697–2708.
46. Karamanlioglu, M.; Robson, G. D. The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 2063–2071.
47. Gregorova, A. Application of Differential Scanning Calorimetry to the Characterization of Biopolymers. In *Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry*; Elkordy, A. A., Ed.; InTech, 2013.

48. Gorrasi, G.; Pantani, R. Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 1006–1014.
49. Saeidlou, S.; Huneault, M. A.; Li, H.; Park, C. B. Poly(lactic acid) crystallization. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 1657–1677.
50. Sheshkali, H. R. Z.; Assempour, H.; Nazockdast, H. Parameters affecting the grafting reaction and side reactions involved in the free-radical melt grafting of maleic anhydride onto high-density polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 1869–1881.
51. Wu, S. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 335–343.
52. Bettini, S. H. P.; de Mello, L. C.; Muñoz, P. A. R.; Ruvolo-Filho, A. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene, in the presence and absence of styrene, for compatibilization of poly(ethylene terephthalate)/(ethylene-propylene) blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 1001–1009.