

**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 MONÔMEROS
VINÍLICOS, POR PROCESSAMENTO REATIVO, VISANDO AJUSTE
MOLECULAR E SUA UTILIZAÇÃO EM BLENDS POLIMÉRICAS

Talita Rocha Rigolin

São Carlos - SP

2018

**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 MONÔMEROS
VINÍLICOS, POR PROCESSAMENTO REATIVO, VISANDO AJUSTE
MOLECULAR E SUA UTILIZAÇÃO EM BLENDS POLIMÉRICAS**

Talita Rocha Rigolin

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

Orientadora: Prof. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini

Coorientadora: Prof. Dra. Lidiane Cristina Costa

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos - SP

2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos que nunca deixaram de acreditar na ciência e que, de alguma forma ou outra, contribuíram para que o trabalho fosse o melhor possível.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2014), Engenheira de Materiais pela Universidade Presbiteriana Mackenzie (2011).

FOLHA DE APROVAÇÃO

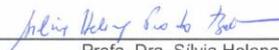


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

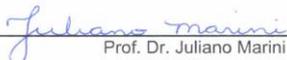
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Talita Rocha Rigolin, realizada em 24/09/2018:



Prof. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini
UFSCar



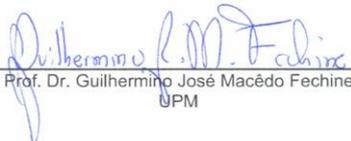
Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio
UFSCar



Prof. Dr. Juliano Marini
UFSCar



Prof. Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza
FEI



Prof. Dr. Guilherme José Macêdo Fchine
UPM

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, meu noivo, Elivelton, 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 em todos esses seis anos em que trabalhamos juntas, por toda atenção e 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. Obrigada por ter sido tão importante na minha carreira e vida pessoal.

À Prof. Dr. Lidiane C. Costa na qual tive o enorme prazer em conhecer e ter a oportunidade em trabalhar junto. Agradeço imensamente todo o cuidado para comigo e meu trabalho e sua dedicação e leveza em lidar com todos as dificuldades no decorrer desses anos. Agradeço também por ser uma amiga, além de coorientadora e incentivadora do meu trabalho.

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 meus queridos amigos de grupo Victor, Márcio, Larissa e Julia, pela amizade, auxílio no laboratório e nas discussões científicas. Agradeço especialmente aos amigos Thomas, Lívia e Joice, que guardo no peito como pessoas que me impulsionam e me motivam, além de serem pessoas incríveis na qual tenho imenso carinho.

Aos amigos de pós-graduação, André, Antônio, Gabriel, Murillo, Eduardo, Luiza, Lucas, Renato, Bráulio, César, Guilherme e Rafael, por todos os momentos que passamos juntos durante essa caminhada.

Aos técnicos do Laboratório de Polímeros do DEMa e de Laboratório de Polímeros Biodegradáveis, Osvaldo Correa, Osvaldo Júnior, Fernando, Lourival, Ricardo e Elias, pela prontidão em me ajudar sempre com muito respeito e atenção, possibilitando que meu trabalho acontecesse.

Ao Prof. Dr. Marcelo A. Chinelatto e ao Prof. Dr. Antonio José Félix de Carvalho pelo suporte para que eu utilizasse o laboratório de materiais da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da USP. Ao amigo Lucas Staffa que me ajudou e cedeu parte do seu tempo para que eu realizasse os ensaios de reometria capilar.

Ao Prof. Dr. Tiago Venâncio e ao Dr. Bruno Perlatti pelas análises de RMN e por toda ajuda e discussões realizadas nesse trabalho.

À empresa Arkema, pela doação dos peróxidos utilizados nesse trabalho.

Ao DEMa e PPG-CEM por todo apoio em infra-estrutura e apoio financeiro.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O poli(ácido láctico) (PLA) foi modificado com anidrido maleico (MA) ou metacrilato de glicidila (GMA), na presença de peróxido, a fim de compreender as mudanças físicas e químicas acarretadas nesse polímero durante o processamento reativo. O desafio da modificação química de polímeros com monômeros vinílicos é o de possibilitar a obtenção de um material com propriedades físicas e químicas ajustáveis, devido às alterações no teor de acidez, funcionalidade e massa molar do mesmo. O tipo de monômero vinílico (GMA e MA) utilizado, o tipo de peróxido (peróxido de dicumila e 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperóxi) hexano), puros ou disperso em CaCO_3 , e a concentração de monômero e peróxido foram avaliados através de um planejamento experimental. As amostras produzidas foram analisadas em relação à variação de massa molar e teor de acidez. A enxertia do MA na cadeia do PLA provocou redução da massa molar do polímero e aumento do teor de acidez. Entretanto, quando GMA é utilizado na funcionalização do PLA, um aumento na massa molar é observado com redução de acidez do polímero. Em etapa posterior, blendas de PLA/PBAT foram produzidas com o objetivo de avaliar a efetividade da modificação química e a viabilidade do uso aplicado do PLA modificado, tanto como compatibilizante para a blenda ou como matriz, dependendo da sua massa molar e teor de acidez, além da obtenção de blendas compatibilizadas *in situ* com os diferentes monômeros. Ensaio reológico em regime oscilatório e microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram utilizados para avaliação de como os diferentes polímeros modificados atuaram na formação da morfologia e propriedades reológicas dessas blendas. A morfologia obtida foi predominantemente cocontínua e a razão de viscosidade entre os componentes predominou sobre uma possível redução da tensão interfacial com a introdução dos monômeros vinílicos no sistema. Os resultados ainda sugerem que morfologias semelhantes podem ser formadas com a utilização de ambos os monômeros, GMA e MA, e que a técnica de obtenção das blendas pode se adequar a cada um dos diferentes monômeros.

Palavras-chave: PLA; modificação química; processamento reativo.

ABSTRACT

**CHEMICAL MODIFICATION OF POLY (LACTIC ACID) WITH VINYL MONOMERS,
BY REACTIVE PROCESSING, AIMING AT MOLECULAR ADJUSTMENT AND
THEIR USE IN POLYMER BLENDS**

Poly(lactic acid) (PLA) was modified with maleic anhydride (MA) or glycidyl methacrylate (GMA) in the presence of peroxide to assess the physical and chemical changes of the polymer during the reactive processing. Chemical modification of polymers with vinyl monomers can be seen as a great scientific challenge in order to obtain a material with adjustable physical and chemical properties due to changes in acidity, functionality and molar mass. The type of vinyl monomer (GMA and MA), peroxide (dicumyl peroxide and 2,5-dimethyl-2,5-di- (t-butylperoxy) hexane), pure or dispersed in CaCO₃, and the monomer and peroxide concentration used were evaluated through an experimental design. Molar mass and acidity content were analyzed. Maleic anhydride grafting onto poly(lactic acid) (PLA) showed a decrease in the polymer molar mass and an increase in the acid content. However, when GMA is used in the functionalization of PLA, an increase in molar mass is observed with reduction of acidity of the polymer. PLA/PBAT blends were obtained in order to evaluate the efficacy of the chemical modification and the feasibility of the applied use of the modified PLA, either as the compatibilizer for the blend or as the matrix, depending on its molar mass and acidity content, in addition to *in situ* compatibilization with the different monomers. Oscillatory shear rheological tests and transmission electron microscopy (TEM) were used to evaluate how the different modified polymers performed in the morphology development and rheological properties of these blends. The morphology obtained was predominantly co-continuous and the viscosity ratio between the components predominated over a possible reduction of interfacial tension with the introduction of the vinyl monomers in the system. Results also showed that similar morphologies can be formed with the use of both monomers, GMA and MA, and that the procurement methodology of the blends can be adapted for the different monomers.

Keywords: PLA; chemical modification; reactive processing.

PUBLICAÇÕES

Rigolin, Talita Rocha; Takahashi, Márcio Conti; kondo, Drieli Litsue; Bettini, Silvia Helena Prado. COMPATIBILIZER ACIDITY IN COIR-REINFORCED PLA COMPOSITES: MATRIX DEGRADATION AND COMPOSITE PROPERTIES. In: Submetido.

Rigolin, Talita Rocha; Costa, Lidiane Cristina; Venâncio, Tiago; Perlatti, Bruno; Bettini, Silvia Helena Prado. INFLUENCE OF DIFFERENT PEROXIDES ON MODIFICATION OF POLY(LACTIC ACID) WITH MALEIC ANHYDRIDE. THE EFFECT ON PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES. In: a submeter.

Rigolin, Talita Rocha; Costa, Lidiane Cristina; Bettini, Silvia Helena Prado. INFLUÊNCIA DE DIFERENTES PERÓXIDOS NA MODIFICAÇÃO DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) COM ANIDRIDO MALEICO. In: 14^o Congresso Brasileiro de Polímeros – Águas de Lindóia, SP – 22 a 26 de outubro de 2017.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
INDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Justificativa.....	4
1.2 Objetivo	5
2 REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1 Poli(ácido láctico)	7
2.2 Processamento Reativo	15
2.3 Modificação química do PLA	17
2.4 Poli(adipato-co-tereftalato de butileno), PBAT	25
2.5 Blendas poliméricas	27
2.5.1 Microrreologia.....	29
2.5.2 Compatibilização de blendas imiscíveis.....	33
2.6 Blenda PLA/PBAT	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 Materiais	39
3.2 Métodos	40
3.2.1 Modificação química do PLA por processamento reativo	40
3.2.2 Titulação dos grupos ácidos dos polímeros modificados	47
3.2.3 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) – Determinação de massa molar e distribuição de massa molar dos polímeros	47

3.2.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	48
3.2.5 Ressonância magnética nuclear (RMN)	48
3.2.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	48
3.2.7 Ângulo de contato.....	49
3.2.8 Preparação das blendas PLA/PBAT	49
3.2.9 Avaliação das blendas PLA/PBAT	51
3.2.9.1 Reometria rotacional de tensão controlada.....	51
3.2.9.2 Reometria capilar	52
3.2.9.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1 Modificação química do PLA com anidrido maleico	55
4.1.1 Análise das variáveis independentes (C _{per} , C _{ma} , tipo de peróxido e meio de dispersão) na modificação química do PLA com anidrido maleico	67
4.1.2 Análise térmica.....	81
4.1.3 Análise do planejamento experimental expandido	85
4.2 Modificação química do PLA com metacrilato de glicidila (GMA).....	90
4.2.1 Análise das variáveis independentes (C _{per} e C _{gma}) na modificação química do PLA com metacrilato de glicidila	93
4.2.2 Análise térmica.....	94
4.3 Ângulo de contato	96
4.4 Comparativo entre o PLA modificado com MA e o PLA modificado com GMA	99
4.5 Análise da blenda PLA/PBAT	104
4.5.1 Caracterização dos materiais precursores das blendas.....	104
4.5.2 Caracterização reológica e morfológica das blendas PLA/PBAT	112
5 CONCLUSÕES	143
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	145

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147
APÊNDICE A.....	155
APÊNDICE B.....	159
APÊNDICE C.....	163
APÊNDICE D.....	171

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1- Propriedades do PBAT comercial Ecoflex® F BX 7011. Adaptado [54].	26
Tabela 3.1 - Propriedades físicas e químicas dos peróxidos utilizados.	40
Tabela 3.2 - Planejamento de experimentos realizado com o monômero anidrido maleico.	42
Tabela 3.3 - Níveis inferior e superior das variáveis independentes do planejamento experimental com o monômero anidrido maleico (MA).	42
Tabela 3.4 – Níveis das variáveis independentes do planejamento experimental composto central utilizando-se o monômero anidrido maleico (MA) e o peróxido DHBPC.	44
Tabela 3.5 - Níveis inferior e superior das variáveis independentes do planejamento experimental com o monômero metacrilato de metila (GMA).	45
Tabela 4.1 - Porcentagem de acidez, massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e índice de polidispersividade (IPD) das amostras modificadas com anidrido maleico (MA).	57
Tabela 4.2 - Propriedades térmicas das amostras de PLA modificadas com anidrido maleico, medidas por DSC.	83
Tabela 4.3 - Porcentagem de acidez, massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e índice de polidispersividade (IPD) das amostras modificadas com anidrido maleico (MA) do planejamento experimental expandido.	88
Tabela 4.4 – Resultado da análise de variância (ANOVA) para a resposta porcentagem de acidez das amostras.	88
Tabela 4.5 - Porcentagem de acidez, massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e índice de polidispersividade (IPD) das amostras modificadas com metacrilato de glicidila (GMA).	91
Tabela 4.6 - Propriedades térmicas das amostras de PLA modificadas com metacrilato de glicidila (GMA), medidas por DSC.	96
Tabela 4.7 – Massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w), índice de polidispersividade (IPD), porcentagem de acidez e viscosidade na taxa de cisalhamento zero (η_0) das amostras precursoras das blendas PLA/PBAT.	108
Tabela 4.8 – Identificação das blendas de PLA/PBAT obtidas na proporção de 50/50 % massa.	114
Tabela 4.9 – Massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e índice de polidispersividade (IPD) das blendas PLA/PBAT.	115

Tabela 4.10 – Razões de viscosidade ($K = \eta_d/\eta_m$)* calculadas na faixa de taxa de cisalhamento de 45 à 68 s^{-1} para as blendas de PLA/PBAT.....	133
---	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Unidade repetida do poli(ácido láctico).....	7
Figura 2.2 - Dois enantiômeros do ácido láctico: (S)- e (R)- ácido 2- hidróxi propanoico. Adaptado [2].....	7
Figura 2.3 - Métodos de síntese para PLA de alta massa molar. Adaptado [21].....	9
Figura 2.4 - As três estruturas diastereoméricas do lactídeo. Adaptado [2].	10
Figura 2.5 - Hidrólise do PLA em condições alcalinas. Adaptado [29].	13
Figura 2.6 - Hidrólise do PLA em condições ácidas. Adpatado [29].....	13
Figura 2.7 - Proposta do mecanismo de degradação térmica do PLA. Adaptado de [31].....	14
Figura 2.8 - Possíveis mecanismos de reação entre o PLA e o MA, na ausência (a) e na presença (b) de peróxido.....	20
Figura 2.9 - Possíveis mecanismos de reação entre o PLA e o GMA, na ausência (a) e na presença (b) de peróxido.....	21
Figura 2.10 - Unidade repetitiva do poli(adipato-co-tereftalato de butileno), PBAT.....	25
Figura 2.11 - Diagrama de fases genérico mostrando o comportamento LCST (lower critical solution temperatures) e UCST (upper critical solution temperatures) para blendas poliméricas.....	29
Figura 2.12 - Duas gotas deformáveis colidindo, ilustrando a teoria da drenagem de filme. Modificado de [63].....	32
Figura 2.13 - Trajetórias e captura de diâmetros de partículas se movendo em direção umas as outras. Modificado de [63].	32
Figura 2.14 - Ilustração de dois mecanismos propostos para a supressão da coalescência; a) repulsão estérica e b) efeito Marangoni. Modificado de [68].	35
Figura 3.1 – Esquema ilustrativo do planejamento composto central rotacional para a modificação do PLA com anidrido maleico. PC representa o ponto central e os códigos R1, R2, R3 e R4 representam os pontos rotacionais. Um alfa (α) no valor de 1,111 foi utilizado. Esse planejamento é também denominado de planejamento estrela.	43
Figura 3.2 - Fluxograma esquemático dos procedimentos experimentais da modificação química do PLA.	46
Figura 3.3 - Medida de ângulo de contato em amostra polimérica depositada por <i>casting</i> em lâmina de vidro.....	49
Figura 3.4 - Polímeros modificados, purificados e compactados por fusão utilizados nas blendas PLA/PBAT; a) PLA modificado com anidrido maleico (amostra MA_1_2);	

b) PLA modificado com GMA (amostra GMA_0,55_4,11); c) PLA modificado com anidrido maleico (amostra MA_0,55_4,11); d) PLA degradado por processamento. . .	51
Figura 3.5 - Ilustração da blenda PLA/PBAT prensada após mistura em reômetro de torque e a amostra retirada para análise de MET.....	53
Figura 4.1 a) Possíveis mecanismos de reação durante a modificação do PLA com anidrido maleico e peróxido; b) Homopolimerização do anidrido maleico; c) Hidrólise do PLA e d) modificação do PLA com MA na ausência de peróxido.....	56
Figura 4.2 - Curvas de massa molar para o PLA pellet e os PLA modificados com anidrido maleico na presença de DCP.	59
Figura 4.3 - Curvas de massa molar para o PLA pellet e os PLA modificados com anidrido maleico na presença de DCP disperso em carbonato de cálcio (DCPc).	60
Figura 4.4 - Curvas de massa molar para o PLA pellet e os PLA modificados com anidrido maleico na presença de DHBP.	60
Figura 4.5 - Curvas de massa molar para o PLA pellet e os PLA modificados com anidrido maleico na presença de DHBP disperso em carbonato de cálcio (DHBPc). .	61
Figura 4.6 – Curvas de massa molar para o PLA pellet e o PLA processado.	61
Figura 4.7 - Espectros de ^1H RMN (com aumento de 16x) do PLA pellet e dos PLA modificados com DHBP no maior nível de peróxido (1pcr).....	63
Figura 4.8 – Representações esquemáticas dos a) hidrogênios da cadeia do PLA, b) do anidrido succínico e seu oligômero e c) do hidrogênio do grupo metila ligado ao carbono quaternário do PLA substituído.....	64
Figura 4.9 - Espectros de ^1H RMN (com aumento de 256 vezes) do PLA pellet e dos PLA modificados com DHBPc (DHBP com carbonato) no maior nível de peróxido (1pcr) na região entre 1,9 e 2,5 ppm.	65
Figura 4.10 - Espectros de ^1H RMN (com aumento de 256 vezes) do PLA pellet e dos PLA modificados com DHBP no maior nível de peróxido (1pcr) na região entre 4,0 e 4,5 ppm.	66
Figura 4.11 – Correlação entre o teor de acidez e massa molar das amostras investigadas; círculos referem-se ao <i>M_n</i> (massa molar numérica média) e as colunas referem-se a porcentagem de acidez. As hachuras nas colunas enfatizam a presença de carbonato de cálcio no peróxido utilizado. As colunas em azul se referem as amostras modificadas com DCP e as colunas em rosa as amostras modificadas com DHBP.	68

Figura 4.12 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a modificação química do PLA com MA; Resposta: % acidez.....	69
Figura 4.13 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a modificação química do PLA com MA; Resposta: massa molar numérica média (<i>M_n</i>).....	70
Figura 4.14 – Análise visual das amostras de PLA modificadas com MA (PLA-g-MA).	73
Figura 4.15 – Estruturas moleculares dos peróxidos utilizados; a) DCP e b) DHBP....	74
Figura 4.16 – Primeiro estágio da clivagem térmica do DHBP proposta por Luft and Seidl [93]......	75
Figura 4.17 - Reações de decomposição térmica do DHBP. Adaptado de [94].	75
Figura 4.18 - Reações de decomposição térmica do DCP. Adaptado de [95]......	76
Figura 4.19 - Curvas de torque para o PLA processado e PLA modificado com os diferentes peróxidos no teor de 0,1 pcr.	77
Figura 4.20 - Curvas de torque para o PLA processado e PLA modificado com os diferentes peróxidos no teor de 1 pcr.	77
Figura 4.21 - Ilustração de extensão de cadeia do PLA na presença de peróxido.....	80
Figura 4.22 - Curva de DSC da amostra DCP_0,1_2 após o primeiro aquecimento. Amostra não purificada.	84
Figura 4.23 – Espectro de FTIR do anidrido maleico (MA) e do DCP_0,1_4 residual (resíduo do processo de purificação) entre 2000 e 1200 cm ⁻¹	85
Figura 4.24 – Superfície de resposta do estudo da modificação do PLA com anidrido maleico utilizando-se o DHBPc. Resposta estudada: % acidez.....	89
Figura 4.25 - Superfície de resposta do estudo da modificação do PLA com anidrido maleico utilizando-se o DHBPc. Resposta estudada: massa molar ponderal média, <i>M_w</i>	90
Figura 4.26 - Curvas de distribuição de massas molares para o PLA pellet e o PLA modificado com GMA com diferentes teores de peróxido e monômero.	92
Figura 4.27 – Possível reação entre o grupo epóxi presente no PLA-g-GMA e o grupo ácido carboxílico do final de cadeia de outra molécula do PLA.	93
Figura 4.28 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a modificação química do PLA com GMA; Resposta: % acidez.	94
Figura 4.29 - Ângulo de contato e % de acidez do PLA processado e algumas amostras de PLA modificado com MA e GMA. DHBPc_X_Y correspondem as amostras de PLA modificadas com anidrido maleico; GMA_1_2 refere-se a amostra de PLA modificada com GMA. Amostras purificadas.	98

Figura 4.30 - Ilustração da ligação de hidrogênio entre a água e grupos carbonila presentes na superfície do PLA.....	98
Figura 4.31 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para o PLA modificado com GMA (curva acima) e MA (curva abaixo) e sua comparação com a referência (PLA processado). Identificação das amostras X_Y_Z: Tipo de monômero_Teor de peróxido_Teor de monômero.	100
Figura 4.32 – Curvas de massa molar comparativas para o PLA modificado com anidrido maleico (MA) e metacrilato de glicidila (GMA) no menor nível de peróxido (0,1 pcr). Identificação das amostras X_Y_Z: Tipo de monômero_Teor de peróxido_Teor de monômero.....	101
Figura 4.33 - Curvas de massa molar comparativas para o PLA modificado com anidrido maleico (MA) e metacrilato de glicidila (GMA) no maior nível de peróxido (1 pcr). Identificação das amostras X_Y_Z: Tipo de monômero_Teor de peróxido_Teor de monômero.....	102
Figura 4.34 – Teor de acidez (em porcentagem) e massa molar numérica média (M_n) para as amostras de PLA modificadas com GMA e MA na presença de peróxido. Identificação das amostras X_Y_Z: Tipo de monômero_Teor de peróxido_Teor de monômero.....	103
Figura 4.35 – Curvas de massa molar para todos os polímeros precursores das blendas PLA/PBAT.....	106
Figura 4.36 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtida por reometria de placas paralelas dos polímeros precursores da blenda PLA/PBAT. Identificação das amostras: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).	107
Figura 4.37 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtida por reometria capilar dos polímeros precursores da blenda PLA/PBAT. Identificação das amostras: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).	109
Figura 4.38 – Módulo de armazenamento (G') para os polímeros precursores das blendas em regime oscilatório de deformação. Identificação das amostras: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).....	111

Figura 4.39 - Módulo de perda (G'') para os polímeros precursores das blendas em regime oscilatório de deformação. Identificação das amostras: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).....	112
Figura 4.40 - Curvas de massa molar para a blenda referência (PLA/PBAT) e para as blendas utilizando-se os PLA modificados como matriz. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).....	116
Figura 4.41 – Curvas de massa molar para a blenda referência (PLA/PBAT) e para as blendas utilizando-se os PLA modificados como compatibilizantes. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).	117
Figura 4.42 - Curvas de massa molar para a blenda referência (PLA/PBAT) e para as blendas de MA e GMA <i>in situ</i> . Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).....	118
Figura 4.43 - Ilustração das possíveis reações de extensão de cadeia entre um PLA enxertado com MA e o PBAT e um PLA com grupo final ácido carboxílico e o PBAT.	120
Figura 4.44 - Ilustração das possíveis reações entre a) o grupo epóxi presente no PLA enxertado com GMA com o grupo final ácido carboxílico do PBAT e b) reação do grupo epóxi do GMA não enxertado com o grupo final ácido carboxílico do PBAT....	121
Figura 4.45 - Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular para as diferentes blendas de PLA/PBAT.	123
Figura 4.46 - Módulos de armazenamento (G') para as blendas que utilizaram o PLA modificado como matriz (grupo 1) em função da frequência de oscilação. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr). .	125
Figura 4.47 - Módulos de armazenamento (G') para as blendas que utilizaram o PLA modificado como compatibilizante (grupo 2) e para a blenda referência em função da frequência de oscilação. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).....	126
Figura 4.48 - Módulos de armazenamento (G') para as blendas compatibilizadas com MA e GMA <i>in situ</i> (grupo 3) e para a blenda referência em função da frequência de	

oscilação. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).....	127
Figura 4.49 - Módulos de armazenamento (G') para todas as blendas de PLA/PBAT. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).....	128
Figura 4.50 - Módulos de perda (G'') para as blendas que utilizaram o PLA modificado como matriz (grupo 1) e para a blenda referência em função da frequência de oscilação. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).....	129
Figura 4.51 - Módulos de perda (G'') para as blendas que utilizaram o PLA modificado como compatibilizante (grupo 2) e para a blenda referência em função da frequência de oscilação. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).....	130
Figura 4.52 - Módulos de perda (G'') para as blendas compatibilizadas com MA e GMA <i>in situ</i> (grupo 3) e para a blenda referência em função da frequência de oscilação. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).....	131
Figura 4.53 - Micrografias de MET para todas as blendas de PLA/PBAT. Tingimento com RuO ₄ da fase de PBAT.	135
Figura 4.54 – Mecanismo esquemático de formação de uma morfologia de fases gota na gota. a) fusão dos grãos da fase de PBAT e formação de lâminas fundidas. b) as lâminas se deformam formando domínios lamelares dentro da fase de PLA também já fundida. c) quebra em formatos irregulares das fases. d) coalescência da fase de PLA, englobando algumas partículas de PBAT, que não foram expulsas até o final do processamento. Adaptado de [55].....	136
Figura 4.55 – Esquema ilustrativo de um copolímero de PLA-g-MA/PBAT.....	137

1 INTRODUÇÃO

O poli(ácido láctico) (PLA) é um poliéster termoplástico alifático, biodegradável e produzido a partir de recursos renováveis, que apresenta elevados módulo e resistência, além de transparência, quando amorfo. Anteriormente a sua introdução como material de embalagem, tipos especiais de PLA foram desenvolvidos para aplicações médicas. A introdução comercial do PLA em 2003 abriu caminho para aplicações mais comuns, como na indústria de embalagens, devido suas boas propriedades mecânicas, transparência e compostabilidade [1]. O preço atrativo e disponibilidade comercial do ácido láctico foram razões importantes pelas quais o PLA se tornou o primeiro poliéster de base biológica produzido em massa [2].

O PLA apresenta propriedades mecânicas similares ao poli(tereftalato de etileno) (PET), entretanto sua temperatura de uso contínuo máxima é significativamente mais baixa [3]. Suas elevadas resistência e rigidez (comparável à do poliestireno) levaram a amplas investigações desse polímero. Todavia, o PLA também exhibe a mesma fragilidade do poliestireno (PS), sendo os aumentos de suas tenacidade e flexibilidade o foco de inúmeros estudos acadêmicos e industriais [4].

Com o objetivo de permitir o aumento de sua utilização em escala comercial, um processo de fabricação fácil, adequado e barato de polímeros biodegradáveis é altamente desejável para possibilitar sua viabilidade comercial e competitividade de custos [5]. A fabricação de compósitos de PLA com fibras naturais, por exemplo, pode reduzir o custo final do produto. Além disso, a mistura do PLA com outros polímeros biodegradáveis flexíveis, como o PBAT (poli(adipato-co-tereftalato de butileno), PBS (poli(succinato de butileno)) e PBSA (poli(adipato-co-succinato de butileno)), pode viabilizar a utilização desse polímero em aplicações que exigem flexibilidade, também com custo reduzido.

Outra propriedade que pode ser alterada através da fabricação de compósitos e blendas de PLA é a biodegradabilidade desse polímero. Todavia, a simples mistura pode levar a um material final com 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 requeridas e com custo eficiente [6].

A modificação do PLA pode ser conduzida no estado fundido, através da reação deste polímero com monômeros vinílicos, tais como o anidrido maleico (MA) ou o metacrilato de glicidila (GMA). A introdução desses grupos funcionais no PLA (MA ou o grupo epóxi do GMA) aumentam as possíveis interações entre o polímero modificado e fibras ou cargas naturais, bem como com outros poliésteres, já que esses possuem grupos funcionais hidroxila (OH) e/ou ácidos carboxílicos (COOH), capazes de reagir ou interagir com o PLA modificado.

O anidrido maleico (MA) é um monômero comumente utilizado devido sua dificuldade de polimerização sob condições empregadas em reações de enxertia [5]. Em princípio, a utilização do MA na enxertia da cadeia principal do PLA produzirá um polímero com ramificações curtas devido à dificuldade de homopolimerização desse monômero, não modificando pronunciadamente o polímero original. Apesar disso, existem muitos fatores inter-relacionados que envolvem a eficiência da enxertia, a minimização de reações laterais e a obtenção de uma microestrutura adequada, incluindo a concentração de MA utilizada, tipo e quantidade de peróxido e condições de processamento [7]. Trabalhos publicados na literatura mostraram que a utilização de PLA funcionalizado com MA (PLA-g-MA) se mostrou eficiente para compatibilização de compósitos de PLA com fibra de madeira [8] e talco [9]. Boa compatibilidade e propriedades funcionais de espumas da blenda PLA/PBAT foram alcançadas com a compatibilização *in situ* da blenda com MA e peróxido[10].

Na área biomédica, a baixa hidrofiliabilidade e afinidade celular do PLA, devido à sua limitada funcionalidade e baixa reatividade relativa, são os maiores inconvenientes que restringem uma ampla aplicação de nanoestruturas de PLA nessa área. A modificação química do PLA, através da enxertia de MA, se mostrou uma boa opção para resolução desse problema, desde que permite aumentar a atividade superficial do polímero [11].

O metacrilato de glicidila (GMA), em contrapartida, é um conhecido monômero bifuncional, que é formado por um grupo acrílico e um grupo epóxi. O grupo epóxi pode reagir com outros grupos, tais como os grupos hidroxilas e carboxilas, enquanto que o grupo acrílico, através da dupla ligação, apresenta capacidade de enxertia em cadeias poliméricas via radical livre. O copolímero de GMA enxertado é um potencial agente de compatibilização, reduzindo a tensão interfacial em blendas poliméricas ou como agente de acoplamento em compósitos poliméricos [12].

A partir de estudos publicados na literatura, conclui-se que a enxertia de MA e GMA na cadeia do PLA acarreta mudanças físicas e químicas diferentes no polímero. A modificação de PLA com MA, na presença de peróxido, reduz a massa molar do PLA devido a reações laterais [6,7], enquanto que a modificação com GMA não apresenta indícios de redução de massa molar desse polímero. A literatura reporta poucos trabalhos sobre a enxertia de GMA na cadeia de PLA, e a caracterização da massa molar não é realizada. A probabilidade de extensão de cadeia e aumento da massa molar do PLA modificado com GMA pode ser sugerida através de trabalhos da literatura, na qual utilizam o Joncryl®, um modificador comercial multifuncional com grupo epóxi, que relatam o aumento da massa molar nesses sistemas [13,14].

Além disso, a reatividade do grupo anidrido maleico e o grupo epóxi, presente no GMA, são distintos. Enquanto o grupo anidrido maleico pode reagir com os grupos hidroxilas (OH) presentes em fibras naturais ou outros poliésteres, por exemplo, o grupo epóxi reage, preferencialmente, com os grupos ácidos carboxílicos (COOH), também presentes em poliésteres. A literatura não relata estudos nos quais ambos os sistemas (PLA-g-MA e PLA-g-GMA) são comparados. Além disso, a caracterização da massa molar e teor de acidez não são realizados de maneira conjunta. Assim, a principal contribuição desse projeto de doutorado foi estudar a modificação química do PLA com MA ou GMA, através do processamento reativo, visando o ajuste molecular do polímero. As alterações na massa molar do PLA-g-MA e PLA-g-GMA, bem como o teor de acidez dessas amostras, foram investigadas.

1.1 Justificativa

Conforme já mencionado, o estudo da modificação do PLA com os dois diferentes monômeros, anidrido maleico (MA) e metacrilato de glicidila (GMA), não é relatado na literatura como um estudo aprofundado e simultâneo entre os dois sistemas. Além disso, a caracterização da massa molar e teor de acidez dos polímeros modificados não são realizados de maneira associada na maioria dos trabalhos publicados.

A escolha do iniciador nas reações de enxertia é outro ponto importante, pois o tipo de peróxido utilizado pode afetar o teor de funcionalização e degradação do polímero. A utilização de dois peróxidos distintos é reportada na literatura em estudos de modificação química de PLA, entretanto não existe uma comparação direta dos mesmos. O peróxido de dicumila (DCP) e o 2,5 – dimetil – 2,5–di–(t-butilperóxi)hexano (DHBP) (nome comercial Luperox 101 ou Lupersol 101) são frequentemente utilizados [6,8,15–19]. O DCP é sólido em temperatura ambiente, enquanto o DHBP é líquido, fator que dificulta sua utilização em processamento reativo. Devido a isso, DHBP disperso em carbonato de cálcio e sílica precipitada é disponível comercialmente.

Além disso, é importante destacar que a quantificação do teor de enxertia na cadeia do PLA é frequentemente realizada através da titulação dos grupos ácidos, devido à dificuldade de comprovação da enxertia através das técnicas de espectroscopia de infravermelho (FTIR) e ressonância magnética (RMN). Contudo, a degradação do PLA durante o processamento reativo gera um maior teor de grupos ácidos (além do MA ou GMA enxertado na cadeia), impossibilitando a quantificação real do teor de enxertia por meio desta técnica.

Apesar da grande maioria dos estudos acadêmicos limitarem a utilização da modificação química do PLA para compatibilização de compósitos e blendas poliméricas, a investigação da mudança na estrutura molecular do poli(ácido láctico) modificado (como massa molar, teor de acidez e funcionalidade) é extremamente atrativo, pois através do ajuste molecular do PLA um maior

número de aplicações comerciais pode ser alcançado, reduzindo o custo de produção de um novo material.

Com o objetivo de avaliar a efetividade da modificação química e a viabilidade do uso aplicado do PLA modificado, blendas de PLA/PBAT foram obtidas. Para isso, alguns polímeros modificados com anidrido maleico e metacrilato de glicidila (PLA-g-MA e PLA-g-GMA, respectivamente) foram escolhidos e utilizados como compatibilizantes na blenda PLA/PBAT ou como matriz da blenda. Blendas de PLA/PBAT *in situ* (utilizando-se peróxido e os diferentes monômeros) também foram produzidas com o intuito de comparar as diferentes técnicas de compatibilização da blenda. Além disso, como citado anteriormente, a degradação do PLA durante o processamento gera um teor mais elevado de grupos ácidos no polímero. Sendo assim, um PLA degradado durante o processamento também foi utilizado como compatibilizante e como matriz da blenda, a fim de compreender se o aumento do teor de acidez gerado no polímero durante o processamento pode funcionar como compatibilizante quando misturado ao PBAT.

1.2 Objetivo

O principal objetivo desse projeto consistiu em estudar a modificação química do PLA, por processamento reativo, com dois monômeros vinílicos, o anidrido maleico e o metacrilato de glicidila, visando o ajuste molecular do polímero. Para tal, dois tipos de peróxidos (DCP e DHBP), tanto puros como dispersos, foram avaliados nas reações de enxertia e suas propriedades físico-químicas analisadas. Também foi objetivo desse trabalho estudar a influência do teor de ácido formado e massa molar final do PLA modificado, além do tipo de monômero modificador, na compatibilização de blendas PLA/PBAT. O PLA modificado com MA ou GMA foi utilizado como compatibilizante para a blenda e também como matriz, além da obtenção de blendas *in situ*, a fim de comparar os diferentes métodos de preparação e compatibilização.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Poli(ácido láctico)

O poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero biodegradável e biocompatível proveniente de recursos naturais, e pode ser sintetizado a partir de três rotas principais: policondensação direta do ácido láctico (LA), polimerização por abertura de anel do lactídeo (ROP) e através do método de desidratação azeotrópica [2,20]. Possui estrutura química representada pela Figura 2.1.

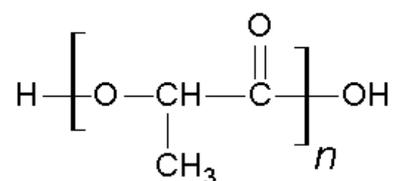


Figura 2.1 - Unidade repetida do poli(ácido láctico).

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 [21]. A Figura 2.2 apresenta os dois tipos de enantiômeros.

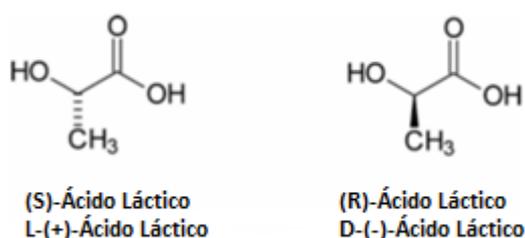


Figura 2.2 - Dois enantiômeros do ácido láctico: (S)- e (R)- ácido 2- hidróxi propanoico. Adaptado [2].

Quase todos ácidos lácticos disponíveis no mercado são produzidos por fermentação, na qual um carboidrato apropriado é convertido em ácido láctico por microrganismos [2]. 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. O processo de fermentação comercial é geralmente conduzido em batelada e tem duração de 3 a 6 dias [21].

A policondensação do ácido láctico origina um polímero vítreo, frágil e de baixa massa molar, o qual não é adequado para a maioria das aplicações, a menos que agentes de acoplagem 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. 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 [21].

A partir da policondensação do ácido láctico e despolimerização do polímero de baixa massa molar gerado, também é possível produzir o lactídeo. Uma segunda rota de produção de PLA de maior massa molar consiste em coletar, purificar e polimerizar o lactídeo, por abertura de anel (ROP), formando assim um PLA de alta massa molar média ($\bar{M}_w > 100.000$ Daltons) [21]. Essa rota é, geralmente, a rota preferencial para fabricação de um PLA de elevada massa molar devido à possibilidade de obtenção de polímeros com propriedades variadas [2]. Os processos de síntese do PLA estão representados na Figura 2.3.

Empresas produtoras de PLA, localizadas em 30 locais no mundo inteiro, desenvolveram uma capacidade de produção de mais de 180.000 toneladas por ano (t/a), sendo o maior produtor a empresa NatureWorks. De acordo com suas próprias previsões, os produtores de PLA planejam expandir consideravelmente sua capacidade produtiva atingindo cerca de 800.000 t/a em 2020 [22].

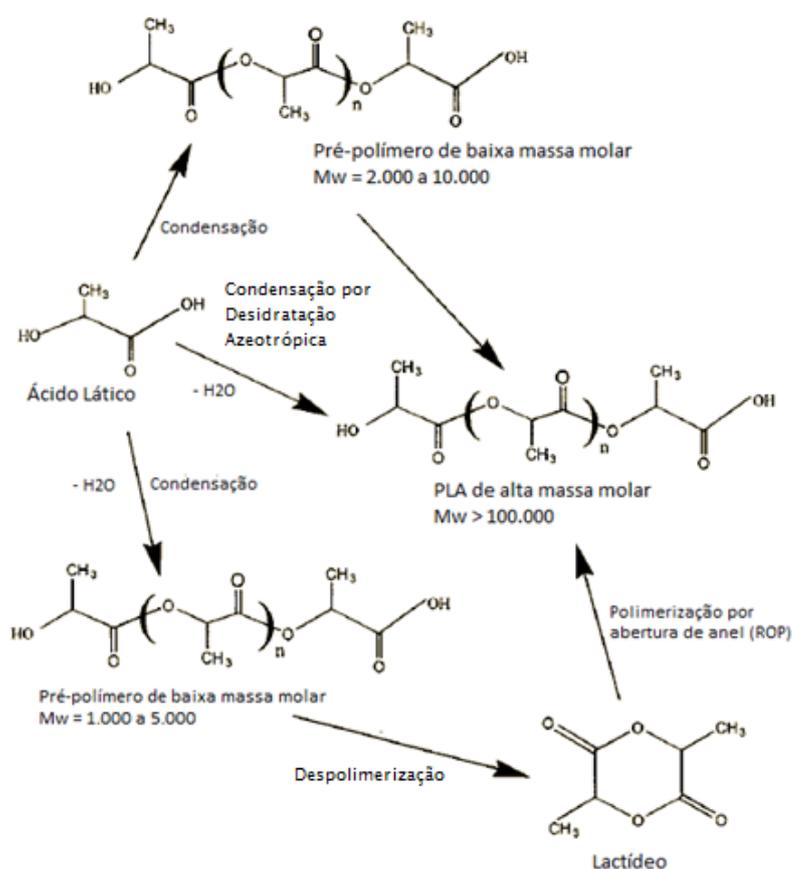


Figura 2.3 - Métodos de síntese para PLA de alta massa molar. Adaptado [21].

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 2.4 [2,23]. Além das três estruturas já mencionadas, uma mistura racêmica de D-lactídeo e L-lactídeo pode existir, denominada rac-lactídeo ou DL-lactídeo. A obtenção do lactídeo é realizada pela despolimerização de um PLA de baixa massa molar sob pressão reduzida [2,21], como ilustrado na Figura 2.3.

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 [21].

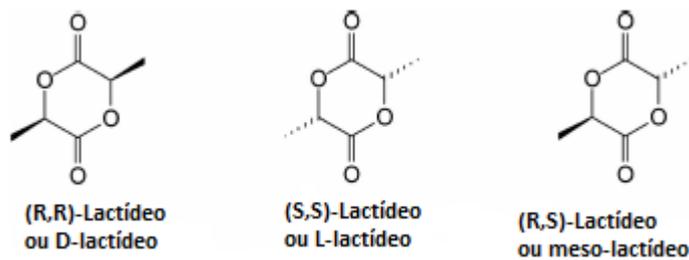


Figura 2.4 - As três estruturas diastereoméricas do lactídeo. Adaptado [2].

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 [24]. O polímero preparado por ROP (*ring-opening polymerization*) é um dos mais comumente estudados devido à possibilidade de um preciso controle químico e, desde modo, a variação das propriedades resultantes de maneira mais controlada, o qual expande seu campo de aplicação [25].

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 [21].

Segundo Liu e colaboradores [26], 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. Esta é a rota adotada para obtenção da maioria dos produtos comerciais [2].

Propriedades do PLA

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% [2]. 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 [23]. PLLA tem estrutura mais compacta e ordenada e, portanto, apresenta propriedades mecânicas superiores e tempos de serviço mais longos [25]. Entretanto, é um polímero rígido, frágil, de baixo alongamento na ruptura, hidrofóbico e degrada em tempos mais longos [2]. O homopolímero PDLA, que pode ser obtido por ROP a partir do monômero D-lactídeo, apresenta uma T_g típica por volta de 58 °C e T_m na faixa de 170-180 °C [23].

O 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_g , induz a cristalização dos mesmos. Além da cristalização através do *annealing*, o resfriamento muito lento pode induzir a cristalização desse polímero [21].

O polilactídeo é muito conhecido por sua facilidade de processamento, biocompatibilidade e biodegradabilidade (principalmente pela hidrólise). Suas propriedades químicas e físicas podem ser muito diferentes devido à presença de um grupo lateral metila ligado ao átomo de carbono alfa (α). Essa estrutura causa quiralidade no carbono α do ácido láctico e, assim, os isômeros L, D e DL são possíveis. Uma ampla faixa de taxas de degradação e propriedades físicas e químicas pode ser obtida variando-se a massa molar e a composição desses copolímeros [25]. Além disso, a qualidade dos monômeros ácido láctico e lactídeo, assim como as mudanças químicas induzidas durante a

polimerização e processamento, são parâmetros cruciais para controle das propriedades resultantes dos produtos de PLA [27].

As propriedades mecânicas do PLA exibem resistência à tração e módulo mais elevados do que outros poliésteres biodegradáveis. Entretanto, apresenta baixa tenacidade e alongamento na ruptura menor do que 10%, fator que limita sua aplicação [23]. 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 [21].

Degradação do PLA

A degradação do PLA ocorre pela hidrólise da ligação éster e não requer a presença de enzimas para catalisar essa reação. A taxa de degradação é dependente do tamanho e formato da peça, da 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 [23,28].

As Figuras 2.5 e 2.6 esquematizam a hidrólise do PLA em condições alcalinas e ácidas, respectivamente. A formação do ácido láctico catalisa a reação de degradação [29].

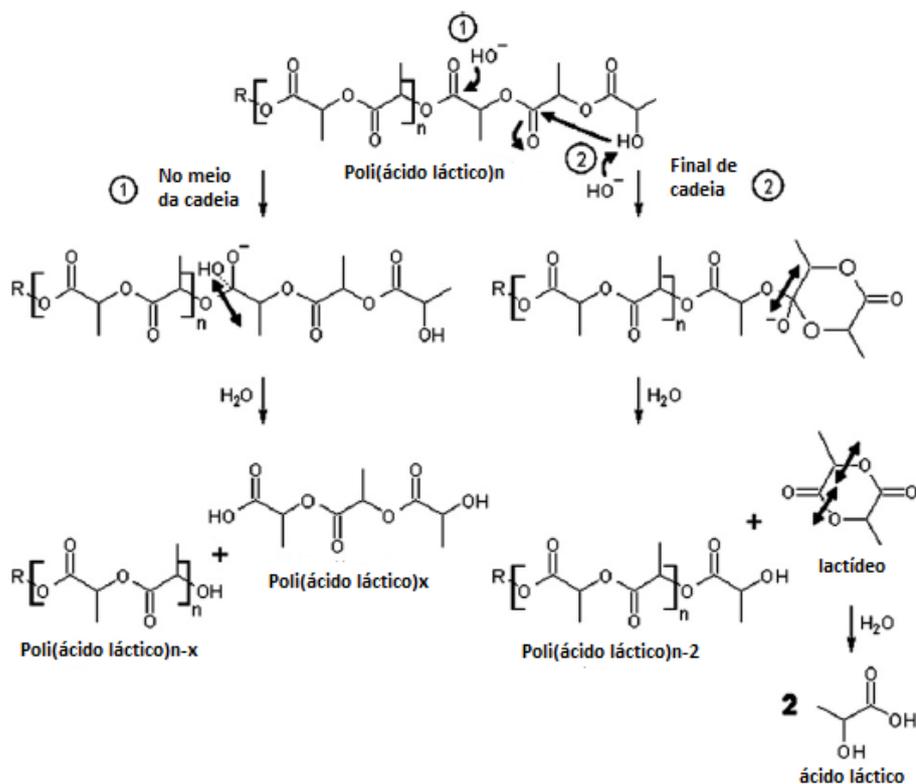


Figura 2.5 - Hidrólise do PLA em condições alcalinas. Adaptado [29].

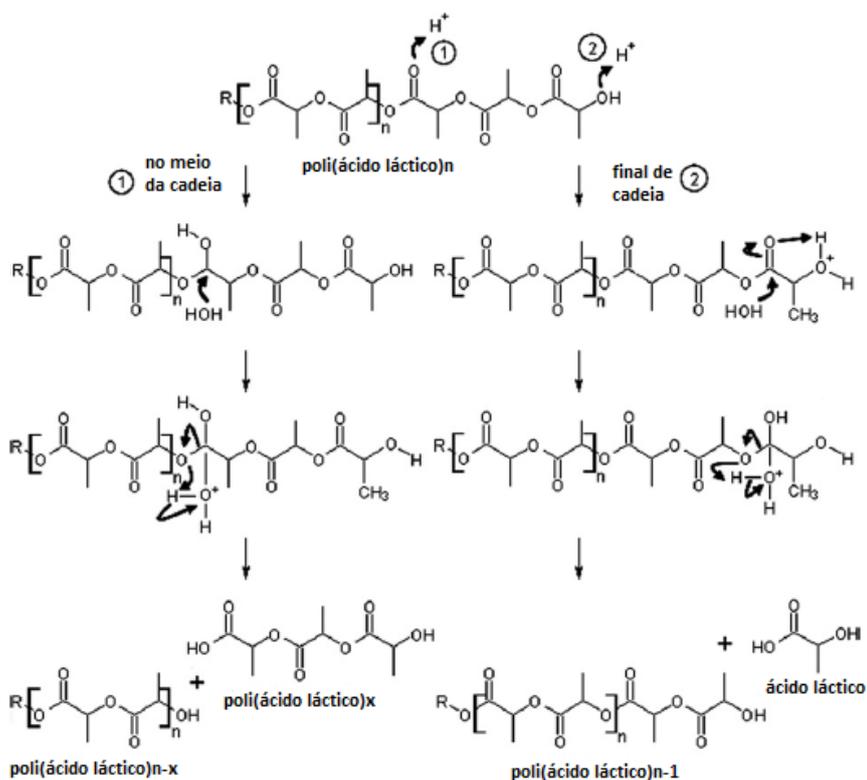


Figura 2.6 - Hidrólise do PLA em condições ácidas. Adpatado [29].

O principal processo de degradação térmica do poli(ácido láctico) foi assumido como sendo uma reação não radicalar com transesterificação intramolecular. Dependendo do ponto na qual a reação ocorre, o produto pode ser uma molécula de lactídeo (Figura 2.7a), um anel oligomérico com mais de duas unidades repetitivas (Figura 2.7b) ou um acetaldeído e monóxido de carbono (Figura 2.7c) [30].

Os tipos de PLA comercial são, geralmente, uma mistura rica em L, já que a maioria das bactérias utilizadas no processo de fermentação produz predominantemente L-ácido láctico. Devido aos problemas na purificação, eles tipicamente consistem em um mínimo de 1-2% de unidades D [1].

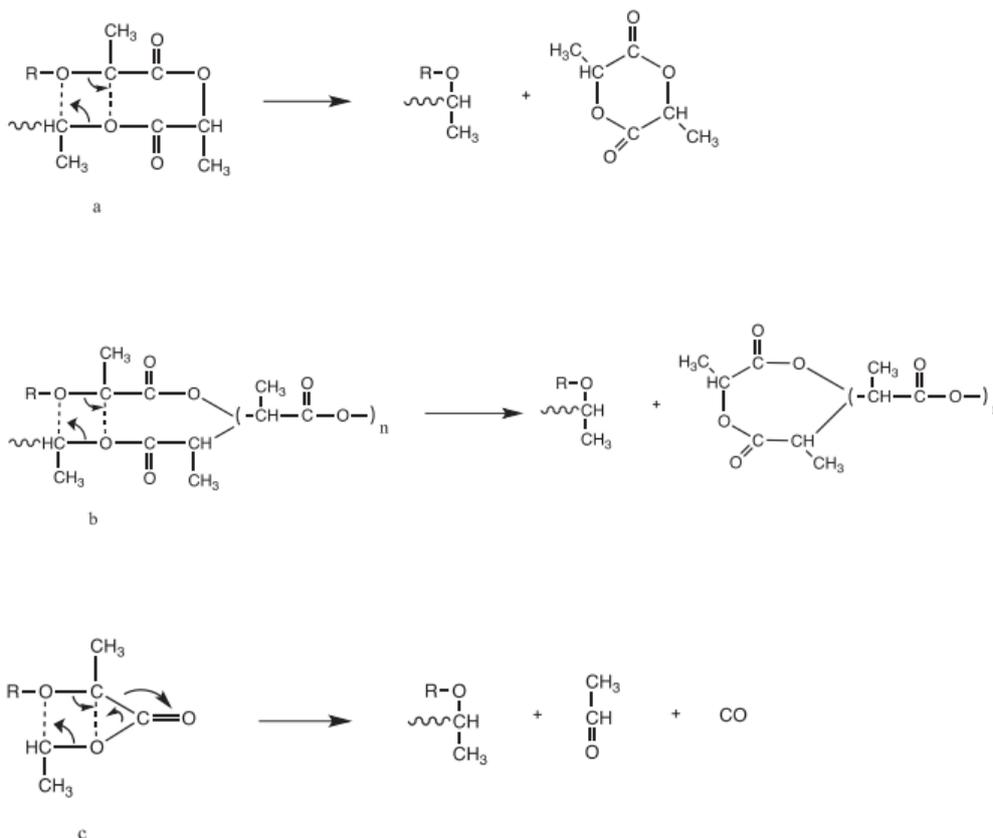


Figura 2.7 - Proposta do mecanismo de degradação térmica do PLA. Adaptado de [31].

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.

Consequentemente, homopolímeros de PLA têm 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 [21].

2.2 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 [32]. 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 [33].

A extrusão reativa é uma rota atrativa para redução de custos no processamento de polímeros, melhorando a viabilidade comercial e competitividade de custos de diversos polímeros [5]. 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 [34]. Esse processo representa uma ferramenta única para produção de polímeros, mediante os diferentes tipos de modificação reativa, de maneira rentável [5].

O processo de extrusão reativa 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, através de degasagem;
- 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 [34].

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 [33].

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 e poliéster e influência do processamento reativo em blendas [6,35–39].

Devido às propriedades intrínsecas do PLA (baixa flexibilidade e tenacidade, baixo HDT e hidrofobicidade) sua modificação química através do processamento reativo possibilita a obtenção de um material com massa molar ajustável e com grupos funcionais específicos, ou seja, objetivando o ajuste molecular desse polímero. Sendo assim, é possível adequar composições para cumprir requisitos de uso final sem a necessidade da criação de novas moléculas.

2.3 Modificação química do PLA

A implantação bem sucedida do PLA em aplicações biomédicas e de consumo se baseia não somente em suas propriedades mecânicas atrativas, comparadas a polímeros convencionas, mas também ao controle de suas propriedades de superfície (como hidrofiliabilidade, rugosidade e funcionalidades reativas) [40]. O aumento da hidrofiliabilidade e introdução de grupos reativos nesse polímero são benéficos para aplicações médicas e controle da taxa de degradação, já que tornam o polímero mais susceptível à degradação abiótica e biótica. Quando o PLA é misturado com polímeros biodegradáveis flexíveis, por exemplo, a introdução de grupos reativos no polímero aumenta a compatibilidade do sistema, objetivando a melhoria da tenacidade da blenda formada. O PLA tem sido modificado, principalmente, para o aumento da sua tenacidade, quando misturado com polímeros biodegradáveis flexíveis, e controle da taxa de degradação. A melhoria da tenacidade é uma necessidade crucial para muitas aplicações de consumo, enquanto que o aumento da hidrofiliabilidade e introdução de grupos reativos são benéficos para aplicações médicas.

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 (peróxidos) e, menos comumente, ar ou radiação ionizante, têm sido utilizados para iniciar reações [34].

Quando longas ramificações são enxertadas na cadeia do polímero, um novo material é obtido, com propriedades físicas diferentes daquelas do homopolímero ou copolímero original. Com ramificações curtas (de até 5 unidades monoméricas), as propriedades mecânicas do polímero podem ser relativamente alteradas ou não, mas apresenta propriedades químicas marcadamente diferentes [32].

A temperatura e o tempo de processamento, quantidade e tipo de monômero e de peróxido utilizados, além da eficiência da mistura são fatores (variáveis) que influenciam na eficiência e comprimento de enxertia, bem como na degradação do polímero.

Quando o peróxido é utilizado como iniciador da modificação química, este deve sofrer a cisão de sua ligação RO–OR para que haja a formação dos radicais peroxila (RO•), que são suficientemente reativos para abstrair um átomo de H da cadeia polimérica [41]. A estabilidade ou reatividade relativa dos radicais formados pode estar correlacionada à estrutura do peróxido. Determinados iniciadores tem maior tendência em abstrair hidrogênio da cadeia polimérica, influenciando na eficiência de enxertia e propriedades do fundido [42]. Além disso, durante o processamento reativo é importante que praticamente todo o peróxido seja consumido. A taxa de decomposição do peróxido é medida através do tempo de meia vida ($t_{1/2}$), que é o tempo necessário para que 50% do peróxido se decomponha à determinada temperatura [42].

Os iniciadores peróxido de dicumila (DCP) e 2,5–dimetil–2,5–di–(t–butilperóxi) hexano (DHBP) são muito utilizados em estudos de funcionalização de PLA com MA e GMA. Apesar dos dois serem classificados como peróxido de dialquila e possuem tempos de meia vida próximos (30 e 35 segundos à 180 °C, para o DCP e DHBP, respectivamente), o DCP forma dois radicais peroxila (RO•) enquanto o DHBP pode formar um radical bifuncional •ORO•, além dos dois radicais peroxila. Além disso, como foi dito anteriormente, a estabilidade ou reatividade relativa dos radicais formados pode estar correlacionada à estrutura do peróxido e, portanto, a capacidade de abstração

do H da cadeia polimérica é diferente para cada um, refletindo na eficiência de enxertia da reação. Também possuem diferentes graus de partição na mistura de PLA com os diferentes monômeros.

Os monômeros vinílicos escolhidos em reações de enxertia via radical livre, por sua vez, devem satisfazer os seguintes critérios: a) Ter estabilidade suficiente nas condições de processamento; b) ter pouca ou nenhuma tendência à homopolimerização; c) atender aos critérios de saúde e segurança. O último critério é muito importante na área industrial [43].

O tipo de monômero utilizado (MA ou GMA) também pode afetar a eficiência e comprimento de enxertia. Uma determinada dificuldade do MA em ser atacado por um radical livre pode ser explicado por: a) forte impedimento estérico devido a di-substituição dos dois grupos carbonilas adjacentes às posições 1 e 2 da dupla ligação; b) deficiência de elétrons em torno da dupla ligação, devido a atração desses elétrons pelo grupo carbonila; e ainda c) simetria da ligação dupla e nuvem eletrônica [44].

O anidrido maleico pode reagir com o PLA, tanto por condensação dos grupos ácidos carboxílicos do anidrido com os grupos hidroxilas do PLA (Figura 2.8a), como por reações radiculares, iniciadas pelo peróxido, cujos radicais gerados em determinadas temperaturas, abstraem H da cadeia do PLA, gerando um radical na macromolécula e adicionam o anidrido maleico, através de sua dupla ligação (Figura 2.8b).

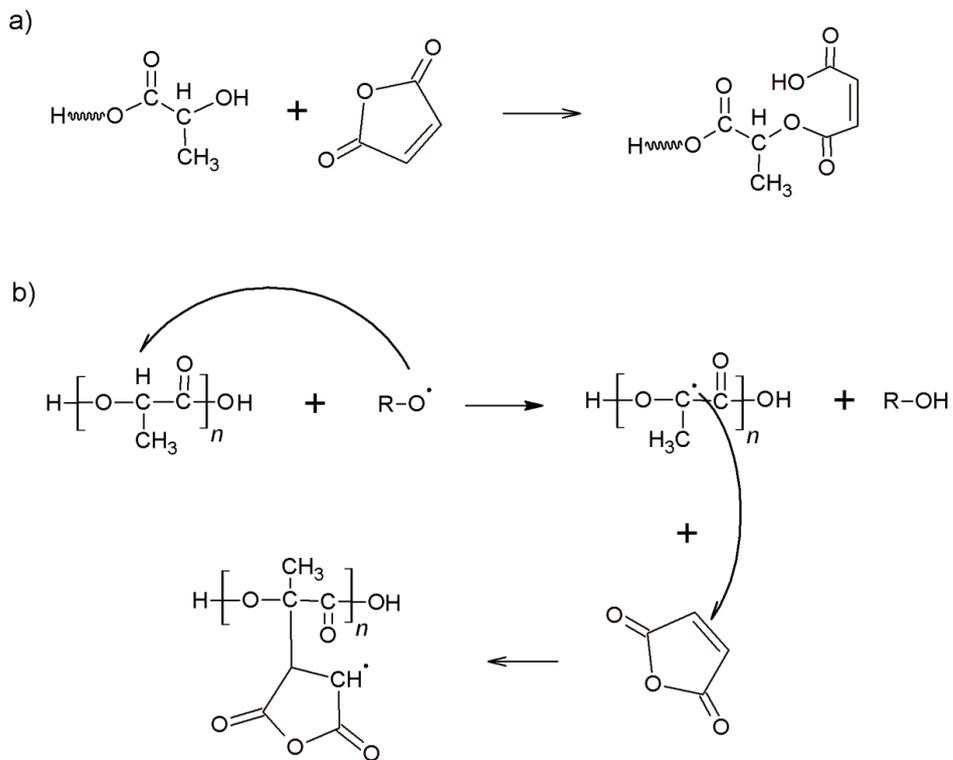


Figura 2.8 - Possíveis mecanismos de reação entre o PLA e o MA, na ausência (a) e na presença (b) de peróxido.

Os mesmos mecanismos de reação são possíveis entre o PLA e o GMA, entretanto, o grupo epóxi do GMA pode reagir por condensação, preferencialmente, com os grupos finais ácidos carboxílicos do PLA (Figura 2.9a). Na presença de peróxido, a reação preferencial também será de adição, com a abstração do hidrogênio do carbono secundário do PLA e posterior reação através da dupla ligação do GMA (Figura 2.9b).

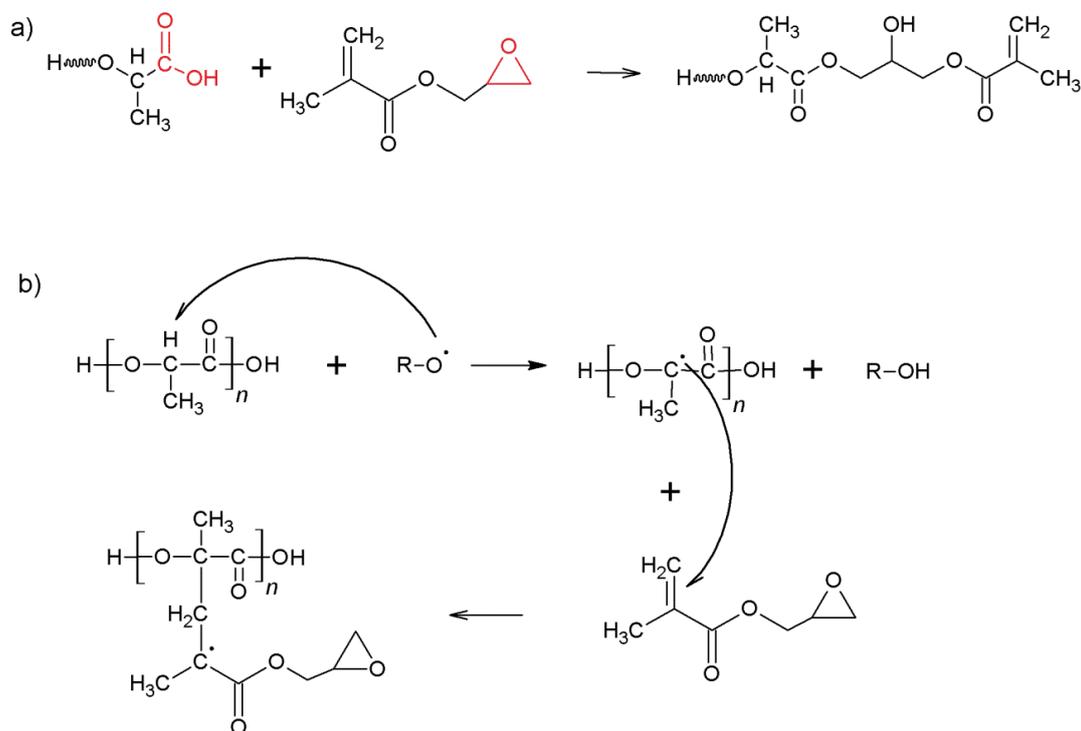


Figura 2.9 - Possíveis mecanismos de reação entre o PLA e o GMA, na ausência (a) e na presença (b) de peróxido.

A reatividade dos grupos hidroxilas e ácidos carboxílicos presentes no PLA é bastante diferente em relação aos modificadores normalmente utilizados para compatibilização. O grupo epóxi do GMA pode reagir tanto com os grupos de ácidos carboxílicos quanto com os grupos hidroxilas do PLA, entretanto, a reatividade com os grupos de ácidos carboxílicos é maior do que com os grupos hidroxilas. Na verdade, estudos têm mostrado que nenhuma reação ocorre entre o grupo hidroxila e o grupo epóxi acima de 220 °C. Em contrapartida, reações rápidas sempre ocorrem entre o grupo de ácido carboxílicos e o grupo epóxi a temperaturas menores do que 200 °C [45].

Orr e colaboradores [46] estudaram a cinética de reação e calcularam suas taxas de conversão para nove reações de acoplamento através de reações de cadeias poliméricas funcionalmente terminadas. 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 no final de 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 em batelada tipo banbury à temperatura de 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 as concentrações dos grupos funcionais utilizados no trabalho são muito menores do que as concentrações desses grupos utilizadas em compatibilização de blendas, por exemplo.

Apesar da baixa reatividade do anidrido maleico com grupos hidroxilas, como demonstrado no trabalho de Orr e colaboradores, concluímos que 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 somente da constante da reação.

Um trabalho realizado por Cumkur e colaboradores [47] exemplificam as diferenças entre as reatividades do grupo epóxi, presente no GMA, e do grupo MA quando utilizados como compatibilizantes. Nesse estudo, nanocompósitos de PLA foram preparados com cinco tipos de nanorgilas modificadas organicamente. Duas borrachas, etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA) e etileno-acrilato de butileno- anidrido maleico (E-BA-MA), foram utilizadas como modificadores de impacto. A dispersão da argila, tamanho de gota do compatibilizante e propriedades de tração foram distintamente dependentes do tipo de compatibilizante utilizado. A compatibilidade entre duas argilas e o E-GMA resultaram em uma melhor dispersão, acarretando em módulo de tração e tenacificação mais elevados entre essas composições estudadas. Segundo os autores, uma estrutura ramificada foi formada devido à elevada reatividade do grupo epóxi do GMA e os grupos finais do PLA, resultando em alta resistência ao impacto.

Carlson e colaboradores [6] estudaram a enxertia de anidrido maleico (MA) em PLA através de extrusão reativa. A concentração de 2 wt% de MA na presença de 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperóxi) hexano (DHBP) como iniciador foi utilizado para todos os experimentos. Duas temperaturas de reação foram estudadas (180 e 200°C) com concentração de peróxido variando entre 0 e 0,5 wt%. Nessas condições, entre 0,066 e 0,672 wt% de MA foi enxertado no PLA. O aumento da quantidade de iniciador resultou em um aumento do teor de enxertia, bem como uma diminuição da massa molar do polímero. Esse método se mostrou eficiente para promover uma forte adesão interfacial entre o PLA e o amido.

Hwang e colaboradores [16] 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 ressonância magnética nuclear (¹H NMR).

Fowlks e Narayan [9] 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 da lamela 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, 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 com o PLA-g-MA estava presente. 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.

Thanh e colaboradores [17] investigaram o efeito do tempo de mistura (7, 10 e 14 minutos) nas propriedades mecânicas e no comportamento de cristalização de PLA enxertado com GMA (PLA-g-GMA). A reação aconteceu

no estado fundido através de misturador interno. Peróxido de dicumila (DCP) (0,2 wt%) foi utilizado como iniciador e o teor de GMA utilizado foi de 10 wt%. Um tempo de mistura ideal de 10 minutos foi observado para fornecer o mais elevado alongamento na ruptura para o PLA-g-GMA.

Wang e colaboradores [48] estudaram a incorporação de um PLA modificado com GMA (PLA-g-GMA) na compatibilização de compósitos de PLA com fibra de bambu (PLA/BF) (85/15). Para a preparação do PLA modificado, 20 pcr de GMA e 2 pcr de iniciador (peróxido de benzoíla ou terc-butil benzoato) foram utilizados. A quantificação do teor de GMA inserido no PLA foi realizada através da análise de elementos e espectroscopia na região do infravermelho e a quantidade de PLA-g-GMA nos compósitos foi variada (0, 5, 10, 15, 20 e 25 pcr). Através da análise das superfícies de fratura dos compósitos, por microscopia eletrônica de varredura, os autores observaram uma maior adesão interfacial entre a fibra de bambu e a matriz de PLA com a incorporação de compatibilizante. O módulo elástico e a resistência à tração dos compósitos de PLA/BF aumentaram com a adição de PLA-g-GMA, e a temperatura de decomposição térmica dos compósitos também foi aumentada.

Liu e colaboradores [39] utilizaram um PLA modificado com GMA (PLA-g-GMA) como compatibilizante para a blenda PLA/amido (50/50). O teor de GMA enxertado na cadeia do PLA foi máximo (11%) quando a quantidade de GMA adicionada foi de 20% em peso. O teor de enxertia foi determinado com espectroscopia de H-RMN através do cálculo da área relativa aos picos característicos do PLA e GMA. As blendas que, segundo os autores, foram compatibilizadas com 15% do compatibilizante PLA-g-GMA apresentaram maior adesão de fases, além de resistência à tração na ruptura, módulo de elasticidade e % de alongamento na ruptura mais elevados do que a blenda sem compatibilizante.

Portanto, devido às diferenças de reatividade entre o anidrido maleico e o grupo epóxi do metacrilato de glicidila, bem como a influência do tipo de peróxido utilizado em reações de enxertia, o presente trabalho objetivou investigar as mudanças no poli(ácido láctico), em termos de massa molar e teor

de acidez, após a modificação química com MA e GMA. Dois tipos de peróxidos comerciais foram investigados. Peróxido de dicumila (DCP) e 2,5-Dimetil-2,5-Di-(T-Butilperóxi) Hexano (DHBP) foram utilizados puros e dispersos em carbonato de cálcio. Esse trabalho também teve por objetivo estudar a influência do teor de ácido formado e massa molar final do PLA modificado, além do tipo de monômero modificador, na compatibilização de blendas PLA/PBAT.

2.4 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 elevada massa molar e estrutura molecular ramificada [49].

A estrutura química do PBAT está representada na Figura 2.10.

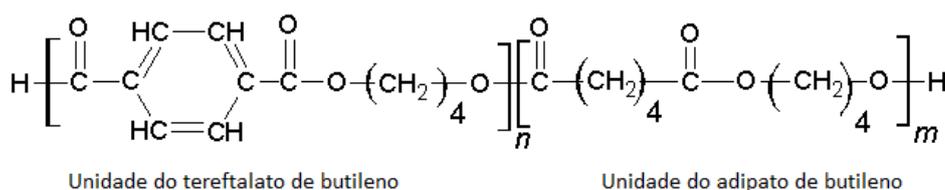


Figura 2.10 - Unidade repetitiva do poli(adipato-co-tereftalato de butileno), PBAT.

A relação entre os meros aromático e alifático 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 [50].

É um polímero semicristalino com temperatura de fusão na faixa de 110-120° C [51].

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 [52] 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 por 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 módulo à tração mais elevado, 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 [53]. A Tabela 2.1 apresenta um resumo de propriedades do PBAT produzido pela BASF.

Tabela 2.1- Propriedades do PBAT comercial Ecoflex® F BX 7011. Adaptado [54].

	Ecoflex® F BX 7011
Densidade	1,25-1,27
T _m (° C)	110-115
Módulo (N/mm ²) (ISO 527)	95-80
Alongamento na Ruptura (%) (ISO 527)	560-710
Resistência a tração (N/mm ²) (ISO 527)	35-44

2.5 Blendas poliméricas

A mistura de polímeros tem sido identificada como um método versátil e econômico de se produzir novos materiais multifásicos, que são capazes de satisfazer a uma demanda complexa de desempenho [55].

De maneira usual, blendas poliméricas podem ser 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 [56].

A característica mais importante de uma blenda polimérica é o seu comportamento de fase. Blendas poliméricas podem exibir miscibilidade ou separação de fases e vários níveis de mistura entre os extremos (miscibilidade parcial) e a termodinâmica é a chave para o entendimento do seu comportamento e de suas propriedades [57,58].

No contexto de blendas poliméricas, miscibilidade pode ser definida como o grau de mistura necessário para produzir propriedades esperadas de um material de uma só fase. Entretanto, isso não significa uma mistura ideal em nível segmentar e flutuações de concentrações de polímeros miscíveis são esperadas ser da ordem de muitos nanômetros [58].

Para que ocorra a miscibilidade, a variação da energia livre da mistura (ΔG_m), ilustrada na Equação 2.1, deve ser negativa.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (2.1)$$

onde, ΔG_m é a variação molar de energia livre de mistura, ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura (calor de mistura), ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura e T é a temperatura absoluta.

O desenvolvimento da Equação 2.1 para uma expressão mais específica de energia livre de mistura é dado pelo resultado clássico:

$$\Delta G_m = B\phi_A\phi_B + RT \left[\frac{\rho_A\phi_A \ln \phi_A}{M_A} + \frac{\rho_B\phi_B \ln \phi_B}{M_B} \right] \quad (2.2)$$

onde, B é o parâmetro binário de densidade de interação entre os segmentos, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, ρ_i , ϕ_i e M_i são a densidade, fração volumétrica e massa molar do componente i, respectivamente. Esta equação reúne um termo de entalpia de mistura, desenvolvido por Hildebrand, Scatchard e van Laar (primeiro termo a direita da igualdade) com uma expressão para a entropia combinatorial de mistura, dada por Flory e Huggins (o termo entre colchetes). Devido à elevada massa molar dos polímeros, o termo da entalpia de mistura ($B\phi_A\phi_B$) determina o comportamento de fase de uma blenda polimérica [58,59].

Além disso, outra condição deve ser satisfeita para que o sistema seja miscível e exiba estabilidade em toda a faixa de composições:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2.3)$$

onde, ϕ_i é a fração volumétrica de cada componente i [60].

Valores negativos para a Equação 2.3 (mesmo que $\Delta G_m < 0$) podem produzir uma área no diagrama de fase dos polímeros onde a mistura irá se separar em uma fase rica no polímero 1 e uma fase rica no polímero 2 [58].

Para materiais de baixa massa molar, o aumento da temperatura geralmente acarreta um aumento de miscibilidade, já que o termo $T\Delta S_m$ aumenta, conduzindo, portanto, a valores negativos de ΔG_m . Em componentes de elevada massa molar o termo $T\Delta S_m$ é pequeno e outros fatores (tais como as contribuições da entropia não-combinatorial e dos valores de ΔH_m dependentes da temperatura) podem dominar e conduzir a um comportamento reverso, isto é, a diminuição da miscibilidade com o aumento da temperatura [58].

Portanto, enquanto misturas de líquido-líquido ou de polímero-solvente usualmente exibem temperaturas críticas superiores de solubilização (*ucst* -

upper critical solution temperatures), misturas polímero-polímero geralmente exibem temperaturas críticas inferiores de solubilização (*lcst* - *lower critical solution temperatures*). A Figura 2.11 ilustra esquematicamente esse comportamento [58].

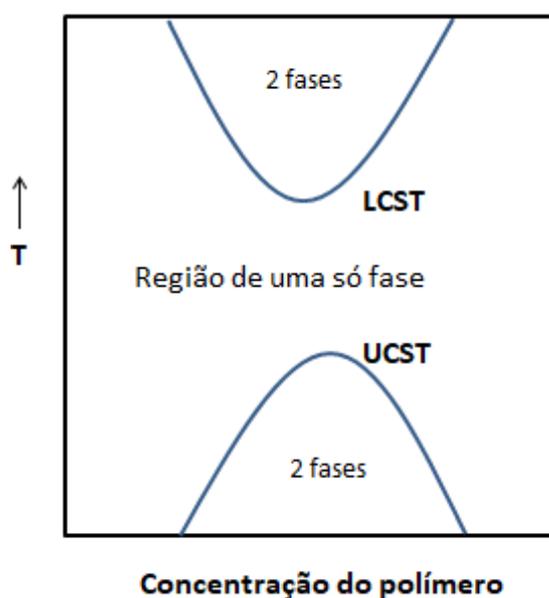


Figura 2.11 - Diagrama de fases genérico mostrando o comportamento LCST (lower critical solution temperatures) e UCST (upper critical solution temperatures) para blendas poliméricas.

A teoria de Flory-Huggins é incapaz de prever o comportamento LCST e a miscibilidade polímero-polímero. Entretanto, outras teorias são frequentemente utilizadas para interpretar e prever o equilíbrio de fases em sistemas multicomponentes contendo polímeros, na qual exibem o comportamento UCST [57].

2.5.1 Microrreologia

A grande maioria das blendas poliméricas é imiscível e, portanto, o estudo do desenvolvimento da morfologia de fases nesses sistemas, durante o processamento e mistura no estado fundido, se faz necessário.

A microrreologia é uma área da reologia que tem por objetivo relacionar as propriedades reológicas macroscópicas de sistemas dispersos, como

elasticidade e viscosidade, a partir de uma descrição detalhada das mudanças em elementos de volume durante o fluxo. Ela permite que se faça uma correlação entre a reologia e a morfologia de sistemas dispersos, que por sua vez determinam o desempenho de produtos finais [57].

A característica viscoelástica dos polímeros fundidos faz com que a previsão da morfologia final das fases não seja simples, devido ao complicado comportamento reológico desses materiais. Além disso, os campos de fluxo em equipamentos de mistura e processamento são complexos e a história termomecânica é dificultada pela substancial produção de calor [55].

Quando dois polímeros imiscíveis são misturados no estado fundido, uma fase é mecanicamente dispersa em outra fase. O tamanho e a forma da fase dispersa dependem dos parâmetros de processamento, da reologia, propriedades interfaciais e composição da blenda [61]. A quebra da gota (fase dispersa) é um evento decisivo para a formação da morfologia. Sob fluxo, a forma da gota é dada por uma competição entre uma tensão imposta pelo fluxo (forças termomecânicas), a qual tende a deformar a gota, e uma tensão interfacial (forças termodinâmicas), a qual tende a manter a gota esférica [55]. A relação entre essas tensões é dada pelo número capilar, Ca , desenvolvida por Taylor para sistemas newtonianos [55,59,61] :

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\sigma} \quad (2.4)$$

onde, η_m é a viscosidade da matriz, $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento imposta pelo fluxo, R é o raio da gota não deformada e σ é a tensão interfacial. Acima de um valor crítico, representado por Ca_{crit} , a gota se torna instável e finalmente se rompe [59].

Para um fluxo de cisalhamento simples em fluidos newtonianos, Taylor balanceou as forças interfaciais e as de cisalhamento e obteve uma relação para o tamanho máximo de gota, que apresenta um comportamento estável, dado por [61]:

$$D = \frac{4\sigma(\eta_r+1)}{\dot{\gamma} \eta_m \left(\frac{19}{4}\eta_r+4\right)} \quad (2.5)$$

onde, σ é a tensão interfacial, η_r é a razão de viscosidade ($\eta_r = \eta_d/\eta_m$), $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento imposta pelo fluxo, e η_m é a viscosidade da matriz.

A equação 2.5 mostra que a razão de viscosidade, a tensão de cisalhamento, a tensão interfacial, assim como o diâmetro da gota são variáveis críticas a serem consideradas no controle de deformação e quebra de partículas em fluidos newtonianos. No entanto, ela não leva em consideração a coalescência dessas partículas [59].

Durante a mistura no estado fundido, a fase dispersa tem progressivamente seu tamanho reduzido até um determinado diâmetro de gota. Como o diâmetro diminui, a quebra da gota se torna cada vez mais difícil. Estudos experimentais revelaram que o tamanho final de partículas em sistemas poliméricos era maior do que o previsto teoricamente. Além disso, o desvio de tamanho era maior em sistemas mais concentrados. Isso pode ser explicado devido à coalescência das partículas, que pode ser acelerada pelos mesmos fatores que favorecem a quebra da gota, como por exemplo, taxas de cisalhamento mais elevadas. Sendo assim, seu efeito deve ser considerado na morfologia final de blendas imiscíveis [62].

O processo de coalescência entre partículas pode ser explicado pela teoria da drenagem de filme (“*film drainage*”), ilustrada na Figura 2.12. Ela prediz que um filme de matriz é estreitado entre duas partículas que se aproximam. Essa teoria leva em consideração que as gotas são deformáveis e a eficiência da coalescência, devido à resistência imposta pelo filme de matriz, depende da mobilidade das partículas. Assume-se que a coalescência ocorre quando o intervalo entre as duas partículas atinge um valor crítico na qual o filme de matriz se rompe. Essa teoria, entretanto, não considera o efeito de distribuição de tamanhos de partículas no processo de coalescência. [63].

Outra teoria importante é a teoria da trajetória de partículas (“*trajectory theory*”), na qual considera as interações hidrodinâmicas relacionadas à trajetória das partículas durante o fluxo. A Figura 2.13 ilustra uma possível colisão entre uma partícula de maior diâmetro (D1) e outra de menor diâmetro

(D2), e mostra algumas possíveis trajetórias para a partícula menor. Se as interações hidrodinâmicas fossem desprezadas, a colisão iria ocorrer para todas as partículas pequenas, que se movem em direção à partícula maior, dentro do cilindro definido por $D1 + D2$. Entretanto, na realidade, as interações hidrodinâmicas ocasionam o desvio das trajetórias das partículas, assim, somente as partículas dentro da região do cilindro reduzido, de diâmetro Y_c , irão colidir com a partícula maior. Como resultado, a eficiência da coalescência entre partículas pequenas e partículas grandes é significativamente reduzida [63].

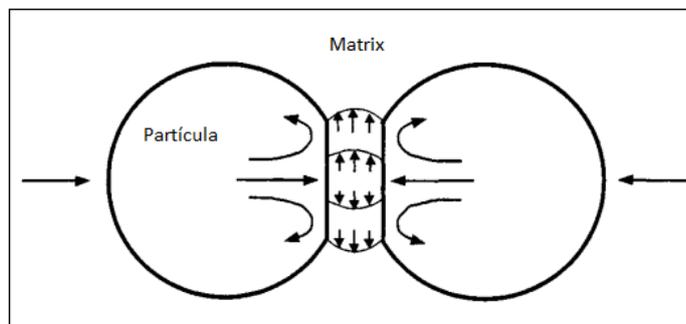


Figura 2.12 - Duas gotas deformáveis colidindo, ilustrando a teoria da drenagem de filme. Modificado de [63].

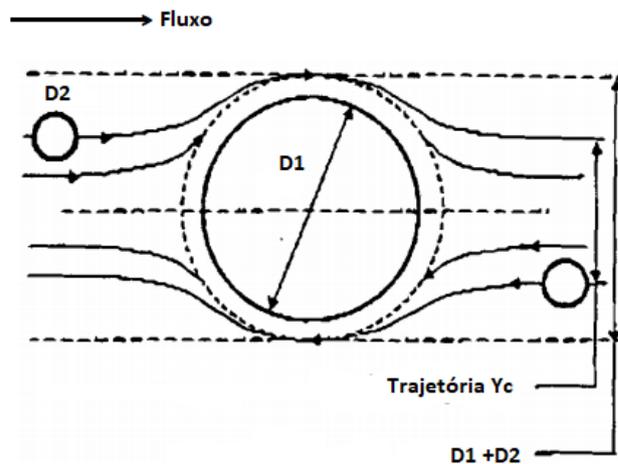


Figura 2.13 - Trajetórias e captura de diâmetros de partículas se movendo em direção umas às outras. Modificado de [63].

Ambas as teorias possuem suas limitações e devem ser utilizadas com cautela. 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. Nesse sentido, a supressão do processo de coalescência é muitas vezes requerida.

Apesar das teorias se basearem primordialmente em sistemas diluídos, na prática, a concentração da fase dispersa pode ser aumentada e a morfologia pode sofrer alterações, passando pela formação de gotas descontínuas, quase esféricas, para gotas progressivamente interligadas. Em uma determinada concentração, chamada de fração volumétrica de inversão de fase, a distinção entre as fases dispersa e matriz desaparece, e a morfologia do sistema se torna cocontínua [64].

A inversão de fases pode ser definida como um processo nas quais duas fases alteram suas funções: a antiga matriz passa a ser a fase dispersa, e a fase dispersa passa a ser matriz no sistema. Morfologias cocontínuas são formadas em determinada faixa de concentração em torno da concentração da inversão de fases, na qual se define o intervalo de cocontinuidade [65].

2.5.2 Compatibilização de blendas imiscíveis

Utracki [66] define a compatibilização como uma modificação nas propriedades interfaciais de blendas poliméricas imiscíveis, resultando em uma redução no coeficiente de tensão interfacial e na formação e estabilização de uma morfologia desejada. Portanto, a compatibilização é um processo essencial quando se pretende atingir morfologias controladas objetivando uma propriedade final específica.

São três os objetivos do processo de compatibilização: i) redução da tensão interfacial da blenda; ii) estabilização da morfologia contra tensões elevadas durante o processamento; iii) aumento da adesão entre as fases no estado sólido [66].

A utilização de um polímero como compatibilizante é uma estratégia para aumentar o grau de compatibilidade de uma blenda imiscível e reduzir o tamanho da fase dispersa.

A formação de copolímeros pela reação de acoplamento entre grupos funcionais ligados ao polímero é de enorme interesse para compatibilização de blendas. A quantidade de copolímero formado reativamente deve ser suficiente para compatibilizar a blenda e/ou aumentar a adesão durante o processamento [67].

Os copolímeros em bloco utilizados como compatibilizantes, além de reduzirem o tamanho da fase dispersa devido à redução da tensão interfacial da blenda, também atuam nessa função suprimindo o processo de coalescência [68]. Dois mecanismos de supressão da coalescência podem ser observados na Figura 2.14.

O mecanismo ilustrado na Figura 2.14a) é resultado da compressão entre os segmentos do copolímero em bloco que estão ligados na interface, gerando um efeito repulsivo entre as partículas e, evitando assim, a coalescência. O mecanismo ilustrado na Figura 2.14b), por outro lado, propõe que a supressão de coalescência ocorre devido a um gradiente de concentração do copolímero na interface, induzido por uma força denominada Marangoni. A origem da formação desse gradiente de concentração pode ser explicada quando duas gotas se aproximam e a matriz é espremida para fora. Esse fluxo de compressão transporta os copolímeros em bloco na interface para fora das lacunas das partículas, formando o gradiente de concentração, evitando assim a coalescência [68].

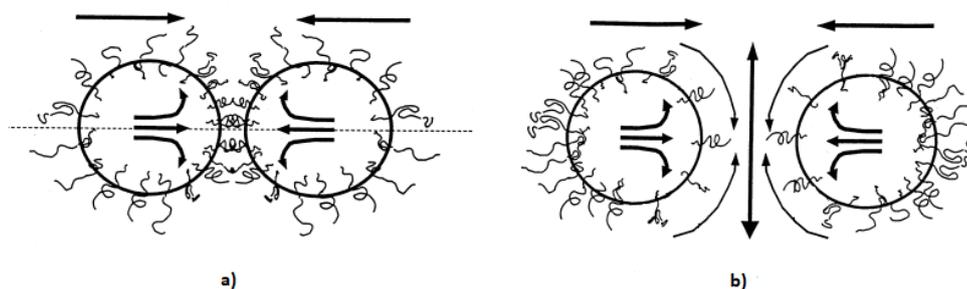


Figura 2.14 - Ilustração de dois mecanismos propostos para a supressão da coalescência; a) repulsão estérica e b) efeito Marangoni. Modificado de [68].

É importante salientar que a maioria das teorias que descrevem a quebra e coalescência de partículas foi derivada de sistemas diluídos, onde as interações simultâneas de mais do que duas partículas não foram consideradas [55].

Já é bem entendido na literatura que o tamanho final da fase dispersa é dado por uma competição entre os processos de quebra e de coalescência. A compatibilização foi vista como um método que reduz a tensão interfacial das blendas ao mesmo tempo em que reduz o processo de coalescência.

Os métodos utilizados para compatibilizar uma blenda polimérica podem ser divididos em duas categorias: 1) adição de uma pequena quantidade de um terceiro componente na blenda que pode ser miscível ou reagir com um dos componentes; 2) compatibilização reativa, a qual utiliza estratégias como transações e formação reativa de copolímeros. Diferentes estratégias conduzem a blendas com diferentes propriedades e o fator econômico da compatibilização deve ser levado em consideração [66].

2.6 Blenda PLA/PBAT

Entre os biopolímeros, o poli(ácido láctico) tem mostrado significativo crescimento comercial devido sua natureza compostável e de base biológica, resistência mecânica, disponibilidade de mercado e baixo preço comparado a outros biopolímeros. Entretanto, exibe comportamento frágil, dificultando sua utilização em algumas aplicações, conforme já mencionado. Uma proposta economicamente viável para superar a fragilidade desse polímero é a obtenção de blendas poliméricas de PLA [69].

O poli(adipato-co-tereftalato de butileno), PBAT, é um copolímero comercialmente disponível de elevada flexibilidade, excelente resistência ao impacto e boa processabilidade, além de ser biodegradável. Para aumentar a flexibilidade e resistência ao impacto do PLA, blendas de PLA/PBAT podem ser obtidas e são amplamente relatadas na literatura [10,53,69–80].

A blenda PLA/PBAT é imiscível e sua morfologia de fases é estudada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) ou microscopia de força atômica (AFM) [14,69,70,73,76]. O controle da morfologia de fases, visando maior dispersão e cominuição da segunda fase, pode ser obtida através da redução da tensão interfacial da blenda utilizando-se monômeros reativos, como o GMA [70] e o MA [74]. Além disso, oligômeros comerciais com funcionalidades de grupo epóxi são frequentemente utilizados nos estudos de compatibilização da blenda PLA/PBAT, principalmente porque atuam também como extensores de cadeia, aumentando a massa molar do polímero e melhorando sua resistência no estado fundido [13,14,73].

Al-Itry e colaboradores [14,73] investigaram a utilização do Joncryl®, um extensor de cadeia multifuncional com grupos epóxi em sua estrutura, em blendas PLA/PBAT (80/20). Medidas de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) e viscosidade intrínseca do PLA e PBAT modificados confirmaram o aumento da viscosidade e massas molares desses polímeros. O efeito da compatibilização reativa das blendas PLA/PBAT foi confirmado através da redução do tamanho de fases e aumento do módulo de Young e deformação na ruptura, utilizando-se MET, MEV e ensaios de tração [14]. As propriedades interfaciais das blendas de PLA/PBAT, além das propriedades reológicas e morfológicas, também foram investigadas pelo grupo. A diminuição da tensão interfacial na blenda utilizando-se o Joncryl® e a formação do copolímero PLA-Joncryl-PBAT foram destacadas. Um novo pico de relaxação relativo ao copolímero, em tempos maiores que os picos do PLA e PBAT, foi detectado através do espectro de relaxação, e os autores assumiram que o mesmo estava localizado preferencialmente na interface [73].

Kumar e colaboradores [70] utilizaram um polímero enxertado com GMA como compatibilizante reativo para melhorar a tensão interfacial da blenda PLA/PBAT (75/25), em compatibilização *in situ*. Argila organicamente modificada foi adicionada ao sistema com objetivo de aperfeiçoar as propriedades mecânicas do material. As blendas foram preparadas em um misturador em batelada (Haake) e o teor de GMA e argila foram variados de 3 a 5 wt%. Os corpos de prova foram obtidos por compressão para ensaios posteriores. A incorporação de 3-5 wt% de GMA aumentou a resistência ao impacto da blenda, entretanto, diminuiu sua resistência à tração. Na presença do GMA, as camadas de argila revelaram-se intercaladas e esfoliadas, e houve melhor dispersão do PBAT na matriz de PLA.

A utilização apenas de peróxido para compatibilização da blenda PLA/PBAT (80/20 e 70/30) também foi investigado [75,81]. Uma provável extensão de cadeia da blenda foi observada através de medidas de índice de fluidez (MFI) quando comparada com as blendas sem a utilização do peróxido (di-terc-butil peróxido isopropilbenzeno – Perkadox12s). O tamanho das partículas também foi reduzido com a utilização do mesmo [75].

Objetivando a melhoria da resistência no fundido de PLA expandido, Yuan e colaboradores [10] utilizaram MA (1, 2, 3 e 4 wt%) e peróxido (2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperóxi)hexano, L101) (0,5 wt%) na preparação de concentrados da blenda PLA/PBAT (90/10) a fim de melhorar a compatibilidade entre o PLA e o PBAT. As células apresentaram tamanho muito maior com o aumento do teor de MA. Entretanto, quando o teor de MA excedeu 2 wt%, um elevado número de células tornaram-se de formato irregular e de distribuição não uniforme devido a elevada resistência do fundido e colapso das células..

A modificação do PLA com MA (na presença e ausência de DCP) e sua utilização em blendas PLA/PBAT (70/30) também foi investigado por Rigolin em trabalho de mestrado [82]. O efeito da modificação na massa molar (MM) e acidez das composições foi avaliado. Observou-se redução da MM do PLA na presença de apenas MA e naquelas com MA e peróxido, e a redução de MM foi acompanhada por aumento na porcentagem de acidez do material, sugerindo enxertia dos grupos MA no PLA. Blendas de PLA/PBAT (70/30 wt%) foram

obtidas obedecendo a diferentes protocolos de mistura, PLA/PBAT, PLA-g-MA/PBAT e PLA/PBAT/MA/peróxido (PLA/PBAT *in situ*). Os resultados de SEC e propriedades reológicas mostraram redução da massa molar e viscosidade para as blendas modificadas. PLA/PBAT apresentou aumento de MM e distribuição bimodal de MM. Morfologia de gotas dispersas e morfologia heterogênea com incidência de partículas alongadas (analisadas através de MET) foram apresentadas pelas blendas modificadas e PLA/PBAT, respectivamente. A tensão interfacial calculada foi significativamente menor para as blendas com MA, apesar da blenda PLA/PBAT (pura) apresentar menor tamanho de área média das partículas. Para as blendas modificadas observou-se surpreendentemente valores de tensão no escoamento superiores aos sugeridos teoricamente pela regra da mistura o que pode ser um indicativo da ocorrência de reações interfaciais.

A partir dos trabalhos da literatura é possível concluir que MA e o GMA são utilizados com o objetivo de melhorar a compatibilização da blenda PLA/PBAT. Entretanto, devido a fatores como reações laterais, diferenças entre as reatividades dos grupos anidrido maleico e epóxi e também do tipo e teor de peróxido utilizado, a degradação ou extensão de cadeia do polímero podem ocorrer, dificultando o entendimento do sistema e as conclusões quanto à compatibilização do mesmo. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi o de investigar os dois tipos de monômeros, MA e GMA, na presença de diferentes peróxidos, tanto em reações de enxertia com o PLA, como em blendas PLA/PBAT, a fim de compreender o que as diferenças entre eles proporcionam nas propriedades reológicas e morfológicas das blendas. Para isso, os polímeros modificados foram utilizados como compatibilizantes da blenda PLA/PBAT e também como matriz, além da obtenção de blendas *in situ* (preparadas na presença de peróxido e dos dois diferentes monômeros).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Poli(ácido láctico) (PLA): Fornecido na forma de *pellets* pela empresa NatureWorks LLC, grade Ingeo™ 7001D, contendo 4,2% de isômero D, o qual é indicado para moldagem por injeção.

Poli(adipato-co-tereftalato de butileno)(PBAT): Ecoflex F BX 7011 – produzido e doado pela empresa BASF.

Anidrido Maleico (MA): Fornecido pela Sigma-Aldrich, da marca Fluka, lote BCBF2644V.

Metacrilado de glicidila (GMA): Fornecido pela Sigma-Aldrich, da marca Aldrich, lote BCBK5528V;

Os peróxidos utilizados neste estudo foram: peróxido de dicumila e 2,5–dimetil–2,5–di–(t-butilperóxi)hexano. O peróxido de dicumila é um sólido na temperatura ambiente enquanto que o 2,5–dimetil–2,5–di–(t-butilperóxi)hexano é líquido. Desta forma, os peróxidos, puros e dispersos em CaCO₃, foram avaliados. Abaixo são apresentados os códigos destes peróxidos, fornecidos pela empresa Arkema e suas propriedades químicas e físicas na Tabela 3.1.

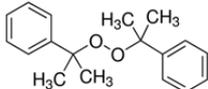
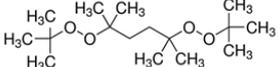
Peróxido de dicumila (DCP): Luperox DCP;

Peróxido de dicumila na concentração de 40% em carbonato de cálcio: LUPEROX 500-40C;

2,5–dimetil–2,5–di–(t-butilperóxi)hexano: LUPEROX 101;

2,5–dimetil–2,5–di–(t-butilperóxi)hexano *na concentração de 45% disperso em carbonato de cálcio e sílica amorfa precipitada*: LUPEROX 101 XL45.

Tabela 3.1 - Propriedades físicas e químicas dos peróxidos utilizados.

Peróxido	Estrutura	Tempo de meia-vida à 180 °C (s)	Massa molar (g/mol)	Número de ligações O-O	Estado físico à 25 °C
Peróxido de dicumila (DCP)		29,8	270,4	2	Sólido
2,5 – dimetil – 2,5 – di – (t-butilperóxi) hexano (DHBP)		34,6	290,4	4	Líquido

Fonte para os cálculos do tempo de meia vida: Product Data Sheet – Akzonobel; Perkadox® BC-FF e Trigonox® 10.

3.2 Métodos

3.2.1 Modificação química do PLA por processamento reativo

O estudo da modificação química do PLA com os monômeros vinílicos, anidrido maleico e metacrilato de glicidila, foi realizado em reômetro de torque HAAKE, modelo Rheomix 600, equipado com rotores tipo Roller. Utilizamos 70% do volume total da câmara de mistura, temperatura de 180 °C, rotação dos rotores de 50 rpm e atmosfera inerte de nitrogênio. O tempo total de processamento foi de 6,5 minutos, sendo que o PLA, em grânulo, foi adicionado à câmara de mistura para sua fusão no início do processamento. Após 1,5 minutos do início do processamento, e conseqüente fusão do PLA, o monômero (MA ou GMA) e peróxido (DCP ou DHBP) foram adicionados ao polímero e a reação ocorreu por 5 minutos.

Previamente a todos os procedimentos de modificação química, o PLA foi seco em estufa a vácuo, a 75 °C, por pelo menos 4 horas para retirada da umidade residual.

Primeiramente, foi realizado o estudo da modificação química do PLA com anidrido maleico (MA) através de um planejamento experimental fatorial 2^4 , nos quais as concentrações de anidrido maleico e peróxido (C_{ma} e C_{per} , respectivamente), o tipo de peróxido (DCP ou DHBP) e o meio de dispersão dos mesmos (puros ou em carbonato de cálcio), foram variados. A Tabela 3.2 traz em detalhes o planejamento experimental realizado. Os níveis superior e inferior das variáveis independentes empregados nesse planejamento são apresentados na Tabela 3.3. O tipo de peróxido e o meio de dispersão são variáveis qualitativas. Todas as amostras produzidas foram analisadas em relação à variação de massa molar por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) e teor de acidez (titulação de grupos ácidos).

Um estudo adicional da modificação do PLA apenas com os peróxidos foi realizado nas mesmas condições supracitadas. O peróxido foi adicionado à câmara de mistura após 1,5 minutos de corrida iniciada, quando o PLA já estava no estado fundido, e a reação se estendeu por 5 minutos.

Tabela 3.2 - Planejamento de experimentos realizado com o monômero anidrido maleico.

Identificação	Tipo de peróxido	Cper (pcr)	Cma (pcr)
DCP_0,1_2	DCP	0,1	2
DCP_1_2	DCP	1	2
DCP_0,1_4	DCP	0,1	4
DCP_1_4	DCP	1	4
DCPc_0,1_2	DCP/CaCO ₃	0,1	2
DCPc_1_2	DCP/CaCO ₃	1	2
DCPc_0,1_4	DCP/CaCO ₃	0,1	4
DCPc_1_4	DCP/CaCO ₃	1	4
DHBP_0,1_2	DHBP	0,1	2
DHBP_1_2	DHBP	1	2
DHBP_0,1_4	DHBP	0,1	4
DHBP_1_4	DHBP	1	4
DHBPc_0,1_2	DHBP/CaCO ₃ /SiO ₂	0,1	2
DHBPc_1_2	DHBP	1	2
DHBPc_0,1_4	DHBP/CaCO ₃ /SiO ₂	0,1	4
DHBPc_1_4	DHBP/CaCO ₃ /SiO ₂	1	4

Código da amostra X_Y_Z: Tipo de peróxido_Cper_Cma.

Tabela 3.3 - Níveis inferior e superior das variáveis independentes do planejamento experimental com o monômero anidrido maleico (MA).

Variáveis independentes	Nível inferior	Nível superior
(1) Cper	0,1	1
(2) Cma	2	4
(3) Tipo de peróxido	DHBP	DCP
(4) Carbonato de cálcio	ausência	presença

Apesar do planejamento experimental fatorial 2^4 trazer importantes informações quanto aos efeitos das variáveis independentes nas respostas estudadas (massa molar e teor de acidez), não é possível obter uma superfície de resposta através desse planejamento. Sendo assim, foi necessário expandir os experimentos para um planejamento composto central rotacional (ilustrado na Figura 3.1). Para esse planejamento expandido, fixou-se um tipo de

peróxido, o DHBP disperso em carbonato de cálcio e sílica, e apenas as concentrações de anidrido maleico (Cma) e peróxido (Cper) foram variadas. A Tabela 3.4 apresenta os detalhes desse planejamento.

Uma amostra adicional também foi obtida nessa etapa. Com a finalidade de aumentar o teor de acidez do polímero sem a utilização de um monômero, degradou-se o PLA através do seu processamento no mesmo reômetro de torque descrito acima. A temperatura utilizada foi de 220 °C com rotação dos rotores de 50 rpm e tempo total de 15 minutos. Para essa finalidade de degradação do PLA não houve secagem prévia, ou seja, o PLA estava com a umidade natural.

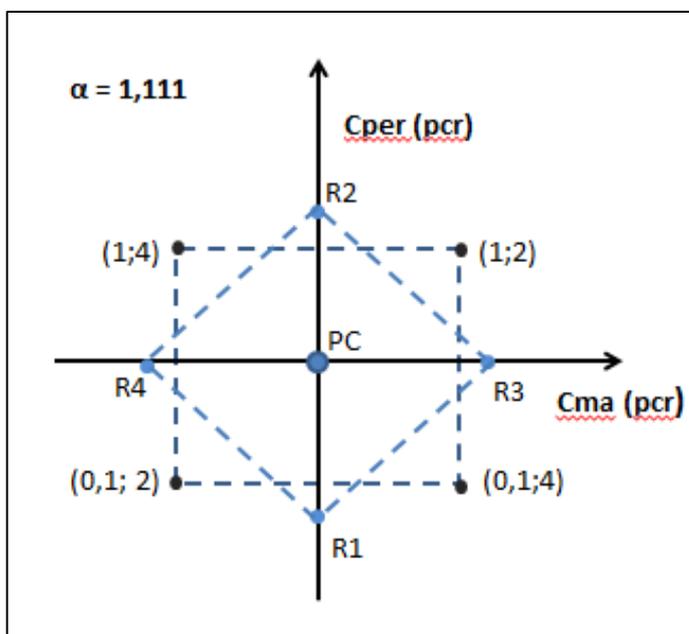


Figura 3.1 – Esquema ilustrativo do planejamento composto central rotacional para a modificação do PLA com anidrido maleico. PC representa o ponto central e os códigos R1, R2, R3 e R4 representam os pontos rotacionais. Um alfa (α) no valor de 1,111 foi utilizado. Esse planejamento é também denominado de planejamento estrela.

Tabela 3.4 – Níveis das variáveis independentes do planejamento experimental composto central utilizando-se o monômero anidrido maleico (MA) e o peróxido DHBPC.

Variáveis independentes	-α	Nível inferior	0*	Nível superior	+α
(1) Cper (pcr)	0,05	0,1	0,55	1	1,05
(2) Cma (pcr)	1,89	2	3	4	4,11

*O nível 0 é representado pelo ponto central (PC) da Figura 3.1.

Um novo planejamento foi realizado para a modificação do PLA com GMA. Nesse caso, utilizou-se um planejamento fatorial 2^2 , no qual apenas a concentração de GMA (Cgma) e a concentração de peróxido (Cper) foram variadas. Nessa etapa, utilizamos o DHBP disperso em carbonato de cálcio e sílica (DHBPC) como iniciador, já que em etapa anterior esse peróxido se mostrou mais eficiente em aumentar a acidez do PLA, e os níveis inferiores e superiores das variáveis independentes foram mantidos os mesmos, como pode ser visto na Tabela 3.5. Também foram produzidas mais três amostras de PLA modificado com GMA, sendo duas delas obtidas na ausência de peróxido, utilizando-se 2 e 4 pcr de GMA. A última amostra utilizou as mesmas concentrações de peróxido e monômero utilizadas para a amostra R3 do PLA modificado com MA (0,55 pcr de peróxido e 4,11 pcr de GMA). Isso porque se objetivou comparar as duas amostras, modificadas com os diferentes monômeros, quando utilizadas na obtenção de blendas de PLA/PBAT. As amostras produzidas foram novamente analisadas em relação à variação de massa molar (GPC) e teor de acidez (titulação de grupos ácidos). O fluxograma esquemático dos procedimentos experimentais das modificações químicas do PLA está ilustrado na Figura 3.2.

Tabela 3.5 - Níveis inferior e superior das variáveis independentes do planejamento experimental com o monômero metacrilato de metila (GMA).

Variáveis independentes	Nível inferior	Nível superior
(1) Cper (pcr)	0,1	1
(2) Cgma (pcr)	2	4

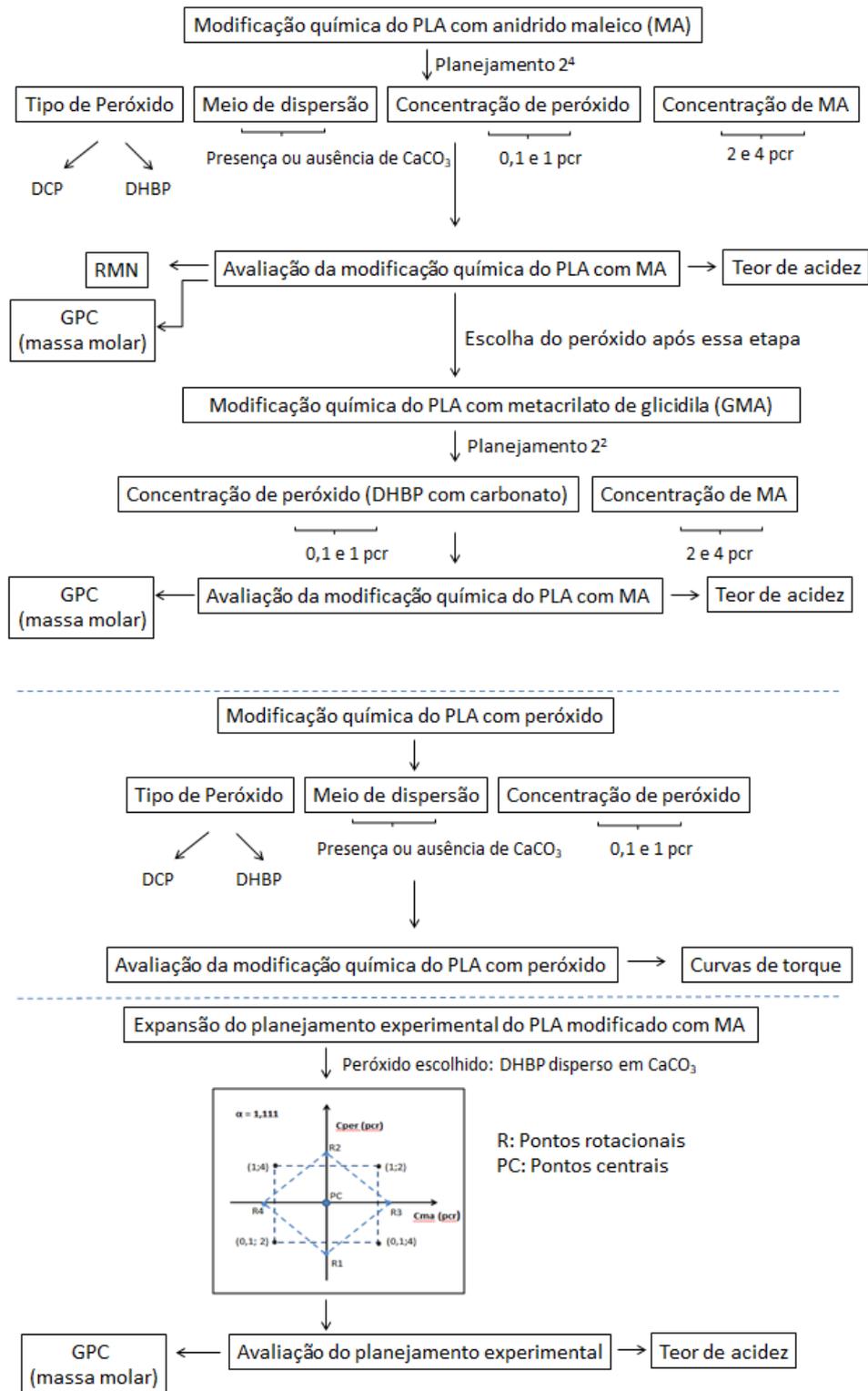


Figura 3.2 - Fluxograma esquemático dos procedimentos experimentais da modificação química do PLA.

3.2.2 Titulação dos grupos ácidos dos polímeros modificados

A modificação química do PLA foi analisada, principalmente, através da titulação dos grupos ácidos. Para retirada de monômeros e/ou oligômeros residuais, as amostras foram purificadas por solubilização em clorofórmio e precipitação em etanol e posteriormente tituladas em KOH (etanólico) com concentração de 0,04M e a titulação reversa foi realizada com HCl (em isopropanol), também de concentração de 0,04. A porcentagem de acidez encontrada nas amostras foi calculada através da Equação 3.1.

$$\% \text{ acidez} = \left(\frac{V_e * C_{\text{KOH}} * M_{g.a}}{m_a} \right) \quad (3.1)$$

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

O PLA em grânulo, como recebido, e o PLA degradado por processamento também foram purificados e titulados. Previamente à titulação, as amostras foram secas em estufa à vácuo, a 75 °C, por pelo menos 4 horas para retirada da umidade residual.

3.2.3 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) – Determinação de massa molar e distribuição de massa molar dos polímeros

A degradação das amostras, devido ao processamento reativo e modificação química, foi analisada por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) em equipamento da marca Malvern, modelo Viscotek_HT-GPC. As condições de ensaio foram as seguintes:

- Solvente: Tetrahidrofurano (THF) em 50 °C;
- Temperatura ensaio: 50 °C;
- Volume injeção: 200 µL;
- Calibração: Padrões de poliestireno com massas molares variando de 820 a 1.200.000 g/mol;
- Colunas: HT-806 M (mixed);
- Detector de índice de refração;

- Fluxo: principal (coluna) – 1 mL/min e fluxo auxiliar (detector) – 1 mL/min.

Todas as formulações analisadas utilizaram amostras com concentração aproximada de 4 mg/mL. As medidas foram realizadas nos polímeros sem purificação.

3.2.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para as análises de FTIR foi utilizado um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier, modelo Nicolet 6700, ThermoScientific. As amostras solubilizadas foram gotejadas em pastilhas de KBr e analisadas após a evaporação do solvente e obtenção de uma película. Os ensaios foram realizados em resolução de 2 cm^{-1} e 128 scans.

3.2.5 Ressonância magnética nuclear (RMN)

O ensaio de ^1H RMN foi realizado em equipamento Bruker Avance III-400, operando num campo magnético de 9,4T. As amostras purificadas (30 mg) foram dissolvidas em 600 microlitros de CDCl_3 (clorofórmio deuterado) e a solução foi inserida em um tubo de RMN de 5 mm de diâmetro. O espectro foi obtido com uma janela de 20 ppm, através de 128 varreduras. Utilizou-se tempo de relaxação de 1,0 s e tempo de aquisição de 2,0 s. O tempo total de cada experimento foi de 6,5 minutos.

3.2.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

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 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, na faixa de temperatura entre $0\text{ }^\circ\text{C}$ e $200\text{ }^\circ\text{C}$. 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 nas amostras sem purificação.

3.2.7 Ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato foram realizadas em equipamento da KSV Instruments, modelo CAM101, em temperatura ($23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$) e umidade (26%) controladas. Uma gota de água de aproximadamente $4\text{ }\mu\text{L}$ foi depositada sobre uma película de polímero formada por *casting* em uma lâmina de vidro, como é ilustrado na Figura 3.3. Foram realizadas medidas em 3 gotas diferentes, depositadas ao longo de toda a amostra. As amostras foram utilizadas purificadas.

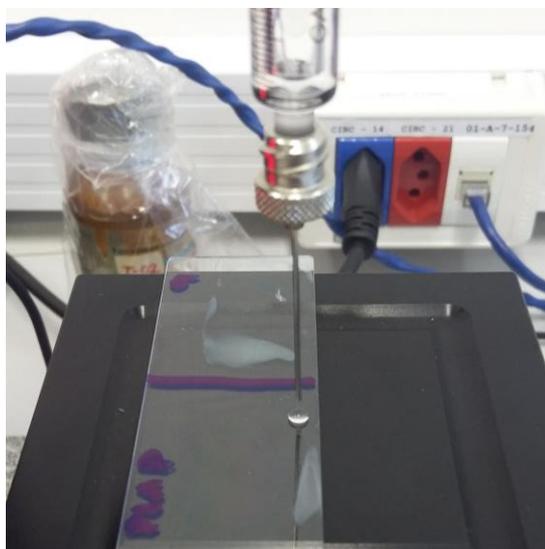


Figura 3.3 - Medida de ângulo de contato em amostra polimérica depositada por *casting* em lâmina de vidro.

3.2.8 Preparação das blendas PLA/PBAT

Algumas amostras de PLA modificadas com os monômeros vinílicos foram selecionadas e utilizadas na preparação das blendas PLA/PBAT. Além disso, um PLA degradado por processamento também foi utilizado na obtenção das blendas. Nesta etapa, foi utilizado novamente um reômetro de torque HAAKE, modelo Rheomix 600, equipado com rotores tipo Roller, nas mesmas condições que a preparação dos polímeros modificados (180°C , 50 rpm e atmosfera inerte de nitrogênio). Devido à existência de uma blenda comercial de PLA/PBAT utilizando-se 50% de ambos os componentes, a composição da

blenda foi fixada em 50/50% em massa (PLA/PBAT) e três métodos de preparação foram empregados, sendo eles os que seguem:

Método 1: Utilização dos PLA modificados (PLA-g-MA, PLA-g-GMA e PLA degradado) como componentes principais da blenda, substituindo o PLA, ou seja, foram utilizados em 50% em massa nas blendas.

Método 2: Utilização dos PLA modificados (PLA-g-MA, PLA-g-GMA e PLA degradado) como compatibilizantes das blendas, ou seja, como terceiro componente na proporção de 5 pcr (partes por cem de resina).

Método 3: Obtenção de blendas de PLA/PBAT *in situ*, na qual o monômero (MA ou GMA) e o peróxido (DHBPC) foram adicionados à mistura de PLA/PBAT. A proporção, em pcr, de monômero e peróxido adicionados nesse método equivale ao que foi adicionado nas blendas do método 1.

Uma blenda controle (sem compatibilização), 50/50% em massa, também foi obtida. A identificação detalhada das blendas PLA/PBAT, obtidas pelas diferentes metodologias, será apresentada na seção 4.5.2.

Para a blenda controle e as blendas produzidas pelos métodos 1 e 2, todos os componentes foram misturados manualmente e adicionados ao mesmo tempo à câmara de mistura. O processamento se estendeu por 6,5 minutos. As blendas produzidas pelo método 3 seguiram um protocolo diferente. Primeiramente o PLA e o PBAT em grânulos foram misturados e adicionados à câmara de mistura do Haake. Após 1,5 minutos, e conseqüente fusão dos polímeros, o peróxido e o monômero foram adicionados separadamente. A reação teve duração de mais 5 minutos, totalizando 6,5 minutos de processamento.

O método 3 utilizou um protocolo de incorporação diferente para os reagentes devido à rápida decomposição dos peróxidos. Devido a isso, o peróxido e o monômero foram adicionados quando os polímeros já estavam fundidos, evitando assim que o peróxido reagisse preferencialmente com o PBAT que funde em temperatura mais baixa.

Os polímeros modificados empregados na preparação das blendas, independentemente do método de obtenção das mesmas (1 ou 2), foram

utilizados purificados. Além disso, após a sua purificação e obtenção de um polímero em pó, foram fundidos em placa de aquecimento para compactação e melhor mistura com o PLA e PBAT em grânulo. O aspecto físico dos mesmos pode ser visto na Figura 3.4, bem como a identificação das amostras em relação ao tipo de peróxido, o teor do mesmo e a concentração de monômero utilizado na modificação do PLA.

Previamente ao processamento, todos os componentes das blendas foram secos em estufa a vácuo, a 75 °C, por pelo menos 4 horas.

Após a mistura no reômetro de torque, as blendas foram prensadas a 180 °C por 30 segundos e pressão de 100 Kgf/cm², utilizando-se uma prensa Luxor, modelo LPB-35-15, e molde quadrado de espessura de 3 mm.



Figura 3.4 - Polímeros modificados, purificados e compactados por fusão utilizados nas blendas PLA/PBAT; a) PLA modificado com anidrido maleico (amostra MA_1_2); b) PLA modificado com GMA (amostra GMA_0,55_4,11); c) PLA modificado com anidrido maleico (amostra MA_0,55_4,11); d) PLA degradado por processamento.

Código da amostra X_Y_Z: Tipo de monômero_Concentração de peróxido_Concentração de monômero (MA ou GMA). O peróxido utilizado na modificação química de todos os compatibilizantes foi o DHBPc.

3.2.9 Avaliação das blendas PLA/PBAT

As blendas de PLA/PBAT foram avaliadas quanto ao seu comportamento reológico, massa molar e à morfologia de fases, de forma a obter informações sobre a compatibilidade do sistema.

3.2.9.1 Reometria rotacional de tensão controlada

Para os ensaios de reometria rotacional foi utilizado um reômetro de placas paralelas da TA Instruments, modelo AR-G2, de tensão controlada. A

temperatura dos ensaios foi de 180 °C, utilizando-se a geometria de placas paralelas ($d= 25$ mm e distância entre as placas de 0,6 mm). Os ensaios foram realizados nas amostras de PLA modificados, as quais foram purificadas e compactadas por fusão (Figura 3.4), no PLA e PBAT sem modificação e nas blendas obtidas. Previamente aos ensaios, todas as amostras foram secas em estufa a vácuo, a 75 °C, por pelo menos 4 horas.

O comportamento reológico dos polímeros foi avaliado através de medidas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento ($0,01$ à 100 s^{-1}), em regime permanente de deformação, e medidas de G' e G'' em função da frequência de oscilação ($0,01$ à 500 rad/s), em regime oscilatório de deformação, ambos em atmosfera inerte de nitrogênio.

Um ensaio de estabilidade, em regime oscilatório, foi realizado para todas as blendas de PLA/PBAT. Utilizou-se uma frequência angular de 1 rad/s e mediu-se G' e G'' em função do tempo. O ensaio teve duração de 1 hora e 45 minutos.

3.2.9.2 Reometria capilar

Ensaio de reometria capilar foram conduzidos para os polímeros utilizados nas blendas PLA/PBAT. Os ensaios foram realizados nos polímeros purificados e compactados por fusão (Figura 3.4), previamente secos em estufa a vácuo, a 75 °C, por pelo menos 4 horas.

O equipamento utilizado para o ensaio é da marca CEAST SmatRHEO, modelo SR20 – Instron. Os diâmetros e comprimentos do equipamento são 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, na faixa de taxa de cisalhamento entre 10 e 10000 s^{-1} , e utilizou-se um tempo de pré-aquecimento no barril de 60 segundos.

3.2.9.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As blendas de PLA/PBAT obtidas por reômetro de torque foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão em equipamento FEI TECNAI G2 S-TWIN, LAb6, 200KV+ASTAR. As amostras foram fatiadas na velocidade de 1 mm/s e espessura de 55 nm. Utilizou-se um ultramicrótomo marca Leica modelo Reichert Ultracut S na temperatura de -60 °C e faca de diamante DIATOME 45° na mesma temperatura. Os cortes das amostras permaneceram em flutuação em uma solução de DMSO/água e foram coletadas em grades de cobre. Os filmes foram tingidos com vapor de solução de tetróxido de rutênio (RuO_4) por 3 horas em temperatura ambiente. O RuO_4 tinge preferencialmente os anéis aromáticos presentes na fase de PBAT, o que atribui uma cor mais escura para esse polímero nas micrografias. A região analisada da amostra prensada está ilustrada na Figura 3.5.

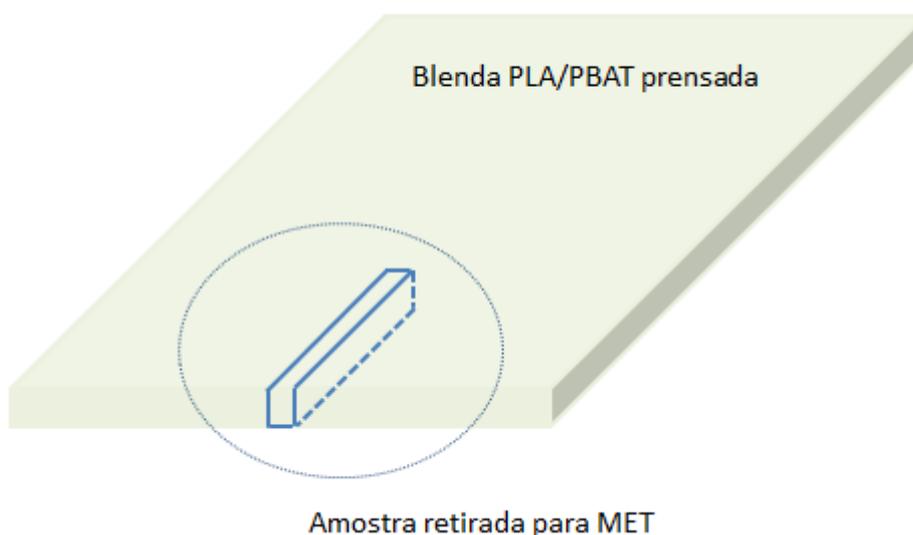


Figura 3.5 - Ilustração da blenda PLA/PBAT prensada após mistura em reômetro de torque e a amostra retirada para análise de MET.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Modificação química do PLA com anidrido maleico

Como detalhado na seção 3.1 (Materiais), haviam quatro peróxidos diferentes disponíveis para serem utilizados na modificação química do PLA, diferenciando-se um do outro pela estrutura química (DCP ou DHBP) e meio de dispersão (puro ou disperso em carbonato de cálcio). A fim de investigar qual peróxido era mais eficiente para modificar o poli(ácido láctico), além do efeito das concentrações de peróxido e anidrido maleico na massa molar e porcentagem de acidez das amostras, um planejamento de experimentos fatorial 2^4 foi realizado. Os detalhes são mostrados nas Tabelas 3.2 e 3.3.

Os resultados de porcentagem de acidez, massa molar numérica média (\bar{M}_n), massa molar ponderal média (\bar{M}_w) e índice de polidispersividade são apresentados na Tabela 4.1. Independentemente do tipo de peróxido utilizado, é possível observar um aumento da porcentagem de acidez e redução da massa molar para as amostras modificadas com anidrido maleico. Na presença de peróxido, radicais primários gerados sob aquecimento abstraem hidrogênios de carbonos secundários do PLA, formando macrorradicais no polímero (Figura 4.1a_R1), com subsequente reação com o MA através da sua dupla ligação (Figura 4.1a_R2), aumentando, portanto, a acidez da amostra. Além disso, o anidrido maleico pode reagir com o PLA por condensação dos grupos ácidos carboxílicos do anidrido com os grupos finais hidroxilas do PLA (Figura 4.1d), o que também eleva a acidez do polímero.

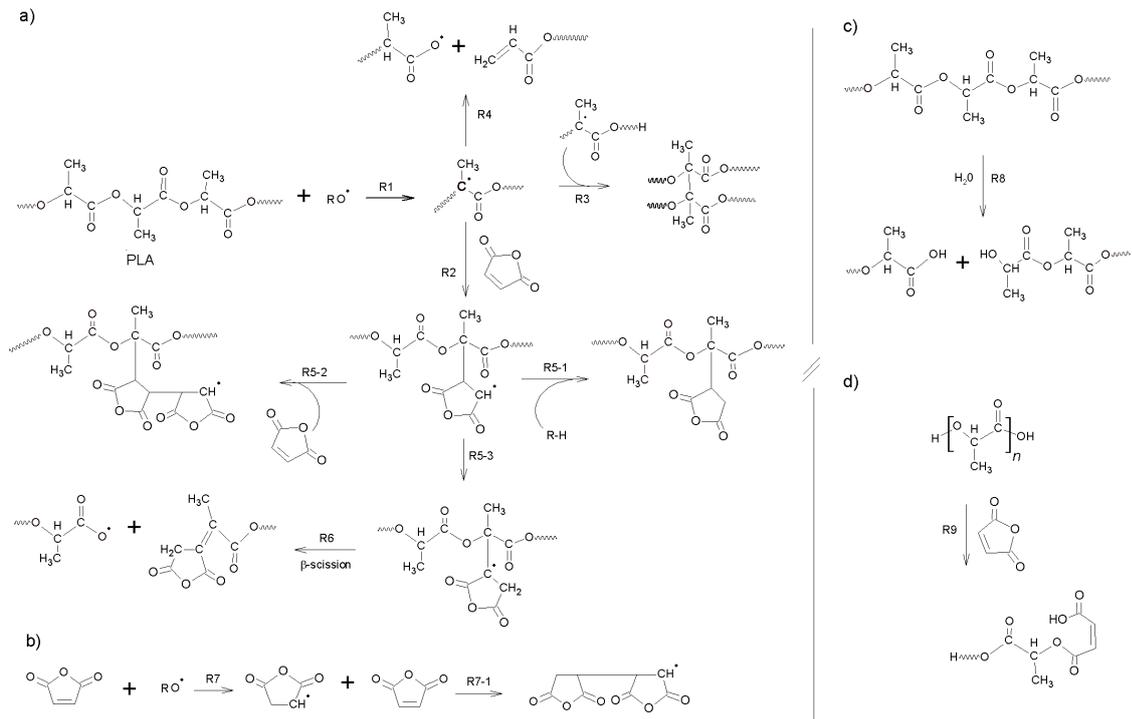


Figura 4.1 a) Possíveis mecanismos de reação durante a modificação do PLA com anidrido maleico e peróxido; b) Homopolimerização do anidrido maleico; c) Hidrólise do PLA e d) modificação do PLA com MA na ausência de peróxido.

Tabela 4.1 - Porcentagem de acidez, massa molar numérica média (\bar{M}_n), massa molar ponderal média (\bar{M}_w) e índice de polidispersividade (IPD) das amostras modificadas com anidrido maleico (MA).

Amostras	% acidez	\bar{M}_n	\bar{M}_w	IPD
PLA pellet	0,21 ± 0,0030	123000	220700	1,79
PLA processado	0,25 ± 0,0118	104000	193600	1,87
DCP_0,1_2	0,32 ± 0,0035	95200	177800	1,87
DCP_1_2	0,93 ± 0,0450	54000	115200	2,13
DCP_0,1_4	0,32 ± 0,0050	94500	181400	1,92
DCP_1_4	0,63 ± 0,0040	76200	147300	1,93
DCPc_0,1_2	0,31 ± 0,0142	101500	193400	1,90
DCPc_1_2	0,78 ± 0,0048	69400	133900	1,93
DCPc_0,1_4	0,29 ± 0,0038	95600	183700	1,92
DCPc_1_4	0,68 ± 0,0142	64500	124800	1,94
DHBP_0,1_2	0,34 ± 0,0122	105000	183100	1,74
DHBP_1_2	0,94 ± 0,0167	61100	122600	2,01
DHBP_0,1_4	0,32 ± 0,0102	100600	186900	1,86
DHBP_1_4	0,86 ± 0,0122	62400	121800	1,95
DHBPc_0,1_2	0,34 ± 0,0137	96600	179900	1,86
DHBPc_1_2	1,03 ± 0,0128	46600	95300	2,04
DHBPc_0,1_4	0,31 ± 0,0105	95700	165300	1,73
DHBPc_1_4	0,90 ± 0,0178	51600	105200	2,04

Código da amostra X_Y_Z: Tipo de peróxido_Cper_Cma.

Apesar da enxertia do MA na cadeia do PLA aumentar a acidez do polímero, é conhecido e verificado pelos resultados supracitados, que a modificação química é acompanhada de degradação do PLA (Tabela 4.1), principalmente quando a maior concentração de peróxido é utilizada [6,8]. Além disso, condições ácidas são conhecidas por catalisar reações de hidrólise do PLA [29], ou seja, a presença do MA no sistema, durante o processamento reativo, poderia acelerar os processos degradativos do polímero, reduzindo a sua massa molar (\bar{M}_n e \bar{M}_w) e aumentando sua acidez. Esse efeito foi observado em trabalho prévio, onde a presença do MA reduziu em aproximadamente 22,5% o valor de \bar{M}_n do polímero comparado com o PLA processado na ausência de MA [83]. Quando o peróxido está presente no processamento, a degradação do PLA pode ocorrer por diferentes mecanismos, dependendo do meio reacional. Os mecanismos de degradação

por reticulação (Figura 4.1a_R3) ou cisão de cadeia (Figura 4.1a_R4) são processos competitivos e dependem da quantidade e tipo de peróxido presente e/ou tempo de reação. Para o sistema estudado, reduções em \bar{M}_n e \bar{M}_w foram mais pronunciadas na presença de MA e peróxido, comparada ao processamento do PLA sem reagentes. Portanto, a análise de massa molar permite-nos afirmar que os mecanismos de cisão de cadeia foram preponderantes na modificação do PLA com MA e peróxido para as concentrações investigadas.

As curvas de distribuição da massa molar para todas as composições discutidas anteriormente podem ser observadas nas Figuras 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5. Independentemente do tipo de peróxido utilizado, observa-se um comportamento similar para todas as amostras modificadas com anidrido maleico. A utilização do teor mais elevado de peróxido (1pcr) desloca mais acentuadamente as curvas de distribuição de massa molar do PLA modificado para a esquerda, mostrando uma redução da massa molar para essas composições, apesar de não alterar tão pronunciadamente o índice de polidispersividade (IPD) das mesmas (também visto na Tabela 4.1). Quando o menor teor de peróxido é utilizado (0,1 pcr) o deslocamento da curva para valores de massa molar mais baixos também ocorre, entretanto, esse deslocamento é muito menos pronunciado, indicando menor redução de massa molar quando esse nível de peróxido é utilizado. Além disso, com exceção dos PLA modificados com DCP puro, a mudança no teor de anidrido maleico, de 2 para 4 pcr, não alteraram significativamente as curvas de distribuição de massa molar.

Apesar da presença do MA e peróxido influenciarem intensamente na degradação do PLA e no teor de grupos ácidos no polímero, o processamento ao qual o polímero foi submetido também influenciou nesses resultados. Na Tabela 4.1 observa-se uma redução de 15,7% no \bar{M}_n e 12,2% no \bar{M}_w quando o PLA é processado sem nenhum reagente (PLA processado), além do aumento de 19% na porcentagem de acidez, comparado com o PLA pellet. A Figura 4.6 apresenta a curva de distribuição da massa molar para o PLA pellet e o PLA

processado. Observa-se um deslocamento da curva do PLA processado para a esquerda, o que mostra que houve redução de massa molar quando o PLA foi processado sem nenhum reagente. Esse resultado pode ser atribuído principalmente à hidrólise da ligação éster do PLA devido a provável umidade residual do sistema (Figura 4.1c_R8), além das elevadas taxas de cisalhamento e temperatura impostas ao PLA pelo processamento, acarretando degradação do polímero com conseqüente redução da sua massa molar. Os mecanismos de degradação do PLA, tanto por hidrólise da ligação éster quanto por cis-eliminação, podem gerar um maior teor de grupos ácidos com redução da massa molar [14,29], o que pode explicar a maior acidez do PLA processado e, conseqüentemente, menor massa molar para essa formulação comparada com o PLA pellet. Apesar de o PLA ter sido seco em etapa anterior ao processamento, a umidade residual pode ter gerado o aumento no teor de acidez observado.

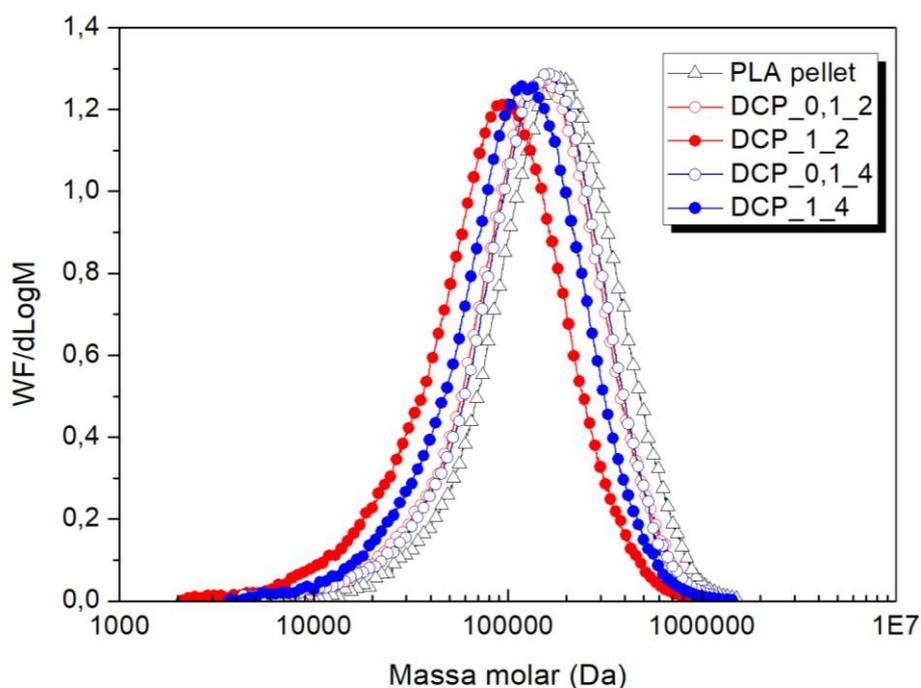


Figura 4.2 - Curvas de massa molar para o PLA pellet e os PLA modificados com anidrido maleico na presença de DCP.

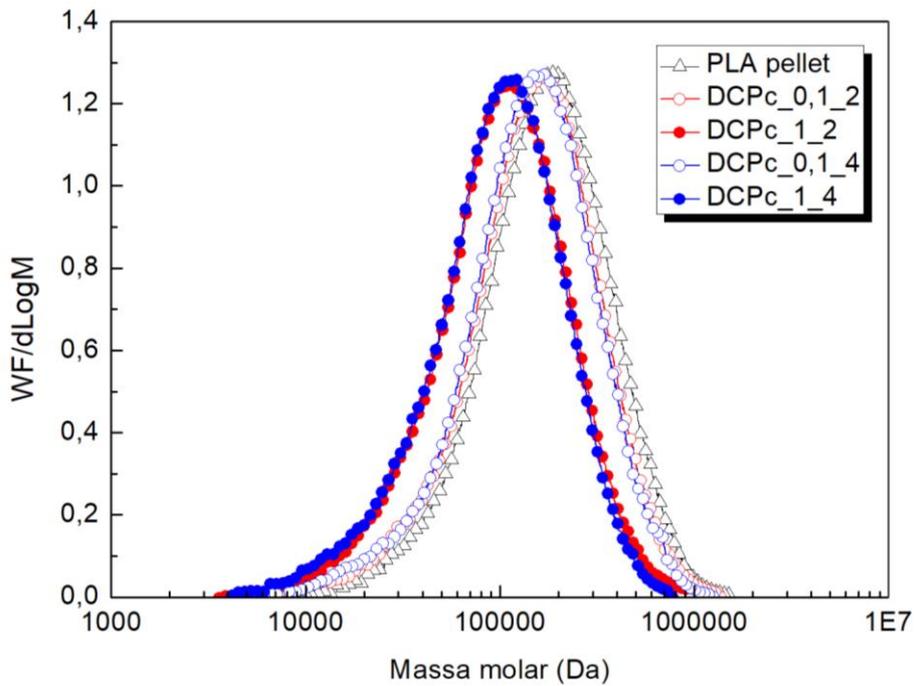


Figura 4.3 - Curvas de massa molar para o PLA pellet e os PLA modificados com anidrido maleico na presença de DCP disperso em carbonato de cálcio (DCPc).

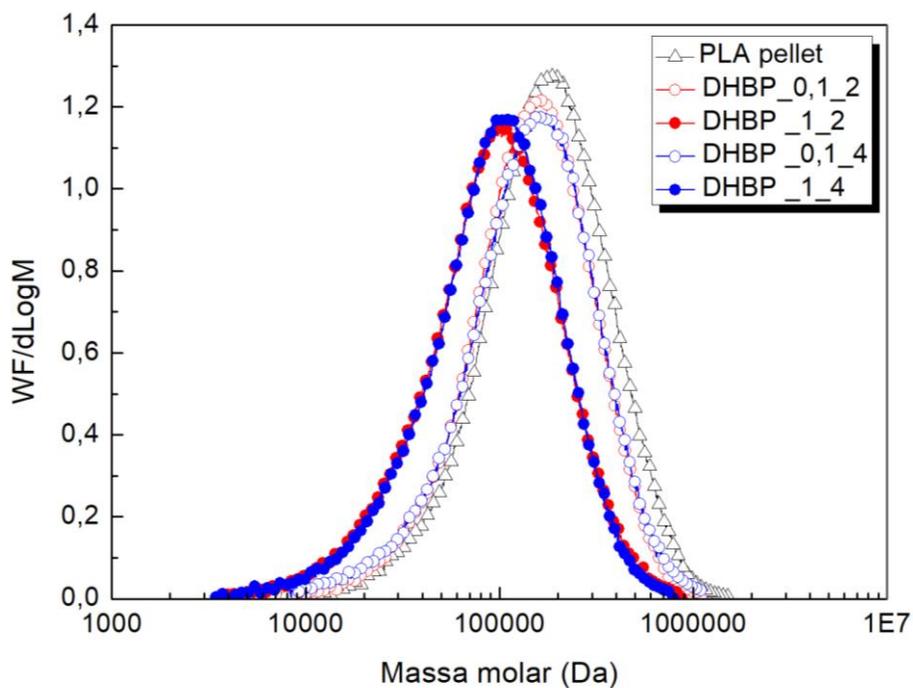


Figura 4.4 - Curvas de massa molar para o PLA pellet e os PLA modificados com anidrido maleico na presença de DHBP.

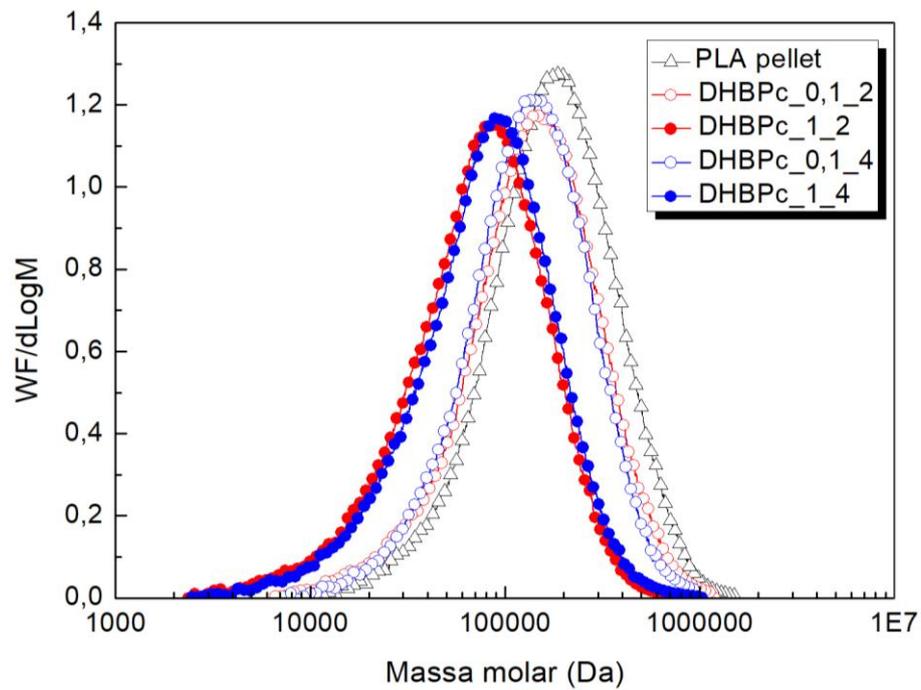


Figura 4.5 - Curvas de massa molar para o PLA pellet e os PLA modificados com anidrido maleico na presença de DHBP disperso em carbonato de cálcio (DHBPc).

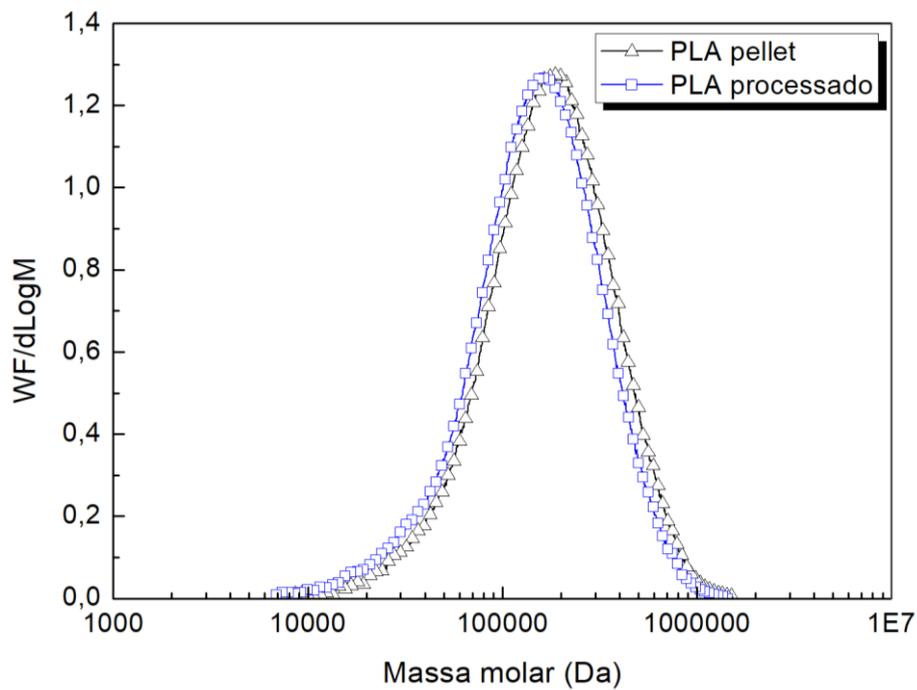


Figura 4.6 – Curvas de massa molar para o PLA pellet e o PLA processado.

A detecção da enxertia do MA na cadeia do PLA não é elementar, já que o PLA possui em sua macromolécula grupos funcionais que também estão presentes na molécula de anidrido maleico, como grupos carbonila e ácido carboxílico, impossibilitando essa detecção pela técnica de FTIR, por exemplo. Devido a isso, as amostras modificadas com MA na presença de DHBP (puro e disperso em carbonato de cálcio), purificadas, foram analisadas por ^1H RMN e comparadas ao espectro do PLA pellet a fim de observar alterações na estrutura química dos polímeros modificados.

A Figura 4.7 apresenta os espectros de ^1H RMN do PLA pellet e dos polímeros modificados com MA e DHBP (puro) no maior nível de peróxido (1pcr). Um dublete em 1,58 ppm e um quarteto em 5,16 ppm, derivados dos prótons metílico e metínico da cadeia principal do polímero (visualizados esquematicamente na Figura 4.8a), respectivamente, são observados em todos os espectros. Além disso, sinais menores em 1,47 e 4,37 ppm são atribuídos aos prótons metílicos e metínicos associados ao grupo final hidroxila, ou seja, aos prótons de final de cadeia, enquanto que os prótons de grupos finais carbonila se sobrepõem aos prótons da cadeia principal [84].

Os polímeros modificados com MA e 1 pcr de peróxido apresentam um conjunto de sinais característicos, com um pico pronunciado em torno de 2-3 ppm (observado na Figura 4.7), um singleto em 2,52 ppm e um tripleto em 2,56 ppm (Figura 4.9) e um sinal pequeno e amplo em torno de 4,1-4,2 ppm (Figura 4.10). Todos esses sinais são atribuídos a uma única molécula de anidrido succínico ou mesmo a oligômeros de anidrido succínico livres (representados na Figura 4.8b), bem como aos grupos metila ligados ao carbono quaternário substituído pelo anidrido succínico (esquematizado na Figura 4.8c) [16,85,86]. Como as amostras foram purificadas para retirada de monômeros residuais, os sinais observados podem ser atribuídos ao anidrido maleico enxertado na cadeia do PLA. Observa-se que o PLA pellet não apresenta esses sinais, indicando que o MA foi enxertado na cadeia do PLA como sugerem os resultados.

Não foi possível observar esses sinais característicos quando se utilizou o menor teor de peróxido (0,1 pcr) na modificação química, provavelmente devido ao baixo teor de enxertia do MA na cadeia do PLA, o que dificulta ainda mais sua detecção através dessa técnica. Os demais espectros não apresentados aqui podem ser visualizados no Apêndice A.

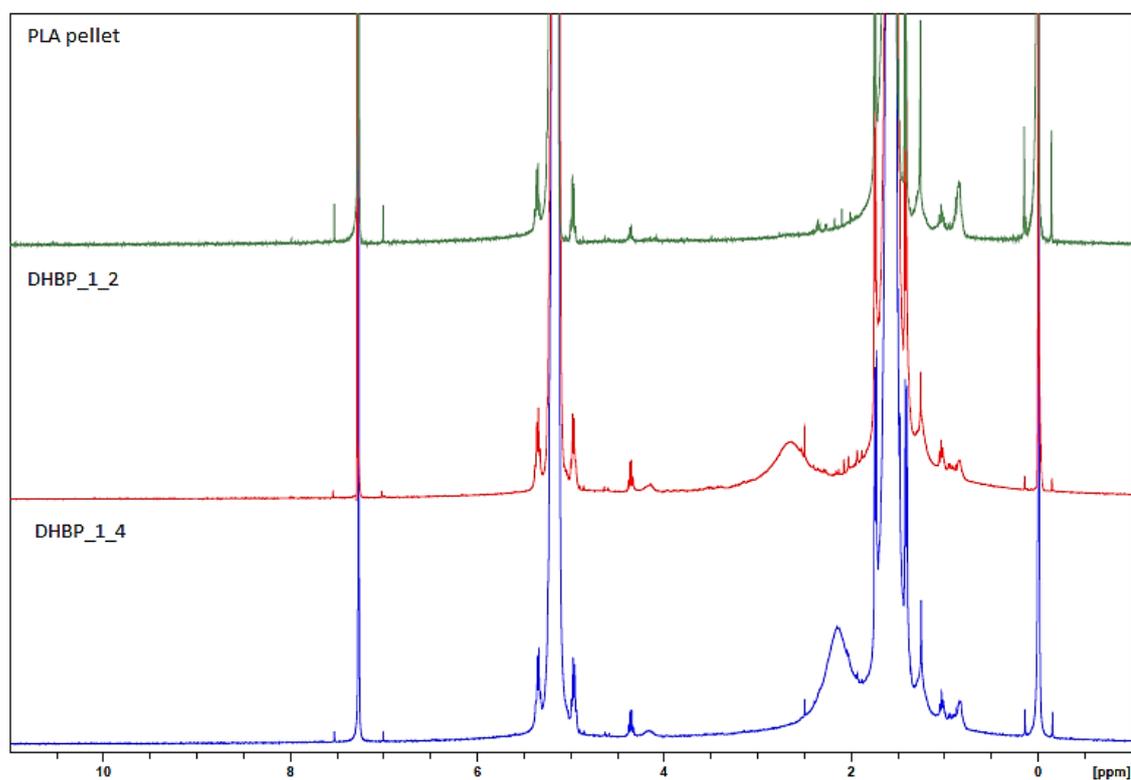


Figura 4.7 - Espectros de ¹H RMN (com aumento de 16x) do PLA pellet e dos PLA modificados com DHBP no maior nível de peróxido (1pcr).

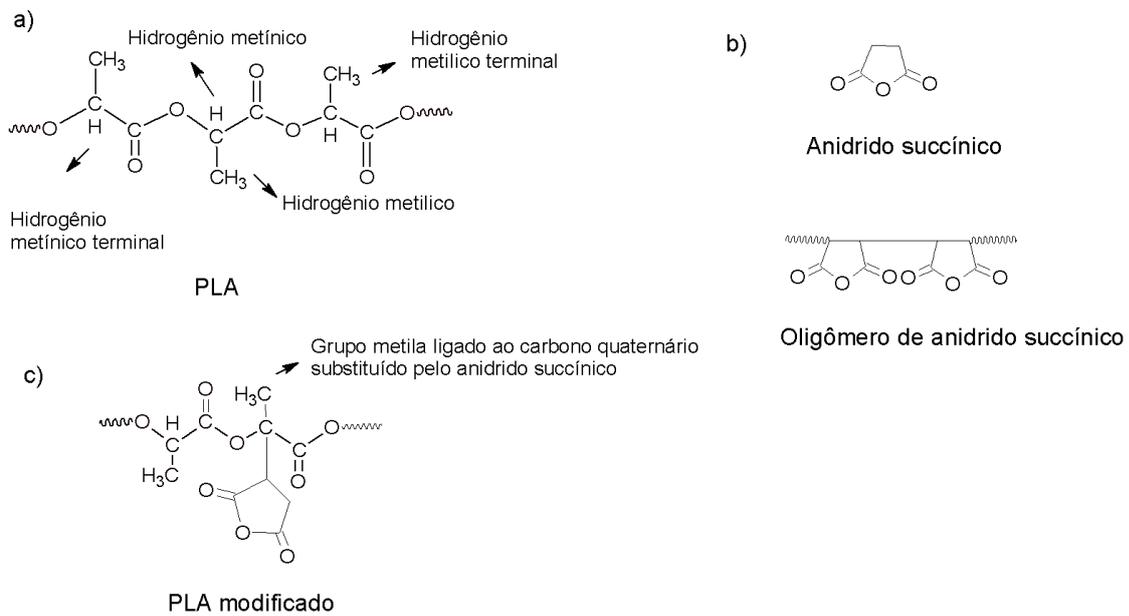


Figura 4.8 – Representações esquemáticas dos a) hidrogênios da cadeia do PLA, b) do anidrido succínico e seu oligômero e c) do hidrogênio do grupo metila ligado ao carbono quaternário do PLA substituído.

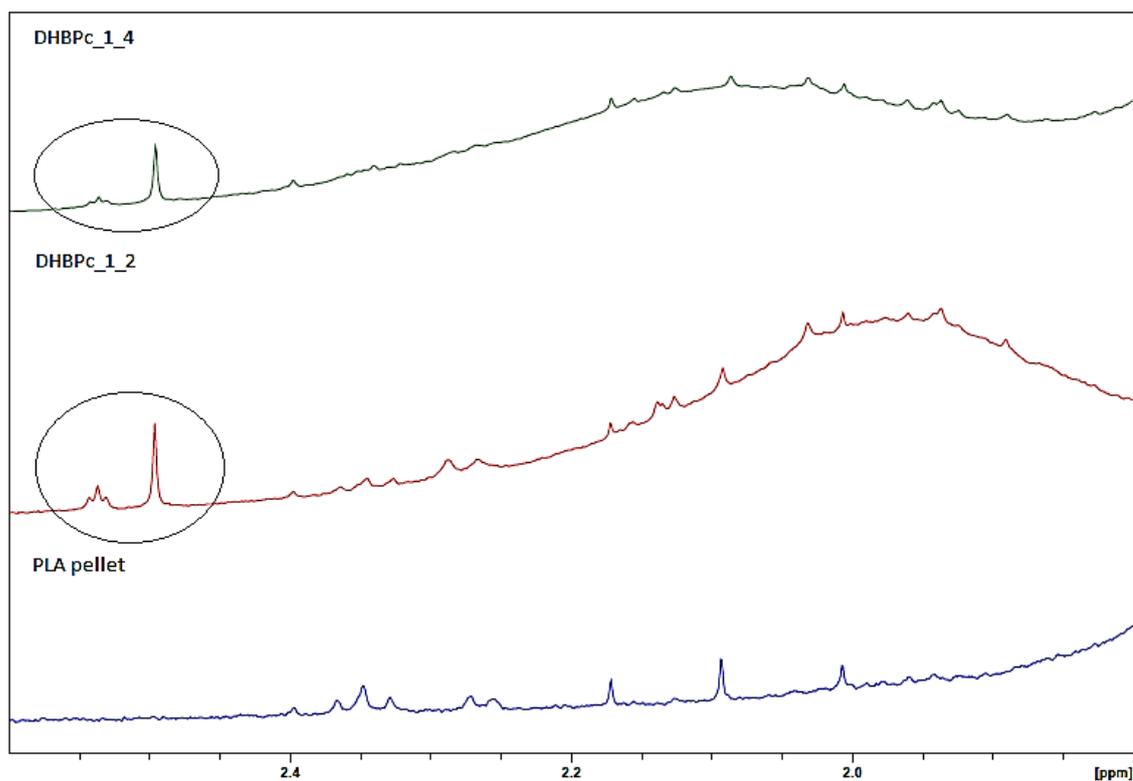


Figura 4.9 - Espectros de ^1H RMN (com aumento de 256 vezes) do PLA pellet e dos PLA modificados com DHBPC (DHBP com carbonato) no maior nível de peróxido (1pcr) na região entre 1,9 e 2,5 ppm.

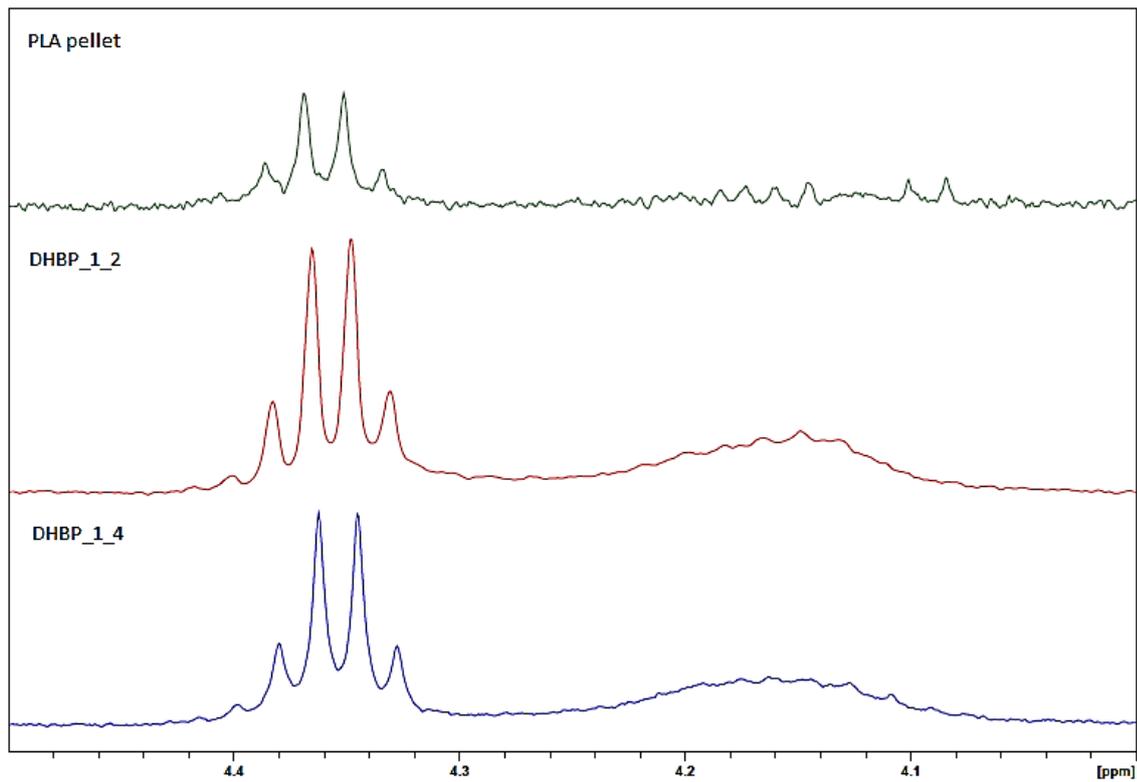


Figura 4.10 - Espectros de ^1H RMN (com aumento de 256 vezes) do PLA pellet e dos PLA modificados com DHBP no maior nível de peróxido (1pcr) na região entre 4,0 e 4,5 ppm.

4.1.1 Análise das variáveis independentes (C_{per}, C_{ma}, tipo de peróxido e meio de dispersão) na modificação química do PLA com anidrido maleico

Após uma primeira análise e discussão dos resultados, foi realizada uma investigação mais aprofundada dos efeitos das variáveis independentes sobre as respostas estudadas.

A correlação entre porcentagem de acidez e massa molar das amostras modificadas é mostrada na Figura 4.11. Independentemente do tipo de peróxido e concentração de anidrido maleico utilizados, é possível distinguir dois níveis de acidez, um superior e outro inferior (demonstrados na Figura 4.11 por retas tracejadas). O nível mais baixo é alcançado com a utilização da menor concentração de peróxido (0,1 pcr), enquanto que o nível mais alto é atingido com a utilização da maior concentração de peróxido (1 pcr). Um comportamento similar foi observado para a redução da massa molar das amostras. A maior concentração de peróxido no meio reacional acarreta uma extensa redução nas massas molares médias \bar{M}_n e \bar{M}_w , ao passo que a menor concentração de peróxido reduz ligeiramente \bar{M}_n e \bar{M}_w . Esses resultados sugerem que o aumento na porcentagem de acidez do polímero é alcançado com redução da massa molar do PLA.

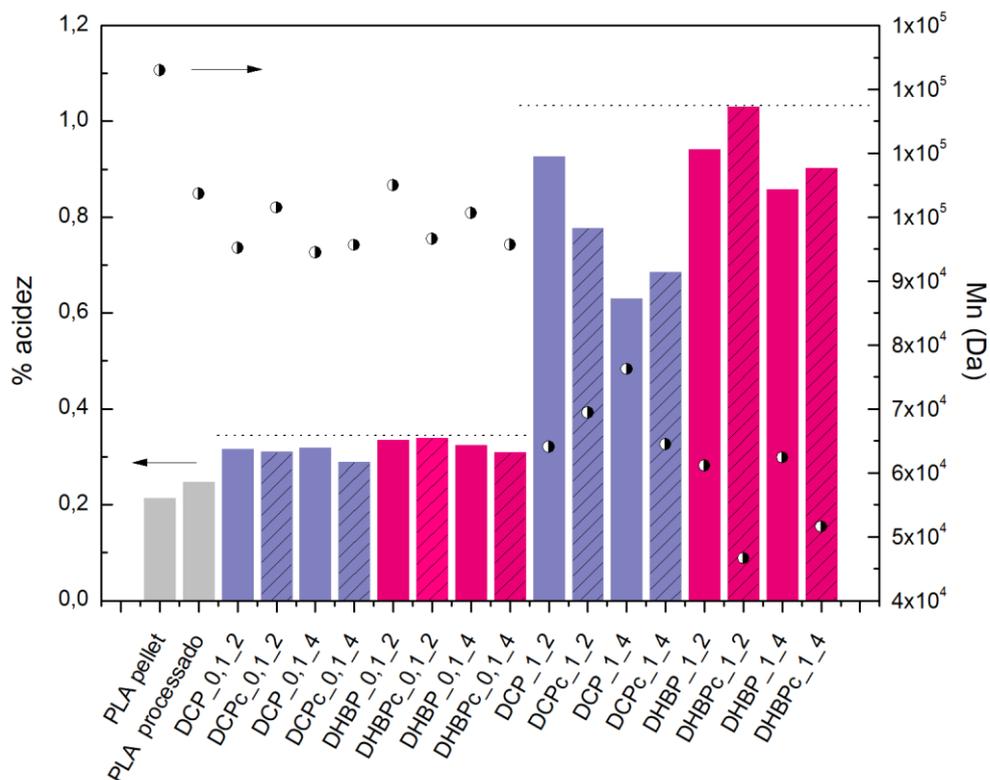


Figura 4.11 – Correlação entre o teor de acidez e massa molar das amostras investigadas; círculos referem-se ao \overline{M}_n (massa molar numérica média) e as colunas referem-se a porcentagem de acidez. As hachuras nas colunas enfatizam a presença de carbonato de cálcio no peróxido utilizado. As colunas em azul se referem as amostras modificadas com DCP e as colunas em rosa as amostras modificadas com DHP.

Com o intuito de facilitar a compreensão de como as variáveis independentes influenciam nas respostas estudadas, os resultados obtidos a partir do planejamento de experimentos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 5% e a resposta porcentagem de acidez foi analisada utilizando-se o programa Statistica® 13.2. O diagrama de Pareto é um recurso gráfico utilizado para informar a importância relativa dos efeitos individuais e das interações das variáveis independentes na resposta analisada. As Figuras 4.12 e 4.13 mostram os gráficos de Pareto dos efeitos padronizados estimados para a porcentagem de acidez (% acidez) e massa molar numérica média (\overline{M}_n), respectivamente. A linha tracejada denota

a probabilidade de significância, com um nível de confiança de 95%, sendo os efeitos exibidos no lado direito da linha significativos, enquanto os da esquerda não são significativos. Dos quatro fatores analisados, os efeitos que apresentaram significância estatística no teor de acidez foram: concentração (Cper) e tipo de peróxido e concentração de anidrido maleico (Cma). Além disso, o efeito de interação dos fatores 1 e 3 (Cper e tipo de peróxido) foi o mais significativo.

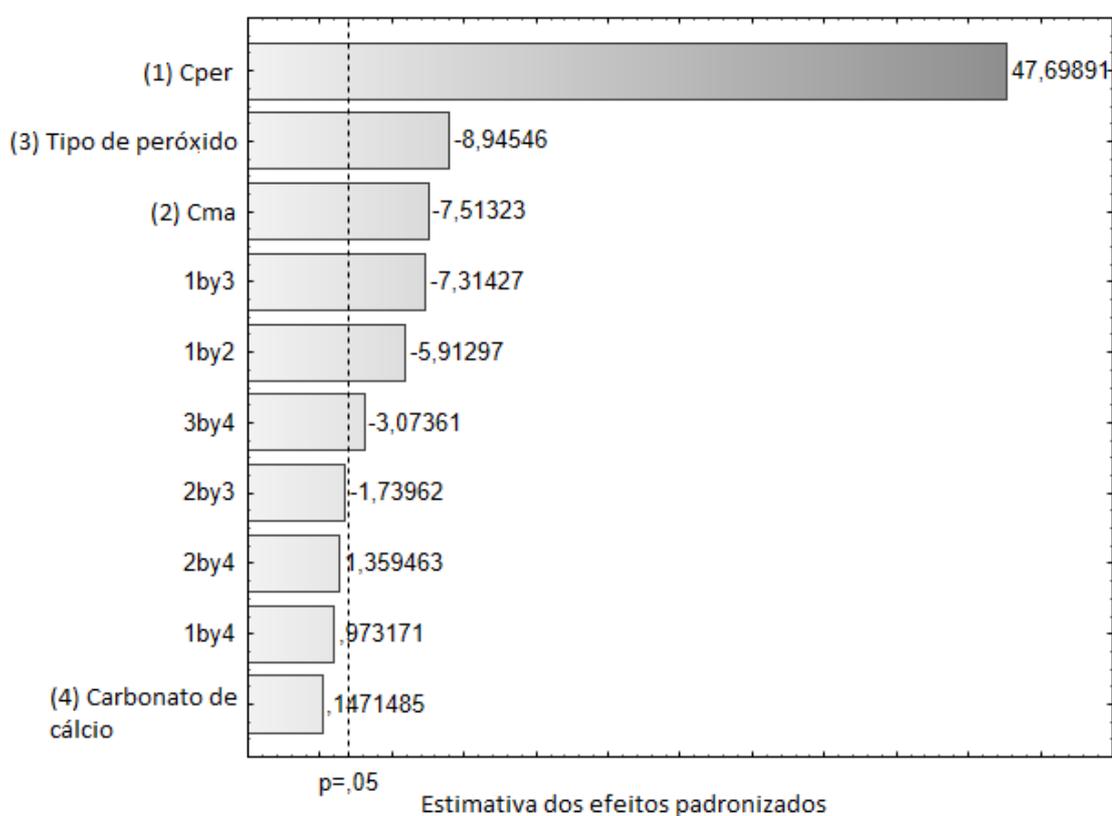


Figura 4.12 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a modificação química do PLA com MA; Resposta: % acidez.

A concentração de peróxido (Cper) foi vista como a variável independente mais sensível à porcentagem de acidez (Figura 4.12) e o único fator que influencia significativamente a massa molar numérica média (\bar{M}_n) do PLA (Figura 4.13) como também pode ser observado através da Figura 4.11. O aumento da Cper no sistema resultou tanto na degradação do PLA quanto no aumento da porcentagem de acidez das amostras modificadas. A maior Cper

no meio reacional gera um maior número de macrorradicais formados no polímero, os quais podem se estabilizar por cisão de cadeia, reduzindo a massa molar (Figura 4.1a_R4), ou reagir com o anidrido maleico (Figura 4.1a_R2), se disponível. Se um maior número de macrorradicais é formado, maior a probabilidade de o MA ser inserido ao polímero, caso este esteja disponível. Devido a isso, a relação entre a Cper e a Cma é extremamente importante. Como consequência, os grupos ácidos presentes no PLA-g-MA aumentam tanto devido à degradação do polímero quanto à inserção do anidrido maleico, formando anidridos succínicos enxertados ao PLA.

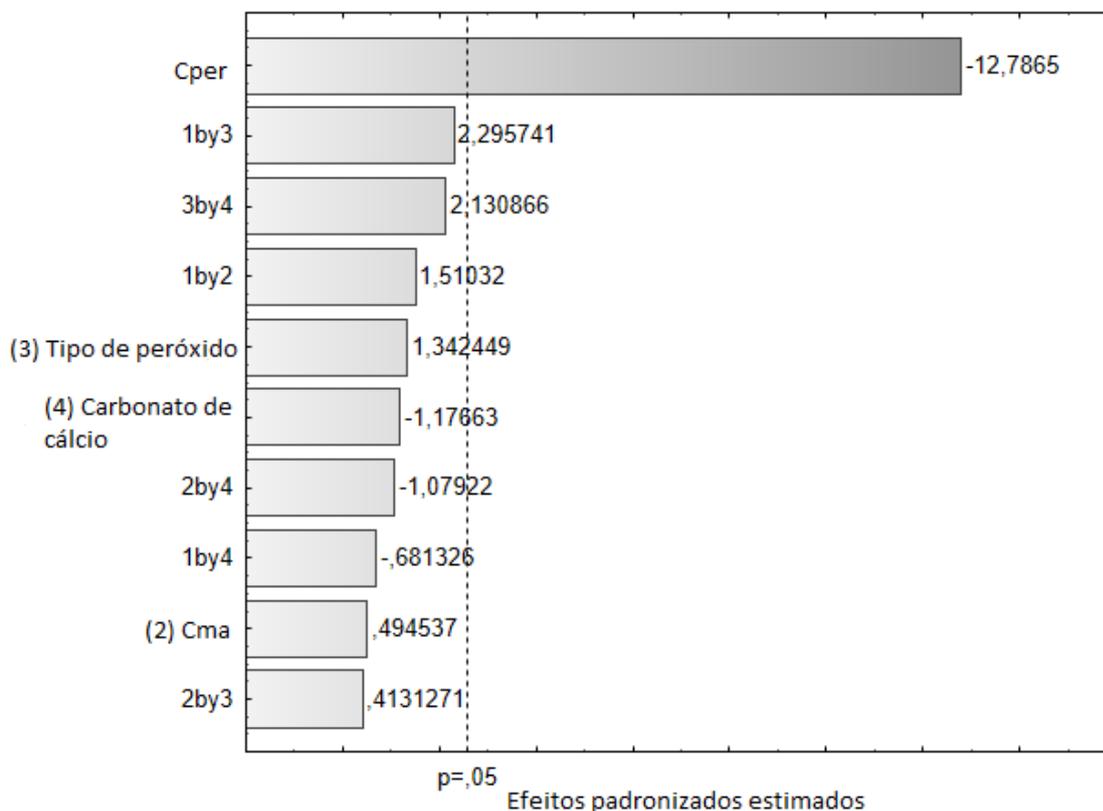


Figura 4.13 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a modificação química do PLA com MA; Resposta: massa molar numérica média (\bar{M}_n).

É importante observar que em baixos níveis de peróxido (0,1 phr) o aumento da concentração de anidrido maleico no meio reacional não acarreta

nenhuma variação significativa na porcentagem de acidez das amostras (Figura 4.11). Contudo, em níveis elevados de peróxido (1 pcr), o aumento da concentração de anidrido maleico diminui o percentual de acidez do PLA, ou seja, possui efeito negativo para essa (Figura 4.12). Apesar da degradação do PLA ser catalisada na presença de MA, o que poderia gerar um maior teor de grupo ácido, é importante ressaltar que a titulação foi realizada nas amostras purificadas, isto é, moléculas e/ou oligômeros (como ácido láctico, lactídeo e MA livre não reagido) foram eliminados durante o processo de purificação, ou seja, apenas as macromoléculas de PLA-g-MA ou PLA são tituladas. Alguns autores observaram que existe uma porcentagem máxima de anidrido maleico reagido com o aumento da concentração inicial de MA, o que pode ser atribuído à formação de duas fases distintas (fases de PLA e de anidrido maleico) [87]. Se a segunda fase de anidrido maleico é formada, a relação local das concentrações entre anidrido maleico e peróxido é diminuída, reduzindo a disponibilidade do monômero (MA) quando os macrorradicais são formados. Neste caso, nem todo anidrido maleico está disponível para reagir com os macrorradicais do polímero, diminuindo então a enxertia do MA no PLA. Provavelmente, a maior concentração de anidrido maleico utilizada neste trabalho (4 phr) está acima de uma concentração ideal, caso contrário, teria sido observado um aumento na porcentagem de acidez com o aumento da C_{ma} .

Um fator importante a ser considerado é a possível homopolimerização do MA durante a modificação química de polímeros na presença de peróxidos (Figura 4.1a_R5-2 e Figura 4.1b). Apesar do conceito amplamente empregado de que o anidrido maleico não pode ser homopolimerizado devido ao impedimento estérico imposto pela 1,2-disubstituição da sua ligação dupla, além das características de ressonância e simetria estrutural que contribuem para seu caráter não homopolimerizável [88,89], alguns estudos evidenciam que oligômeros de MA enxertados podem ser formados durante a modificação química de polímeros na presença de iniciadores de radicais livres [7,90,91]. A Figura 4.14 apresenta a análise visual das amostras de PLA-g-MA produzidas durante o processamento reativo. Observa-se que a cor amarronzada é

observada quando maiores níveis iniciais de peróxido e anidrido maleico na mistura reacional são empregados, sendo que a mudança de coloração é mais significativa para os níveis elevados de peróxido. Esta coloração (marrom) pode estar relacionada à reação lateral indesejada durante a enxertia do MA no estado fundido, como, por exemplo, uma provável oligomerização do anidrido maleico [7]. De acordo com Gaylord [92], durante a homopolimerização do MA, produtos coloridos são gerados.

Além das variáveis independentes C_{per} e C_{ma} , o tipo de peróxido utilizado na modificação química do PLA também influenciou significativamente a resposta porcentagem de acidez, como observado na Figura 4.12. Como o tipo de peróxido é uma variável qualitativa e o DHBP foi considerado como sendo o nível inferior e o DCP o nível superior, observa-se através da Figura 4.12 que o DHBP mostra ser mais eficaz no aumento de acidez das amostras quando comparado ao DCP, já que o tipo de peróxido teve efeito negativo nessa resposta, embora o efeito dessa variável não seja tão acentuado como a concentração de peróxido.

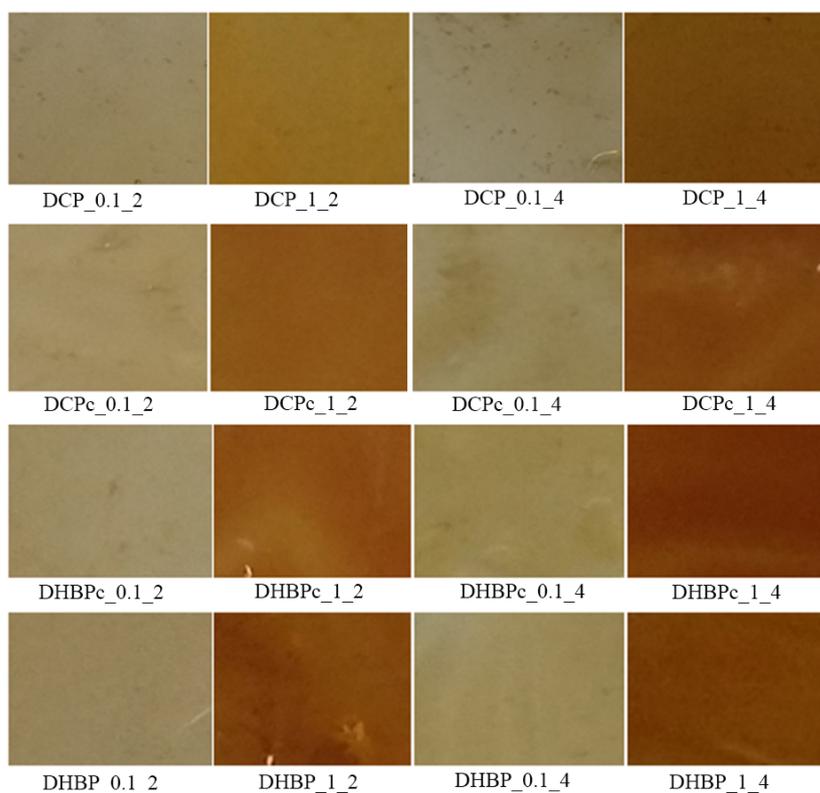


Figura 4.14 – Análise visual das amostras de PLA modificadas com MA (PLA-g-MA).

Durante o processamento reativo, peróxidos orgânicos sofrem clivagem homolítica da ligação oxigênio-oxigênio para formar radicais. DCP e DHBP são peróxidos de di-álquila com tempos de meia vida similares e possuem estruturas moleculares apresentadas na Figura 4.15. Além de dois radicais alcóxilas mono-funcionais ($\text{RO}\cdot$) formados no DCP e DHBP, um radical alcóxila di-funcional ($\cdot\text{ORO}\cdot$) pode ser formado no DHBP, o que poderia afetar o resultado final da modificação química do PLA. Como a quantidade de peróxido adicionada é medida em pcr (partes por cem de resina), o DCP tem 7,4 % mais moles no meio reacional do que o DHBP. Apesar disso, o DHBP teoricamente pode produzir o dobro de radicais por mol comparado ao DCP devido à formação do radical di-funcional.

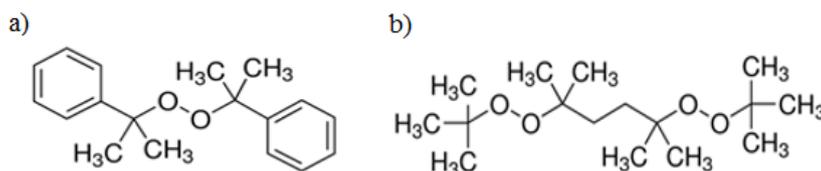


Figura 4.15 – Estruturas moleculares dos peróxidos utilizados; a) DCP e b) DHBP.

Luft and Seidl [93] sugerem que a decomposição térmica de peróxidos di-funcionais ocorrem em estágios. Inicialmente, somente a clivagem de uma ligação O-O ocorre, como ilustrado na Figura 4.16. O radical formado no estágio um, contendo ainda uma ligação O-O, pode então se decompor em um estágio subsequente. Entretanto, não há indicação de radicais do tipo $\bullet\text{O-R-O}\bullet$ sendo formados nas condições estudadas (pressão de 1700 bar e temperatura entre 180 e 290°C).

Um estudo mais recente de Ramos e colaboradores [94] propõe um mecanismo diferente de decomposição desse peróxido. Para os autores, a decomposição do DHBP também ocorre em dois estágios, ilustrados na Figura 4.17, sendo o primeiro deles a clivagem da ligação oxigênio-oxigênio, produzindo dois radicais alcóxi. O segundo estágio produz um radical metila a partir de cada fragmento radicalar alcóxi através do processo da cisão- β . Entretanto, espera-se que a formação desses radicais metilas, por cisão- β , seja lenta. Os autores concluíram que mesmo peróxidos com taxas de decomposição iguais, produzindo as mesmas espécies radicalares finais, se comportam de maneira diferente em termos de eficiência em sistemas de modificação de polímeros. Ou seja, a estrutura química do radical formado também influencia na eficiência de abstração de H da cadeia polimérica, apesar de formarem espécies ativas iguais.

O DCP, por sua vez, também produz radicais metilas no seu estágio final de decomposição, como pode ser visto na Figura 4.18. Entretanto, teoricamente, o DCP forma metade do número desses radicais em comparação ao DHBP.

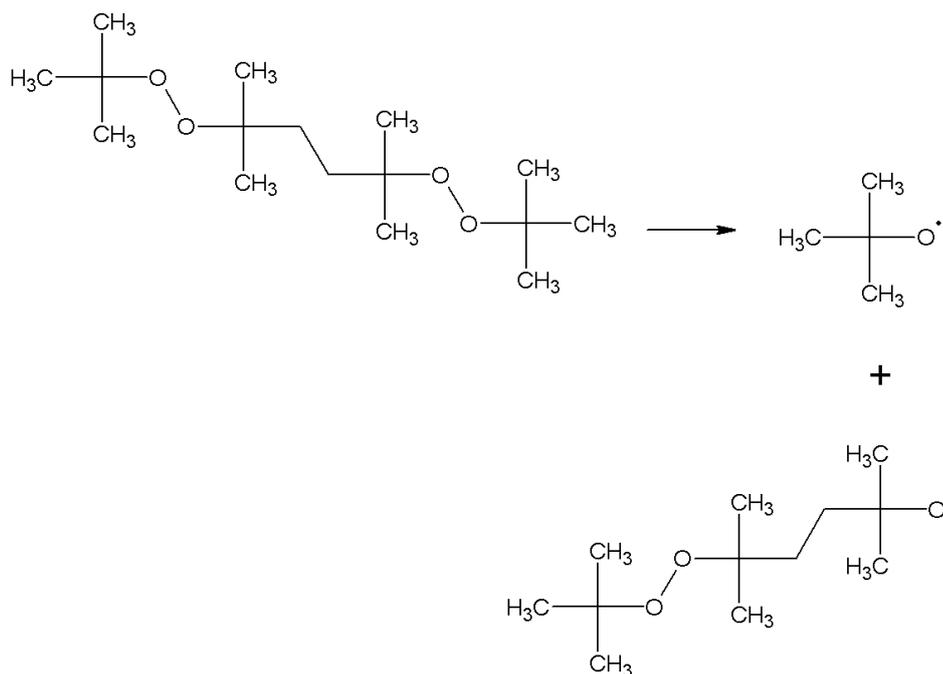


Figura 4.16 – Primeiro estágio da clivagem térmica do DHBP proposta por Luft and Seidl [93].

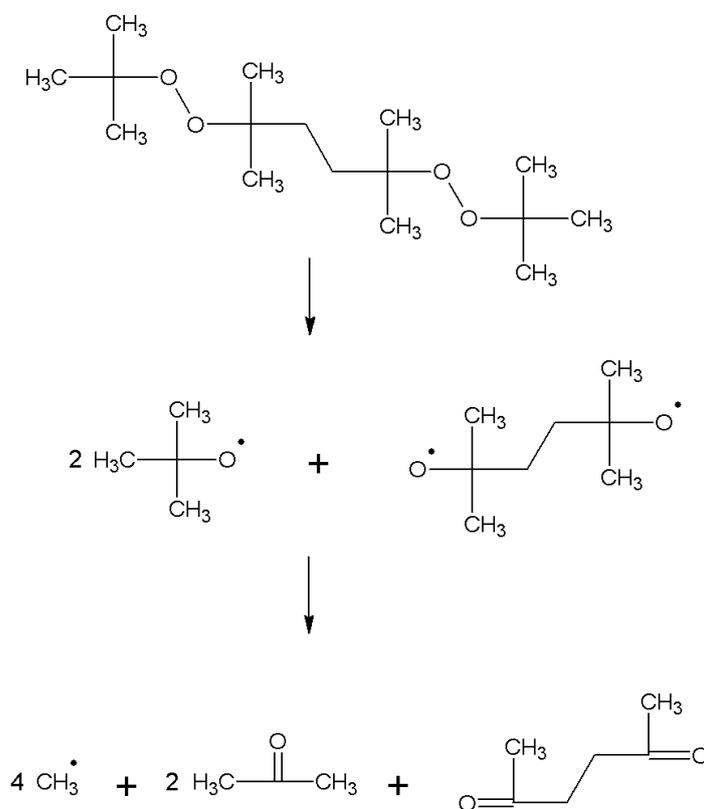


Figura 4.17 - Reações de decomposição térmica do DHBP. Adaptado de [94].

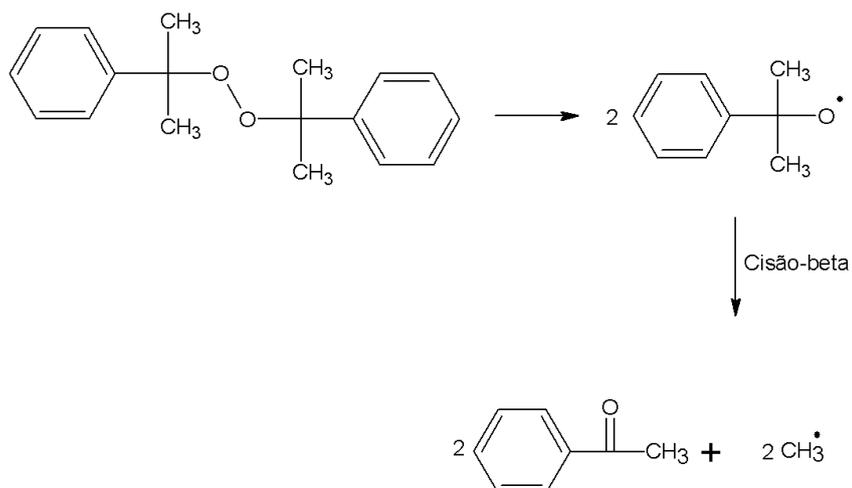


Figura 4.18 - Reações de decomposição térmica do DCP. Adaptado de [95].

Devido a essas diferenças entre os dois iniciadores, o PLA foi modificado em reômetro de torque apenas na presença dos peróxidos, ou seja, na ausência de monômero, a fim de investigar as possíveis diferenças entre o comportamento dos mesmos durante o processamento nas condições estudadas no presente trabalho, e as curvas de torque foram registradas. A Figura 4.19 apresenta as curvas de torque para as amostras modificadas no menor teor de peróxido, 0,1 pcr, e a Figura 4.20 ilustra as curvas para as amostras modificadas no maior teor de peróxido, 1 pcr.

Mesmo no nível mais baixo de peróxido (0,1 pcr) as curvas de torque dos polímeros modificados estão em um valor de torque mais elevado do que o PLA processado sem peróxido, indicando uma maior viscosidade para essas composições, o que sugere uma extensão de cadeia na presença desses peróxidos. Esse efeito é ainda mais pronunciado quando o nível mais elevado de peróxido (1 pcr) é utilizado (Figura 4.20). Após a adição do peróxido no meio reacional o torque aumenta quase instantaneamente, passando por um máximo e depois diminui até o final do processamento. Os aumentos nos torques devem ser decorrentes de possíveis reações de extensão de cadeia, que elevam as viscosidades do meio, aumentando, conseqüentemente, os torques.

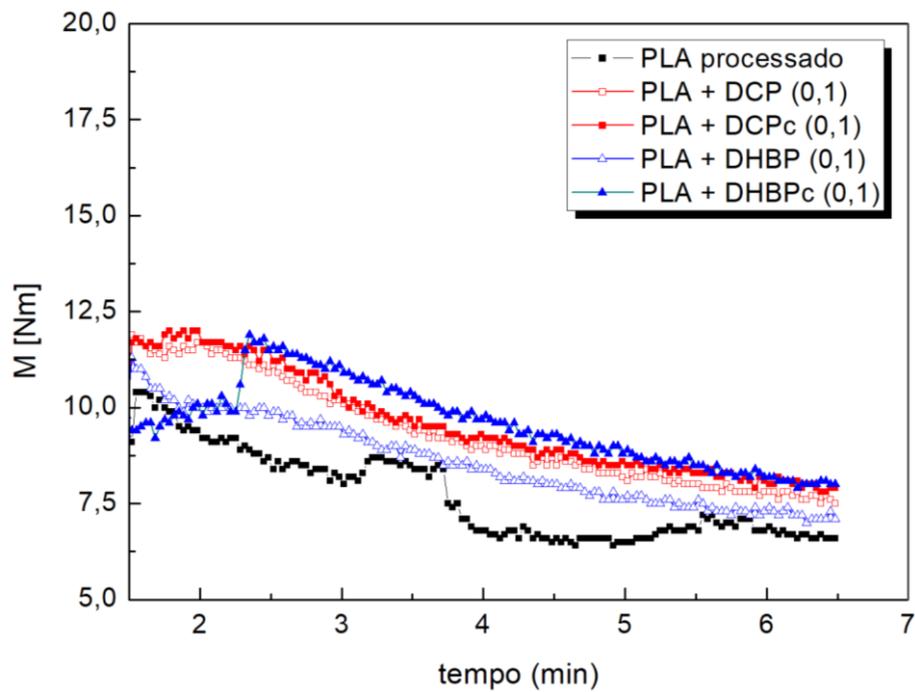


Figura 4.19 - Curvas de torque para o PLA processado e PLA modificado com os diferentes peróxidos no teor de 0,1 pcr.

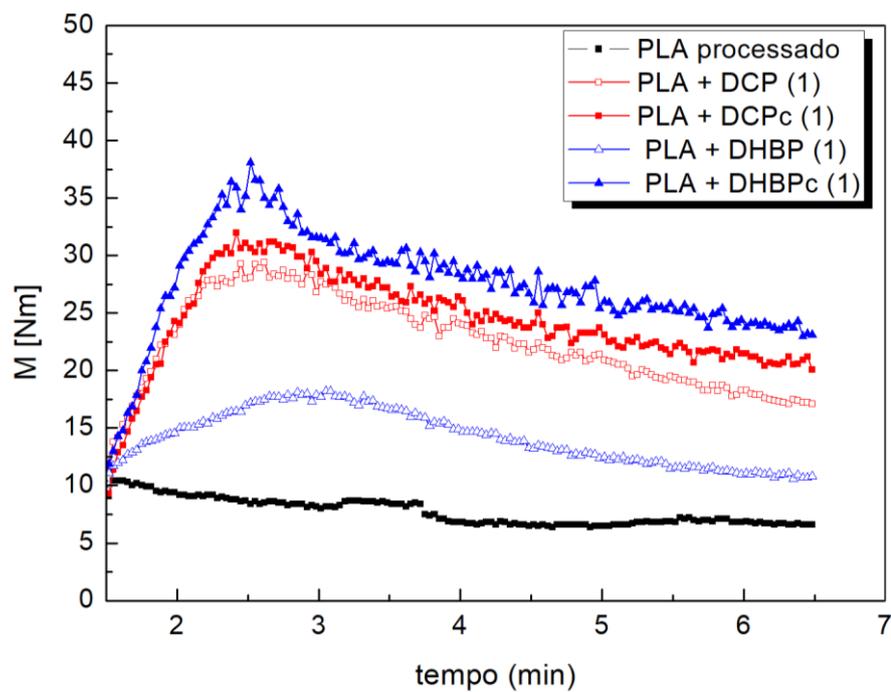


Figura 4.20 - Curvas de torque para o PLA processado e PLA modificado com os diferentes peróxidos no teor de 1 pcr.

A ilustração da extensão de cadeia do PLA na presença de peróxido pode ser vista na Figura 4.1a_R3 ou mais detalhadamente na Figura 4.21. O macrorradical formado na cadeia principal do polímero pode reagir com outro macrorradical de uma cadeia adjacente, estendendo a cadeia desse polímero. Além disso, a estabilização do macrorradical formado pode ocorrer por cisão de cadeia (Figura 4.1a_R4). Durante o processamento do PLA e peróxido, quase instantaneamente a adição do iniciador no meio reacional macrorradicais são formados na cadeia polimérica. Isso é devido ao tempo de meia vida desses peróxidos ser de aproximadamente 30s, ou seja, após esse tempo metade do peróxido já foi decomposto em radicais e, conseqüentemente, as abstrações de H da cadeia polimérica já foram iniciadas, formando os macrorradicais. Como discutido anteriormente, parte desses macrorradicais reagem, estendendo a cadeia do PLA, e parte desses radicais se estabilizam por cisão de cadeia. Provavelmente, a redução do torque após um pico máximo seja devido a essas reações de quebra de cadeia, sendo os dois processos (extensão e cisão de cadeia) competitivos entre si.

Não foi possível realizar a quantificação da massa molar dessas amostras através da técnica de GPC pois as mesmas não se solubilizam completamente.

Para os níveis de peróxido utilizados (0,1 e 1 pcr) e para os tipos de peróxidos escolhidos, a extensão de cadeia prevalece sobre a cisão (na ausência de anidrido maleico) e um aumento de torque é observado para todas as formulações. Também é importante destacar que essa análise é realizada quando não há presença de monômero no meio reacional, ou seja, a presença de anidrido maleico ou metacrilato de glicidila (que será discutivo em item posterior) alteraram completamente os mecanismos de reação envolvidos.

Dentre todos os peróxidos estudados, o PLA modificado com DHBP disperso em carbonato de cálcio (DHBPC) foi a formulação que atingiu os maiores valores de torque, no menor e maior teor de peróxido utilizados, seguido do PLA modificado com DCP também disperso em carbonato de cálcio (DCPC). Como já discutido acima, o DCP tem 7,4 % mais moles no meio

reacional do que o DHBP. Entretanto, o DHBP pode formar o dobro de radicais, o que aumentam as probabilidades de extensão de cadeia e, conseqüentemente, do torque. Além disso, o poder de abstração do hidrogênio da cadeia do PLA pelos radicais formados pelos dois peróxidos não são similares. As diferentes estruturas dos radicais formados pela decomposição da ligação O-O alteram a eficiência de abstração de hidrogênios do polímero.

Quando os peróxidos foram utilizados puros (DCP e DHBP) um efeito inverso foi observado. O PLA modificado com DCP atingiu valores mais elevados de torque quando comparados ao PLA modificado com DHBP. Provavelmente isso aconteceu devido ao fato do DHBP ser líquido em temperatura ambiente, o que dificulta sua alimentação na câmara de alimentação, aumentando as possíveis perdas e, assim, diminuindo a quantidade de formação de radicais. A menor formação de radicais diminui a probabilidade de extensão de cadeia do PLA e aumento de torque.

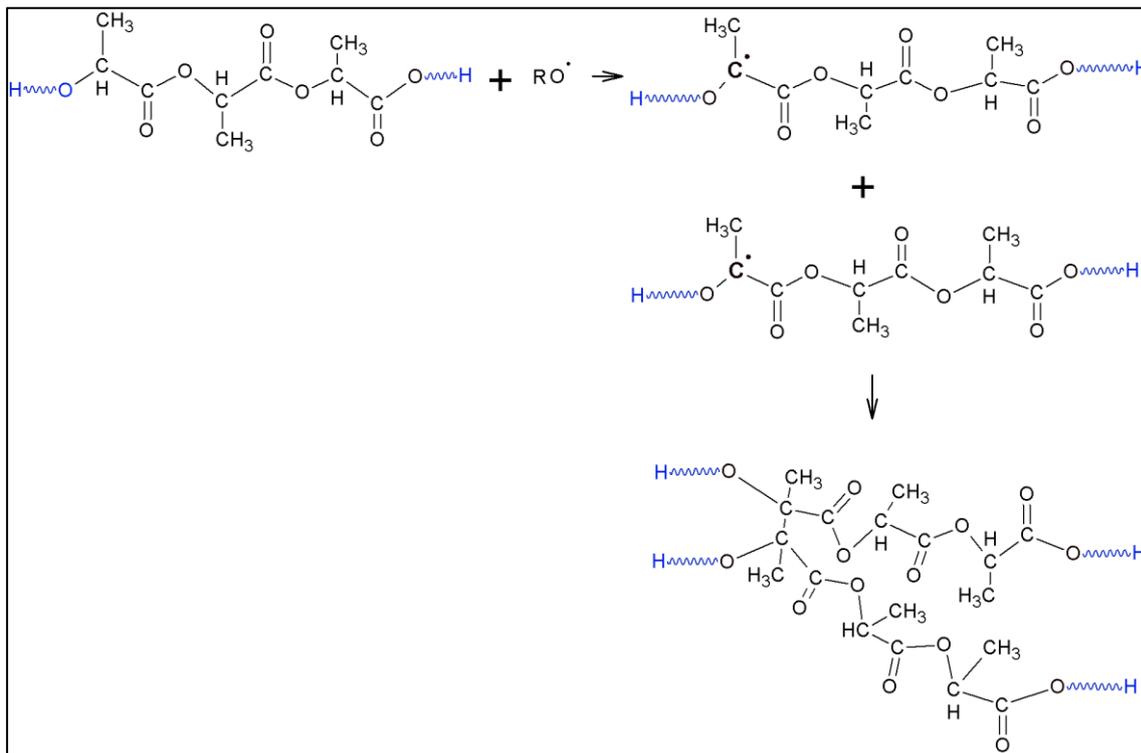


Figura 4.21 - Ilustração de extensão de cadeia do PLA na presença de peróxido.

Após o breve estudo de como os dois peróxidos (DCP e DHBP), na ausência de MA, alteram o torque do PLA durante o processamento, continuamos com a análise estatística de como as variáveis independentes afetam a resposta % de acidez.

Em relação ao meio no qual os peróxidos são dispersos, uma baixa, porém significativa, interação entre as variáveis tipo de peróxido e carbonato de cálcio é observada na resposta porcentagem de acidez (Figura 4.12). Isso sugere que a presença do carbonato de cálcio ou sílica, combinada com o tipo de peróxido, influenciou significativamente essa resposta. O DHBPc (disperso em CaCO_3 e sílica e sólido em temperatura ambiente) mostrou ser mais efetivo em aumentar o teor de acidez e reduzir a massa molar do PLA comparado ao DHBP puro (Figura 4.11). É importante ressaltar que o DHBP puro é líquido em temperatura ambiente, o que dificulta sua alimentação na câmara de mistura e

sua dispersão no meio reacional. Ou seja, é possível que parte do peróxido seja perdida durante a alimentação. Portanto, a provável melhor dispersão do DHBPc no meio reacional e menor perda durante a alimentação tenha causado a melhor eficiência desse peróxido em aumentar a acidez do PLA.

4.1.2 Análise térmica

As amostras de PLA-g-MA (processadas com diferentes peróxidos), não purificadas, PLA puro e PLA processado foram analisadas por DSC com o objetivo de investigar o efeito da modificação química nas propriedades térmicas do polímero. A Tabela 4.2 apresenta os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização a frio (T_{cc}), entalpia de cristalização a frio (ΔH_{cc}) e entalpia de fusão (ΔH_m) das amostras estudadas. Devido à semelhança entre os aspectos gerais das curvas de DSC de todas as amostras, apenas uma curva representativa do PLA modificado é apresentada na Figura 4.22.

A avaliação das variações de entalpia nos permite inferir que a presença do carbonato de cálcio ou sílica no peróxido não influenciou a cristalinidade do PLA modificado, ou seja, eles não atuam como agentes nucleantes do polímero. Através da Tabela 4.2 também se observa uma diminuição na T_g das amostras modificadas (PLA-g-MA). É conhecido que o aumento nas interações inter e intra-moleculares aumenta a T_g dos polímeros. Por outro lado, uma redução significativa na massa molar diminui a T_g [96]. O anidrido succínico enxertado no PLA poderia tanto aumentar as forças inter-moleculares, devido ao aumento da concentração de ligações de hidrogênio na molécula, como afastar as macromoléculas devido ao volume ocupado pelo monômero enxertado. Entretanto, dentre todos os fatores, a elevada redução na massa molar parece ter sido preponderante para reduzir a T_g .

É interessante notar que a mais baixa T_g é observada para as amostras com maior C_{ma} (4 phr) e menor C_{per} (0,1 phr), independentemente do tipo de peróxido utilizado, embora a redução mais pronunciada na massa molar ter ocorrido nas amostras que utilizaram o nível mais elevado de peróxido (1 phr). O excesso de anidrido maleico no polímero e a geração de poucos radicais (devido à baixa concentração de peróxido e elevada concentração de MA)

provavelmente diminuem o anidrido maleico enxertado, isto é, aumentam o MA livre entre as cadeias de PLA, e conseqüentemente, facilitam o movimento molecular, reduzindo a T_g . Estes resultados sugerem que as moléculas de MA livre tenham um efeito plastificante no PLA. Esse possível anidrido maleico livre presente nessas amostras foi verificado por FTIR. A Figura 4.23 apresenta os espectros de FTIR do MA puro e do resíduo da amostra DCP_0,1_4, quando purificada. São observadas bandas de estiramento características de ácidos na região da carbonila, com absorção a 1723 cm^{-1} para o MA puro e 1714 e 1727 cm^{-1} para o resíduo do DCP_0,1_4, o que confirma a presença de MA não reagido nesta amostra.

Quanto à capacidade de cristalização do polímero, apesar de o PLA possuir cristalização a frio (durante o aquecimento) e apresentar a fusão total desses cristais formados logo após a cristalização, é possível mensurar um potencial de cristalização do polímero através dos valores de entalpia de cristalização a frio (ΔH_{cc}). A presença de grupos laterais na cadeia principal, como grupos de anidrido succínico enxertados no PLA, dificulta um empacotamento regular das cadeias, reduzindo assim seu potencial de cristalização. Por outro lado, a redução de massa molar observada durante a modificação química poderia facilitar a cristalização devido ao menor comprimento médio de cadeia. Apesar da diminuição da massa molar ter sido mais intensa para as amostras X_1_2 e X_1_4, o que poderia facilitar a cristalização, essas amostras apresentam menores valores de ΔH_{cc} e a cristalização ocorre em temperaturas mais elevadas em comparação às amostras X_0,1_2 e X_0,1_4. Geralmente, o nível de peróxido mais elevado (como o utilizado nas amostras X_1_2 e X_1_4) acarreta um maior grau de enxertia [6,7]. Portanto, a dificuldade em cristalizar das amostras X_1_2 e X_1_4 pode ser um forte indicativo de aumento da % de enxertia do MA em PLA, diminuindo o ΔH_{cc} e deslocando a T_{cc} para temperaturas mais altas, como demonstram os resultados.

Tabela 4.2 - Propriedades térmicas das amostras de PLA modificadas com anidrido maleico, medidas por DSC.

Amostras	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)
PLA pellet	60,3	125,0	150,3	2,6	3,5
PLA processado	60,0	119,9	150,0	20,6	21,8
DCP_0,1_2	56,7	117,7	148,5	23,6	24,6
DCP_1_2	55,8	130,9	150,0	3,3	3,5
DCP_0,1_4	52,6	112,6	146,7	26,5	26,6
DCP_1_4	55,8	126,9	149,6	16,2	16,4
DCPc_0,1_2	57,4	118,6	149,2	22,2	23,1
DCPc_1_2	56,4	129,5	150,2	8,8	9,1
DCPc_0,1_4	52,1	116,4	147,2	28,2	28,6
DCPc_1_4	55,9	130,5	150,8	5,1	5,6
DHBP_0,1_2	56,7	118,9	148,8	22,8	23,6
DHBP_1_2	58,6	131,4	151,2	7,2	7,2
DHBP_0,1_4	52,2	116,8	146,6	21,8	22,9
DHBP_1_4	54,3	128,4	149,1	9,4	10,1
DHBPc_0,1_2	57,2	119,2	149,5	23,8	24,2
DHBPc_1_2	58,9	131,6	151,2	7,2	8,2
DHBPc_0,1_4	53,4	119,5	147,9	22,6	23,6
DHBPc_1_4	56,4	130,9	150,5	4,2	4,9

Os valores referem-se ao segundo ciclo de aquecimento a qual as amostras foram submetidas para eliminar a história térmica. O ΔH_c do PLA 100% cristalino é assumida ser 93 J/g.

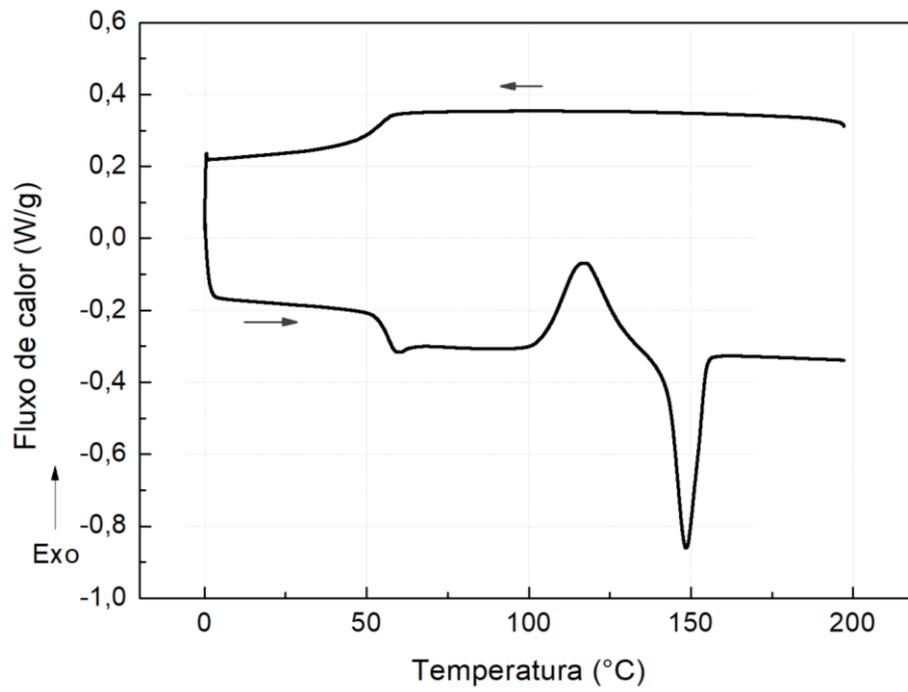


Figura 4.22 - Curva de DSC da amostra DCP_0,1_2 após o primeiro aquecimento. Amostra não purificada.

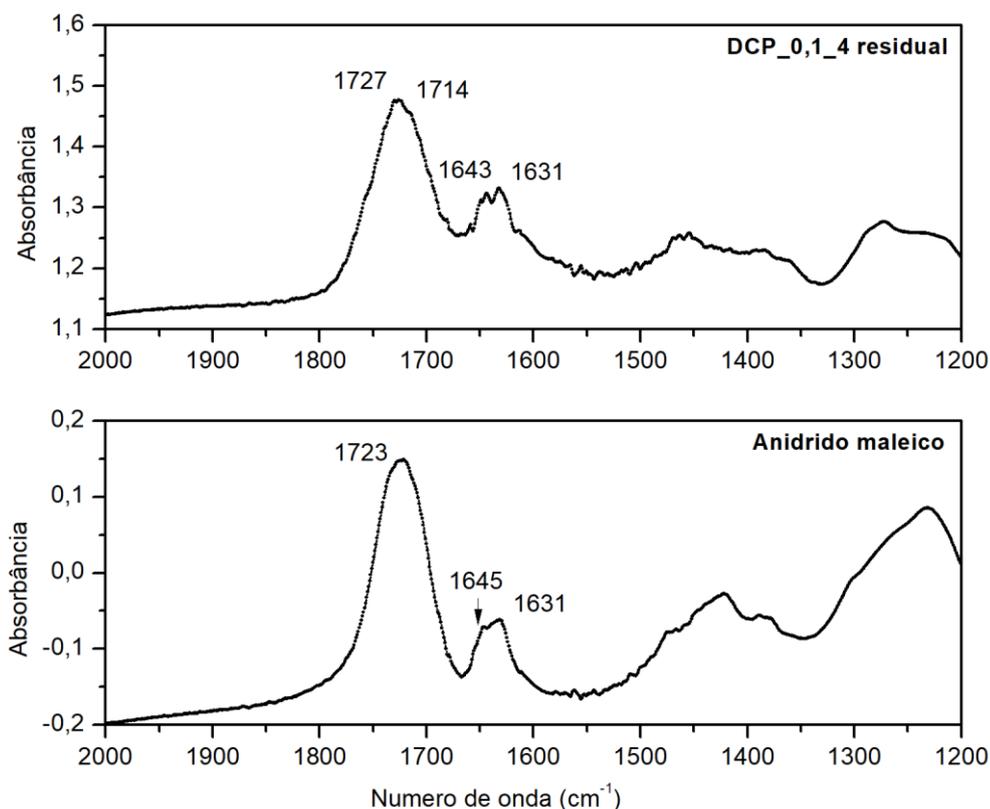


Figura 4.23 – Espectro de FTIR do anidrido maleico (MA) e do DCP_0,1_4 residual (resíduo do processo de purificação) entre 2000 e 1200 cm^{-1} .

4.1.3 Análise do planejamento experimental expandido

Após as análises anteriores e conclusão de que o DHBPC (2,5–dimetil–2,5–di–(t–butilperóxi)hexano disperso em carbonato de cálcio e sílica) foi o peróxido que mais aumentou o teor de acidez do PLA durante a sua modificação com anidrido maleico, expandiu-se então o planejamento experimental, conforme ilustrado na Figura 3.1 e detalhado na Tabela 3.4, fixando-se esse peróxido como iniciador. Sendo assim, foram adicionados os pontos centrais (PC), realizados em triplicata, e os pontos rotacionais (R1, R2, R3 e R4) ao planejamento de experimentos.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados de porcentagem de acidez e massa molar para as amostras referentes ao planejamento experimental expandido. A utilização de uma quantidade intermediária de peróxido, utilizada nos pontos centrais (PC1, PC2 e PC3) e em dois pontos rotacionais (R3 e R4),

acarretou um teor de acidez também intermediário para essas formulações. O mesmo comportamento foi observado para a massa molar.

Para uma análise completa e estatística de como as variáveis independentes (C_{per} e C_{ma}) influenciaram na porcentagem de acidez do PLA modificado com MA, os resultados obtidos a partir do planejamento de experimentos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 5% e a resposta foi analisada utilizando-se o programa Statistica® 13.2. A Tabela 4.4 apresenta os resultados da análise de variância para a resposta porcentagem de acidez. É possível observar que ambas as variáveis, C_{per} e C_{ma} , tem influência no teor de acidez do PLA modificado, já que possuem o valor de p inferior a 0,05, sendo a C_{per} o fator que mais influencia nessa resposta.

O gráfico da superfície de resposta, referente ao teor de acidez das amostras, pode ser visto na Figura 4.24. Uma dependência linear do teor de acidez com as quantidades de peróxido e anidrido maleico adicionados é observada. Uma concentração mais elevada de peróxido no meio reacional aumenta o teor de acidez do PLA, enquanto que um aumento na concentração de anidrido maleico diminui a porcentagem de acidez do polímero. Como já discutido anteriormente na seção 5.1.1, a maior C_{per} no meio reacional gera um maior número de macrorradicais formados no polímero, os quais podem reagir com o anidrido maleico (Figura 4.1a_R2). Se um maior número de macrorradicais é formado, maior a probabilidade de o MA ser inserido ao polímero, caso este esteja disponível. Também foi discutido que uma concentração maior de MA possa resultar em formação de uma segunda fase do monômero no meio reacional, reduzindo então as possibilidades do mesmo em reagir com o macrorradical formado no PLA ou com seu final de cadeia de grupo hidroxila (Figura 4.1d).

A fim de validar essa superfície de resposta, uma amostra aleatória foi produzida com teores de anidrido maleico e peróxido intermediários. A concentração de anidrido maleico utilizada foi de 2,5 pcr e de peróxido foi de

0,4 pcr. A porcentagem de acidez obtida foi de 0,45% ($\pm 0,0057$), valor esperado na superfície de resposta obtida (Figura 4.24).

De maneira equivalente, foi obtida a superfície de resposta para o planejamento experimental expandido analisando-se a massa molar ponderal média (\bar{M}_w) como resposta. Observa-se, na Figura 4.25, que apenas a concentração de peróxido (C_{per}) teve influência significativa na alteração da massa molar do PLA modificado e que um aumento dessa variável resulta em redução da massa molar desse polímero, sendo essa uma dependência linear. A maior concentração de macrorradicais gerados no polímero (ilustrado na Figura 4.1a_R1), devido ao teor mais elevado de peróxido no meio reacional, pode acarretar em cisão de cadeia (Figura 4.1a_R4) reduzindo então sua massa molar ponderal média (\bar{M}_w). Ou seja, é observada uma competição entre a estabilização do macrorradical através da cisão de cadeia (ilustrado na Figura 4.1a_R4), o que reduz a massa molar do polímero, e a enxertia do anidrido maleico (Figura 4.1a_R2), o que aumenta o teor de acidez do PLA modificado.

Tabela 4.3 - Porcentagem de acidez, massa molar numérica média (\bar{M}_n), massa molar ponderal média (\bar{M}_w) e índice de polidispersividade (IPD) das amostras modificadas com anidrido maleico (MA) do planejamento experimental expandido.

Amostras	% acidez	\bar{M}_n	\bar{M}_w	IPD
PLA pellet	0,21 ± 0,0030	123000	220660	1,79
PLA processado	0,25 ± 0,0118	103700	193600	1,87
DHBPC_0,1_2	0,34 ± 0,0137	96600	179900	1,86
DHBPC_1_2	1,03 ± 0,0128	46600	95270	2,04
DHBPC_0,1_4	0,31 ± 0,0105	95700	165300	1,73
DHBPC_1_4	0,90 ± 0,0178	51570	105200	2,04
PC1_0,55_3	0,73 ± 0,0198	67080	122280	1,82
PC2_0,55_3	0,68 ± 0,0202	69800	119280	1,71
PC3_0,55_3	0,69 ± 0,0303	65400	118780	1,82
R1_0,05_3	0,28 ± 0,0117	87500	150900	1,72
R2_1,05_3	0,79 ± 0,0435	48200	89170	1,85
R3_0,55_4,11	0,41 ± 0,0211	63270	111250	1,76
R4_0,55_1,89	0,57 ± 0,0238	56430	100270	1,78

Os números presentes na identificação das amostras referem-se à concentração (em pcr) de peróxido e de anidrido maleico utilizados na modificação do PLA, nessa ordem; PC1, PC2 e PC3 são os pontos centrais e R1, R2, R3 e R4 são os pontos rotacionais.

Tabela 4.4 – Resultado da análise de variância (ANOVA) para a resposta porcentagem de acidez das amostras.

	SS	MS	F	p
(1) Cper (L)	1,6107	1,6107	186,44	0,0000
(2) Cma (L)	0,0513	0,0513	5,93	0,0210
Erro	0,2592	0,0086	-	-
Total SS	1,9211	-	-	-

SS: soma dos quadrados; MS: mínimo quadrado; F: teste F.

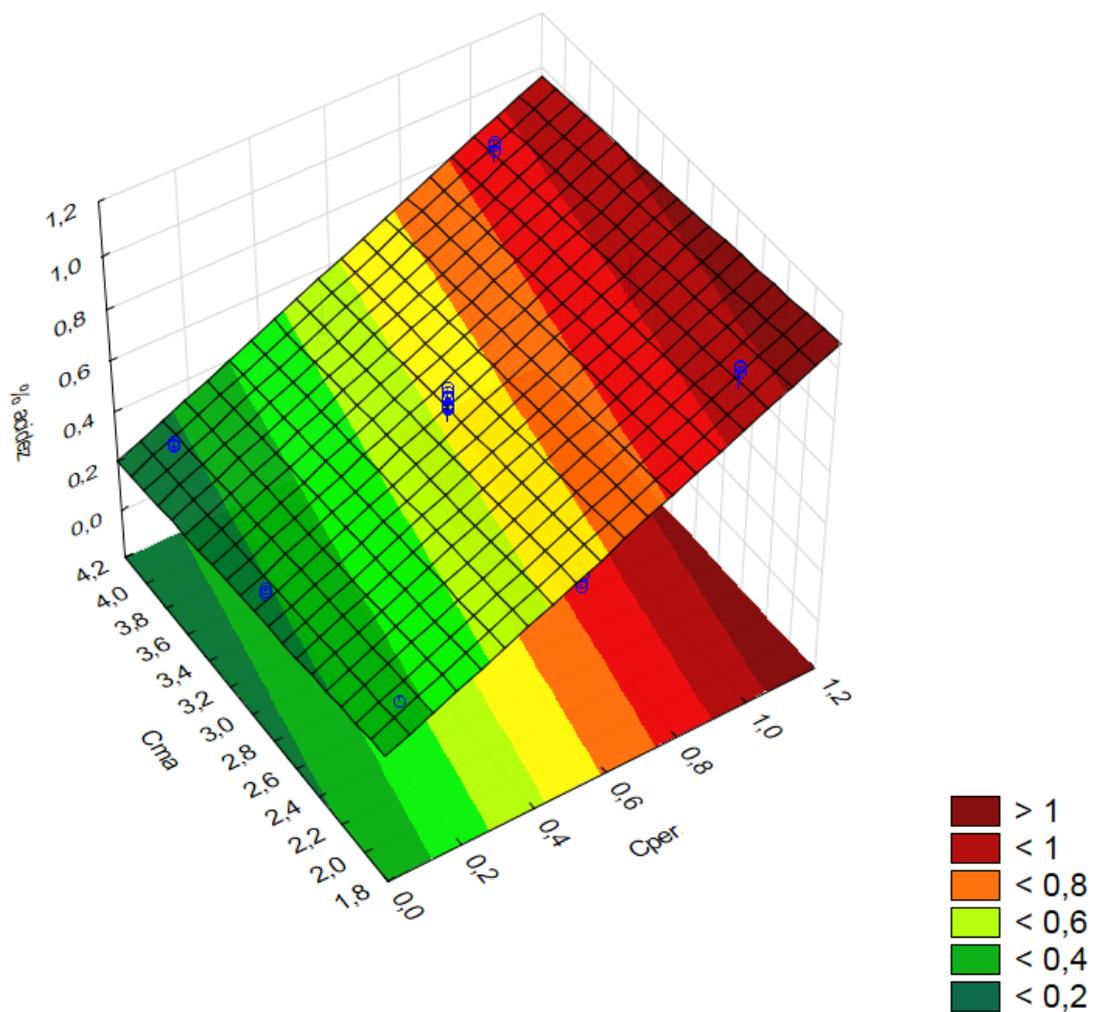


Figura 4.24 – Superfície de resposta do estudo da modificação do PLA com anidrido maleico utilizando-se o DHBPc. Resposta estudada: % acidez.

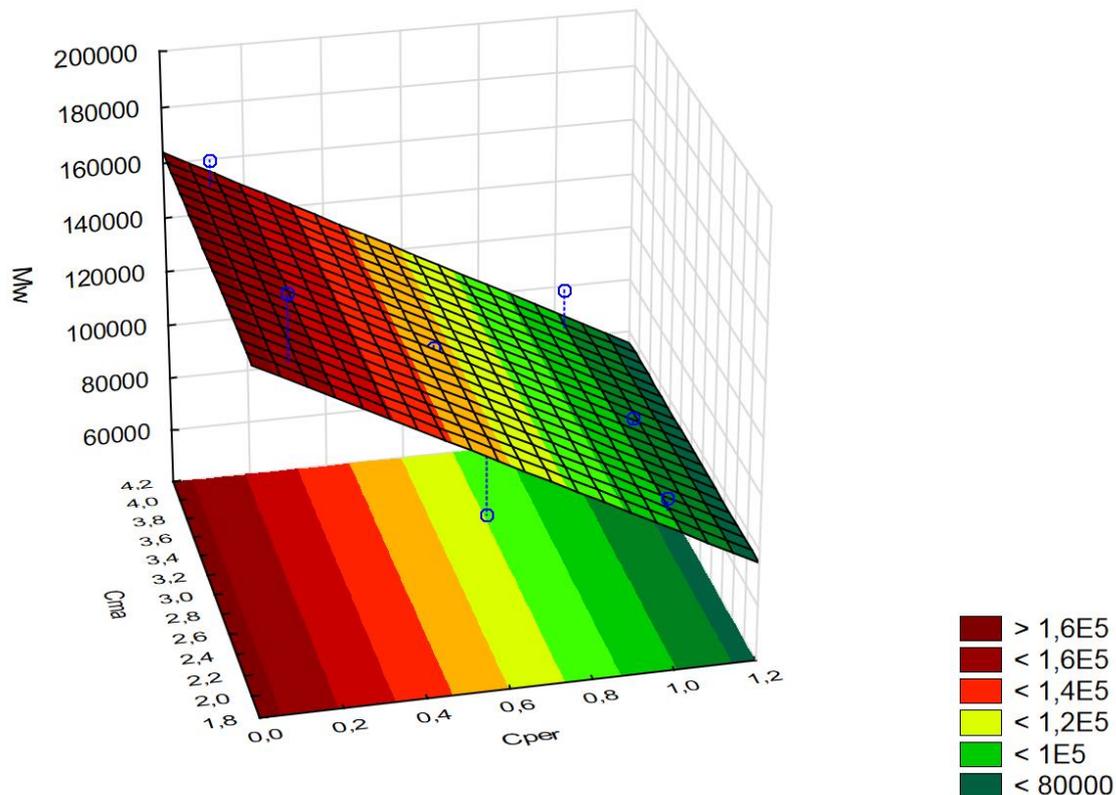


Figura 4.25 - Superfície de resposta do estudo da modificação do PLA com anidrido maleico utilizando-se o DHBPC. Resposta estudada: massa molar ponderal média, \bar{M}_w .

4.2 Modificação química do PLA com metacrilato de glicidila (GMA)

Novamente o DHBPC foi escolhido para o estudo da modificação do PLA com o metacrilato de glicidila. Os mesmos níveis e as mesmas variáveis independentes (concentração de peróxido e concentração de monômero) foram utilizados para esse novo planejamento fatorial 2^2 , detalhado na Tabela 3.5. Além das amostras realizadas de acordo com o planejamento, outras três formulações foram realizadas nessa etapa do trabalho. Em duas delas modificou-se o PLA com GMA (em duas concentrações diferentes), na ausência de peróxido. E outra formulação foi realizada nas mesmas concentrações da amostra R3 (0,55 pcr de peróxido e 4,11 pcr de GMA), do planejamento experimental com MA.

Os resultados do teor de acidez e da massa molar do PLA modificado com GMA são mostrados na Tabela 4.5, e as curvas de distribuição de massa molar dessas composições podem ser visualizadas na Figura 4.26. Observa-se uma redução na porcentagem de acidez para todas as formulações quando comparadas a % acidez do PLA pellet. Mesmo na ausência de peróxido (GMA_0_2 e GMA_0_4) o teor de acidez foi menor. É conhecido que o grupo epóxi é muito reativo com grupos ácidos carboxílicos [45,46] que estão presentes no final de cadeia do PLA. A Figura 2.9a ilustra essa reação entre um grupo final ácido carboxílico do PLA e o grupo epóxi do GMA. A diminuição no teor de acidez dos PLA modificados com GMA indica que essa reação deve ter ocorrido, diminuindo assim a quantidade de grupos ácidos presentes no polímero, e conseqüentemente, a porcentagem de acidez do mesmo.

Tabela 4.5 - Porcentagem de acidez, massa molar numérica média (\bar{M}_n), massa molar ponderal média (\bar{M}_w) e índice de polidispersividade (IPD) das amostras modificadas com metacrilato de glicidila (GMA).

Amostras	% acidez	\bar{M}_n	\bar{M}_w	IPD
PLA pellet	0,19 ± 0,0091	114660	212900	1,86
GMA_0,1_2	0,13 ± 0,0079	123030	227410	1,85
GMA_1_2	0,12 ± 0,0115	145030	456730	3,15
GMA_0,1_4	0,11 ± 0,0095	114700	223040	1,94
GMA_1_4	0,10 ± 0,0066	128470	305370	2,38
GMA_0_2	0,13 ± 0,0034	114050	211600	1,86
GMA_0_4	0,12 ± 0,0042	115980	217900	1,88
GMA_0,55_4,11	0,14 ± 0,0055	127390	281540	2,21

Código da amostra X_Y_Z: monômero modificador_concentração de peróxido_concentração de metacrilato de glicidila.

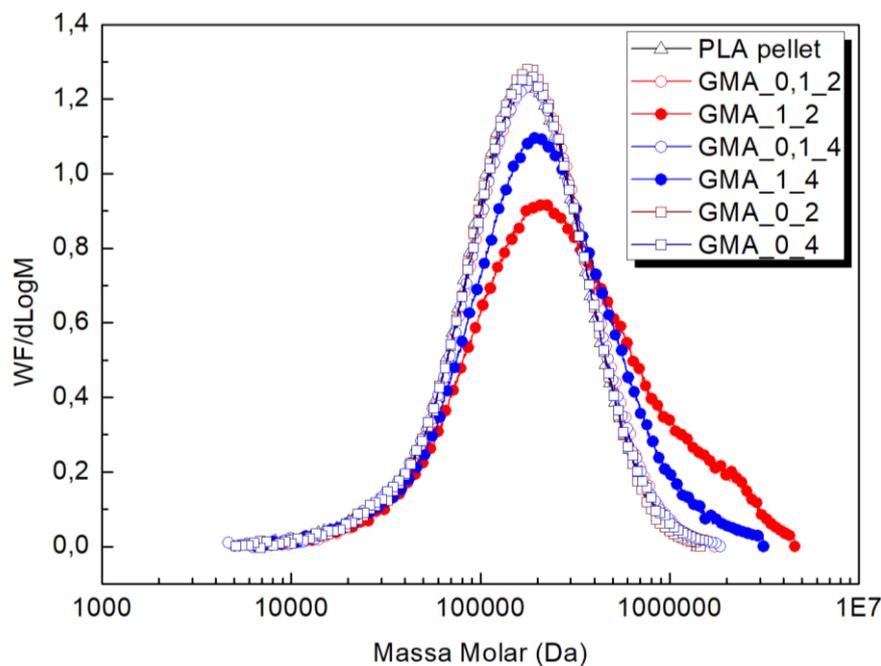


Figura 4.26 - Curvas de distribuição de massas molares para o PLA pellet e o PLA modificado com GMA com diferentes teores de peróxido e monômero.

Os resultados também mostram uma tendência de aumento, ou ao menos manutenção, da massa molar dos PLA modificados com GMA. Ou seja, um comportamento contrário ao que ocorria com o polímero modificado com MA. Isso pode ser explicado devido à elevada reatividade do grupo epóxi do GMA com grupos ácidos carboxílicos. Após a enxertia do GMA na cadeia do PLA (ilustrado na Figura 2.9b), o grupo epóxi enxertado poderia reagir com o ácido carboxílico presente nos finais de cadeia de outro PLA (como mostrado na Figura 4.27), estendendo a cadeia, e elevando, portanto, sua massa molar.

A combinação do teor de peróxido e de GMA que conduziu a maior aumento na MM do PLA, tanto na massa molar numérica média quanto na massa molar ponderal média, foi a utilização de 1 pcr de peróxido e 2 pcr de GMA, indicando que uma quantidade maior de monômero, como na formulação GMA_1_4, não eleva a massa molar na mesma proporção. Provavelmente ocorra a formação de uma segunda fase de GMA, dentro da fase de PLA, quando o monômero está em excesso. Na seção 4.1.1 foi discutida essa

provável formação de uma segunda fase de monômero quando o mesmo se encontra em excesso no meio reacional.

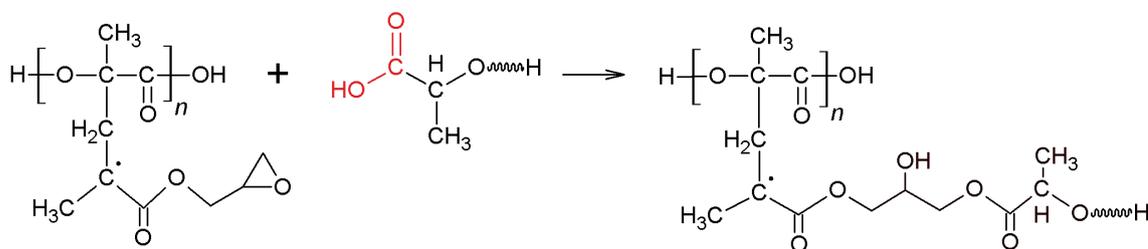


Figura 4.27 – Possível reação entre o grupo epóxi presente no PLA-g-GMA e o grupo ácido carboxílico do final de cadeia de outra molécula do PLA.

4.2.1 Análise das variáveis independentes (Cper e Cgma) na modificação química do PLA com metacrilato de glicidila

Os resultados obtidos a partir do planejamento de experimentos foram novamente submetidos à análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 5% e a resposta foi analisada utilizando-se o programa Statistica® 13.2. A Figura 4.28 apresenta o diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a modificação química do PLA com GMA na resposta teor de acidez. Observa-se que a variável que teve maior efeito na % de acidez das amostras foi a concentração de monômero (Cgma), sendo esse efeito negativo. Ou seja, quanto maior o teor de GMA adicionado ao meio reacional, menor a porcentagem de acidez do PLA, confirmando a provável reação dos grupos epóxi com os grupos ácidos carboxílicos do PLA, ou seja, inativando os grupos ácidos do polímero reduzindo sua acidez (ilustração da reação na Figura 2.9a).

Além disso, é mostrado na Figura 4.28 que a concentração de peróxido (Cper) também influenciou negativamente o teor de acidez do polímero. A maior concentração de peróxido no meio reacional aumenta a probabilidade de enxertia do GMA na cadeia do PLA, através da reação ilustrada na Figura 2.9b. O GMA enxertado, por sua vez, pode posteriormente reagir através do seu grupo epóxi com o ácido carboxílico presente no final de cadeia de outra molécula de PLA (Figura 4.27), reduzindo também a porcentagem de acidez do polímero.

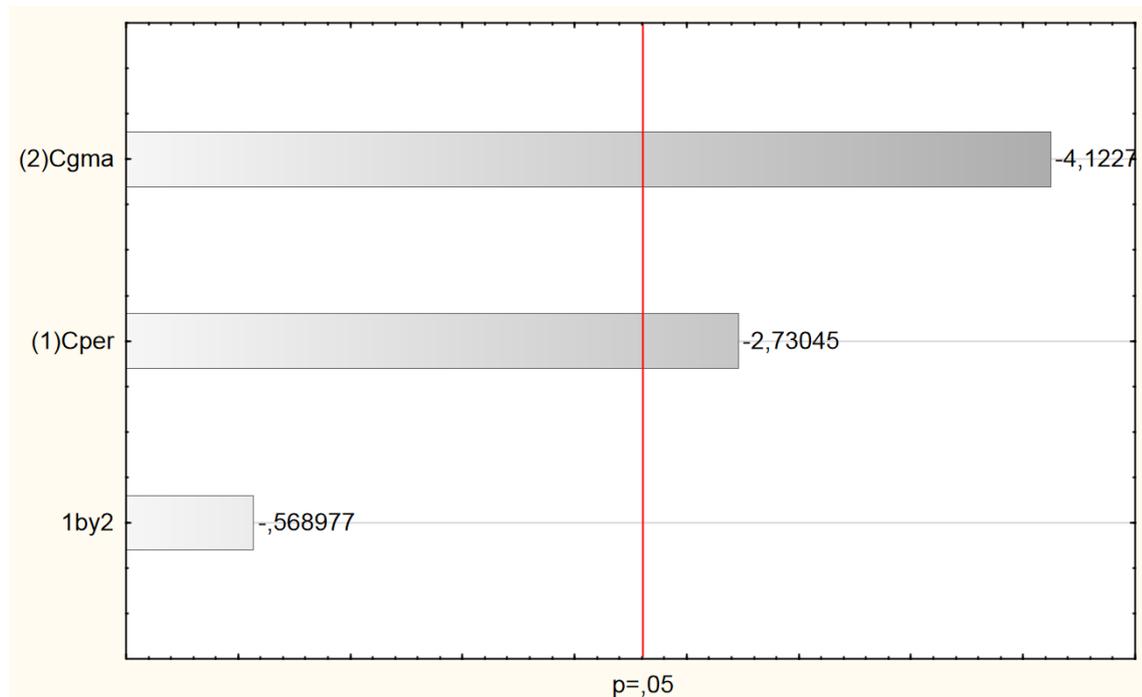


Figura 4.28 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a modificação química do PLA com GMA; Resposta: % acidez.

4.2.2 Análise térmica

As propriedades térmicas do PLA modificado com GMA, na presença do DHBPC, podem ser vistas na Tabela 4.6. É observada uma redução na T_g para todas as amostras modificadas. Independentemente do aumento da massa molar para determinadas composições, como foi visto na seção 4.2, não houve aumento na temperatura de transição vítrea do PLA. Apesar de moléculas maiores tenderem a ganhar mobilidade em temperaturas mais elevadas, provavelmente esse aumento de massa molar não foi o suficiente para observarmos esse comportamento.

Além disso, observa-se uma tendência de maior redução na T_g quando a concentração de GMA (Cgma) é mais elevada (4 pcr). Provavelmente o monômero em excesso atue como plastificante para as cadeias do PLA,

reduzindo sua T_g . Esse mesmo comportamento foi observado para o sistema PLA e anidrido maleico, na qual o excesso de MA também resultou em redução de T_g .

Quanto à capacidade de cristalização do polímero, apesar de o PLA possuir cristalização a frio e apresentar a fusão total desses cristais formados logo após a cristalização, é possível mensurar um potencial de cristalização do polímero através dos valores de entalpia de cristalização a frio (ΔH_{cc}). A presença de grupos laterais volumosos na cadeia principal, como grupos de metacrilato de glicidila enxertados no PLA, pode dificultar um empacotamento regular das cadeias, o que reduziria seu potencial de cristalização.

A enxertia do GMA na cadeia do PLA ocorre através da reação da dupla ligação do monômero com o macrorradical formado no polímero, como pode ser visto na Figura 2.9b). Sendo assim, o peróxido é imprescindível para iniciar essa reação. Entre as amostras que utilizaram peróxido na sua modificação (GMA_0,1_2, GMA_1_2, GMA_0,1_4 e GMA_1_4) apenas as amostras que utilizaram uma maior concentração de peróxido (GMA_1_2 e GMA_1_4) tiveram sua entalpia de cristalização diminuída em relação ao PLA processado. Isso indica que nessas amostras mais monômero foi enxertado na cadeia do polímero devido a maior concentração de macrorradicais formados com o maior teor de peróxido utilizado. O GMA enxertado dificulta um empacotamento regular das cadeias, reduzindo ΔH_{cc} e aumentando a temperatura de cristalização (T_{cc}), principalmente para a formulação GMA_1_2, como pode ser observado na Tabela 4.6.

Para as amostras que não utilizaram peróxido (GMA_0_2 e GMA_0_4) a enxertia do monômero na cadeia do polímero não ocorre. A possível reação entre o grupo epóxi do GMA com os finais de cadeia ácido carboxílicos do PLA (Figura 2.9a), apesar de reduzir o teor de acidez do polímero, não causa uma mudança substancial na estrutura molecular do PLA. É observado que a presença desse monômero não diminui o potencial de cristalização do polímero, como demonstram os valores das entalpias de cristalização das amostras GMA_0_2 e GMA_0_4, comparadas com o PLA processado. Entretanto, observa-se que a redução da T_g é ainda maior para essas

amostras, pois existe um número limitado de finais de cadeia do PLA para reação com o grupo epóxi. O restante do GMA não reagido fica na massa polimérica, aumentando o efeito de plastificante no polímero.

Quanto à temperatura de fusão cristalina (T_m), observa-se uma redução para todas as amostras modificadas com GMA, indicando a formação de cristais mais imperfeitos que necessitam de menor energia (ou temperatura) para sua fusão.

Tabela 4.6 - Propriedades térmicas das amostras de PLA modificadas com metacrilato de glicidila (GMA), medidas por DSC.

Amostras	T_g (° C)	T_{cc} (° C)	T_m (° C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)
PLA pellet	60,3	125,0	150,3	2,6	3,5
PLA processado	60,0	119,9	150,0	20,6	21,8
GMA_0,1_2	57,8	114,9	147,7	20,2	22,3
GMA_1_2	58,6	122,7	146,0	7,1	8,4
GMA_0,1_4	54,5	115,2	147,9	19,0	21,1
GMA_1_4	56,3	120,2	146,7	12,4	14,6
GMA_0_2	56,5	114,5	147,8	22,4	23,8
GMA_0_4	52,8	112,2	146,9	21,4	23,9

Os valores referem-se ao segundo ciclo de aquecimento a qual as amostras foram submetidas para eliminar a história térmica. Código da amostra X_Y_Z: monômero modificador_Cper_Cgma. O ΔH_c do PLA 100% cristalino é assumida ser 93 J/g.

4.3 Ângulo de contato

O poli(ácido láctico) é um polímero bastante conhecido por sua utilização na área biomédica. Entretanto, seu caráter relativamente hidrofóbico resulta em baixa atividade celular, o que dificulta sua utilização em determinadas aplicações [97,98]. As propriedades hidrofílicas ou hidrofóbicas de uma superfície polimérica podem ser caracterizadas a partir do ângulo de contato, realizado entre uma gota de água e uma superfície [99].

Com o intuito de investigar se a modificação química do PLA com os monômeros vinílicos, MA e GMA, alteram a propriedade de molhabilidade do PLA em água, medidas de ângulo de contato foram realizadas para algumas

amostras específicas purificadas. A Figura 4.29 apresenta um comparativo entre a porcentagem de acidez dessas amostras e o ângulo de contato medido. Observa-se que a modificação do PLA com anidrido maleico e metacrilato de glicidila reduziu o ângulo de contato do polímero, quando essas amostras são comparadas ao PLA sem modificação química, apenas processado (PLA processado). Além disso, uma tendência de redução do ângulo de contato com o aumento do teor de acidez das amostras modificadas com anidrido maleico é observada.

É importante destacar que a configuração da superfície (arranjo espacial dos átomos e ligantes) não pode ser pressuposta de maneira previsível pela configuração das moléculas de polímero. Além disso, as propriedades superficiais de materiais poliméricos são ditadas pela configuração da superfície e não pela configuração molecular do polímero [100]. Assim, apesar do maior teor de acidez do PLA processado em relação ao PLA modificado com GMA (GMA_1_2), o PLA modificado com metacrilato de glicidila apresentou um ângulo de contato menor. Isso porque a presença do GMA leva a uma redução da energia superficial, facilitando o molhamento, o que resulta em redução do ângulo de contato

Além dos grupos ácido carboxílicos, grupos carbonila (C=O) podem atrair as moléculas da água (ilustrada na Figura 4.30), o que reduziria o ângulo de contato do polímero. O monômero GMA possui grupos carbonila em sua estrutura, o que provavelmente resultou na diminuição do ângulo de contato para a formulação de PLA modificado com GMA, apesar da redução da sua acidez.

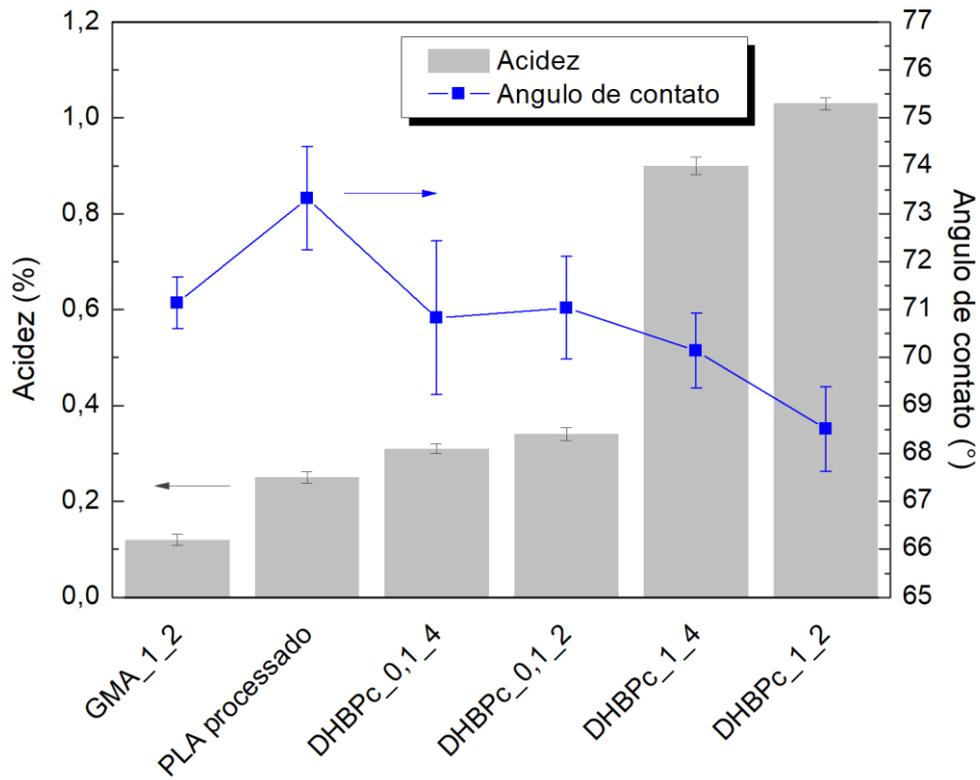


Figura 4.29 - Ângulo de contato e % de acidez do PLA processado e algumas amostras de PLA modificadas com MA e GMA. DHBPC_X_Y correspondem as amostras de PLA modificadas com anidrido maleico; GMA_1_2 refere-se a amostra de PLA modificada com GMA. Amostras purificadas.

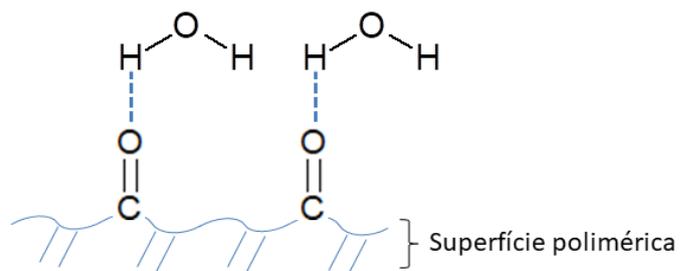


Figura 4.30 - Ilustração da ligação de hidrogênio entre a água e grupos carbonila presentes na superfície do PLA.

4.4 Comparativo entre o PLA modificado com MA e o PLA modificado com GMA

Com o intuito de visualizar as principais diferenças entre as propriedades do PLA modificado com GMA e do PLA modificado com MA foi realizada uma comparação entre esses materiais. Para as amostras de PLA-g-MA (PLA modificado com anidrido maleico e peróxido) utilizou-se apenas aquelas modificadas com o peróxido DHBPC, o mesmo iniciador utilizado na modificação do PLA com GMA.

As curvas de torque referentes aos PLA modificados com GMA e MA podem ser vistas na Figura 4.31. Observa-se um comportamento oposto para os dois diferentes sistemas. Enquanto a utilização do GMA como monômero modificador elevou o torque durante o processamento do PLA, comparativamente ao PLA processado sem nenhum reagente, a utilização do MA como modificador reduziu o torque. As amostras modificadas com maior concentração de peróxido (1 pcr) foram as que mais alteraram o torque, aumentando ou reduzindo o mesmo.

Como já discutido nas seções 4.1 e 4.2, a presença do anidrido maleico e peróxido durante o processamento diminui a massa molar do PLA, enquanto que a presença do metacrilato de glicidila aumenta ou ao menos mantém a massa molar do polímero. Os resultados de torque ilustram exatamente esse comportamento. O aumento da massa molar resulta em aumento da viscosidade do fundido, elevando o torque, enquanto que a diminuição da massa molar resulta em diminuição da viscosidade do fundido, reduzindo o torque. As Figuras 4.32 e 4.33 apresentam as curvas de massa molar comparativas do PLA modificado com GMA e MA, utilizando-se o menor e maior nível de peróxido, respectivamente. As curvas referentes ao PLA modificado com MA estão sempre deslocadas para a esquerda (para massas molares menores), em relação à curva do PLA sem modificação ou processamento (PLA pellet). Já as curvas referentes ao PLA modificado com GMA estão deslocadas para a direita (região de massas molares maiores).

A utilização da proporção de 1 pcr de peróxido com 2 pcr de GMA foi a que mais elevou a massa molar do polímero, como pode ser visto na Figura

4.33. O mesmo comportamento foi observado para o aumento de torque, que foi maior para essa formulação (GMA_1_2).

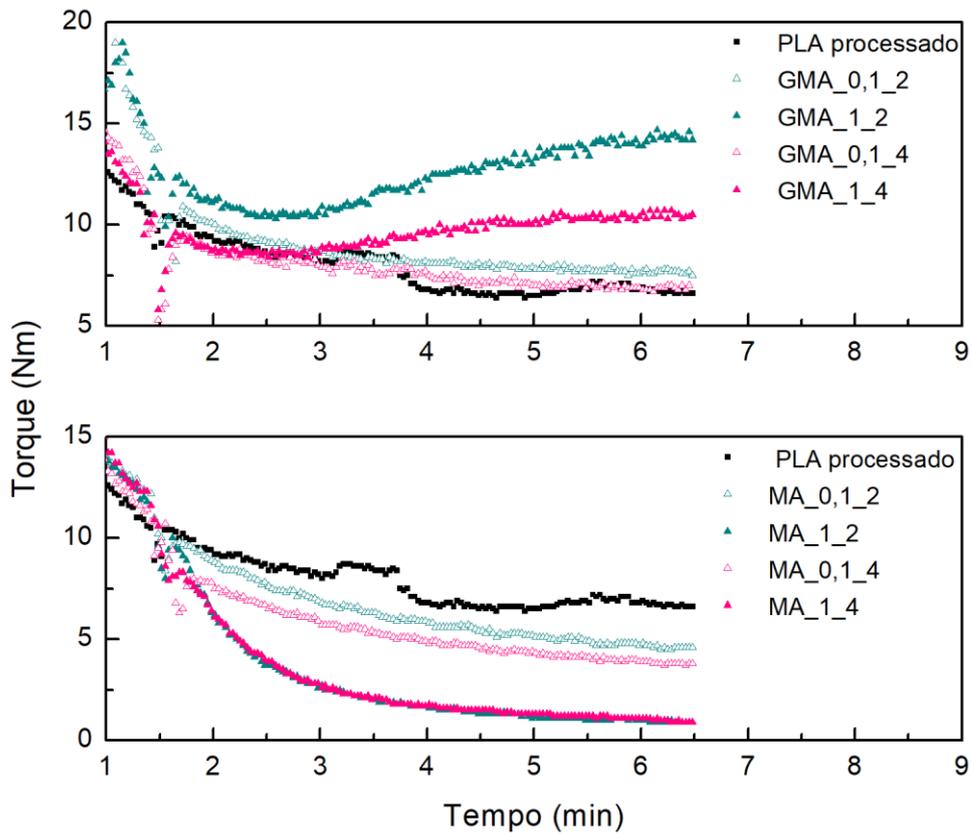


Figura 4.31 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para o PLA modificado com GMA (curva acima) e MA (curva abaixo) e sua comparação com a referência (PLA processado). Identificação das amostras X_Y_Z: Tipo de monômero_Teor de peróxido_Teor de monômero.

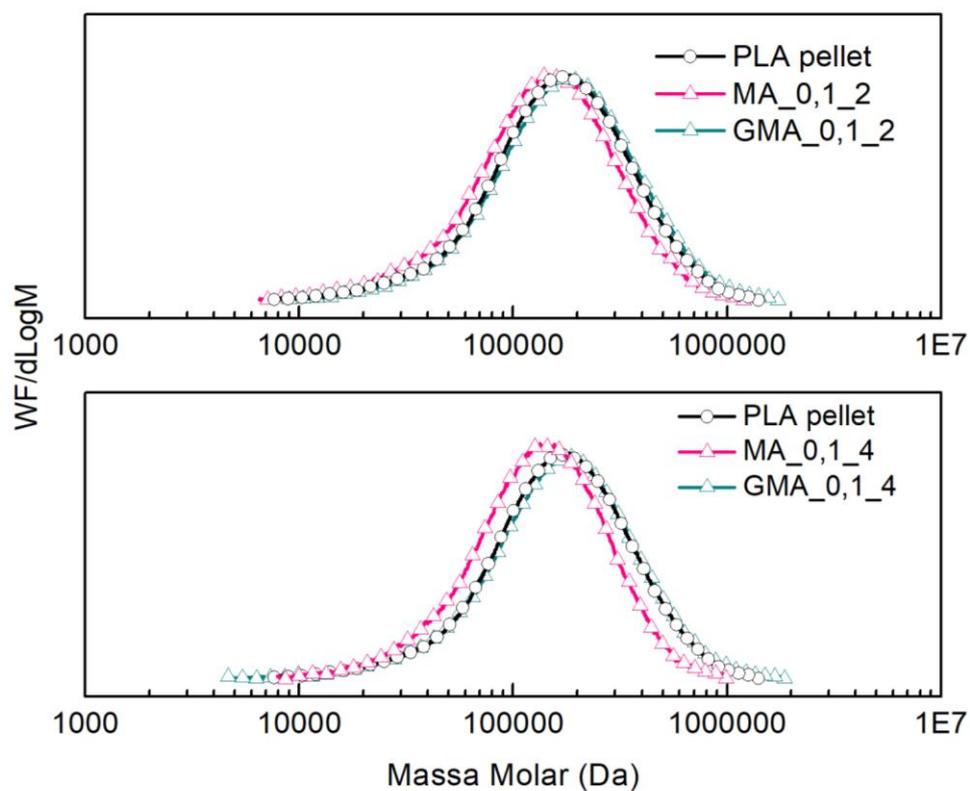


Figura 4.32 – Curvas de massa molar comparativas para o PLA modificado com anidrido maleico (MA) e metacrilato de glicidila (GMA) no menor nível de peróxido (0,1 pcr). Identificação das amostras X_Y_Z: Tipo de monômero_Teor de peróxido_Teor de monômero.

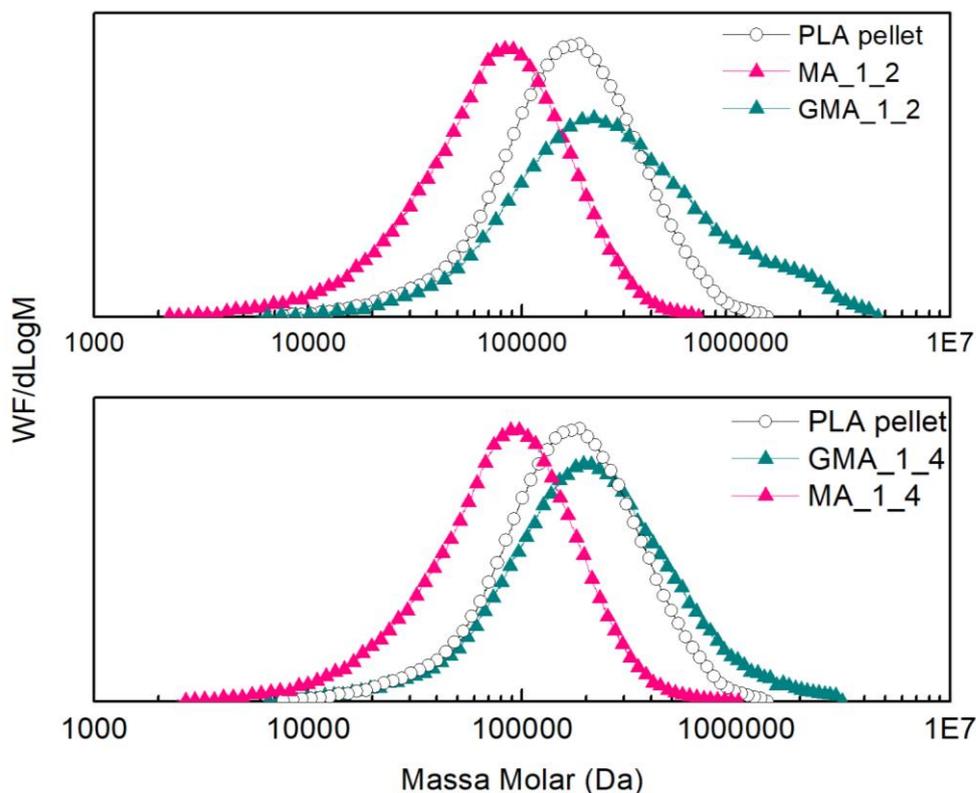


Figura 4.33 - Curvas de massa molar comparativas para o PLA modificado com anidrido maleico (MA) e metacrilato de glicidila (GMA) no maior nível de peróxido (1 pcr). Identificação das amostras X_Y_Z: Tipo de monômero_Teor de peróxido_Teor de monômero.

Para uma visualização mais ampla das diferenças de ambas as modificações do PLA (com MA e GMA), o teor de acidez e massa molar das amostras foram plotados em um gráfico comparativo e podem ser vistos na Figura 4.34. As retas pontilhadas correspondem a % de acidez e \bar{M}_n do PLA pellet, ou seja, a referência utilizada para comparação com as amostras modificadas com os monômeros vinílicos. Observa-se que as massas molares de todas as amostras modificadas com MA estão abaixo da MM do PLA pellet. Entretanto, quando se modifica o PLA com GMA, observa-se manutenção (para a formulação GMA_0,1_4) ou aumento da massa molar do polímero. Em relação ao teor de acidez obtido, todas as amostras de PLA modificadas com anidrido maleico possuem acidez acima da acidez do PLA pellet, ou seja, do

polímero precursor à modificação química. Já as amostras de PLA modificadas com GMA, a acidez obtida está abaixo da acidez da referência (PLA pellet).

Através desses resultados conclui-se que a utilização dos diferentes monômeros vinílicos, MA e GMA, geram polímeros com propriedades diversas. Isso ocorre devido as diferentes reatividades do grupo epóxi, presente no GMA, e do grupo ácido carboxílico, presente no MA.

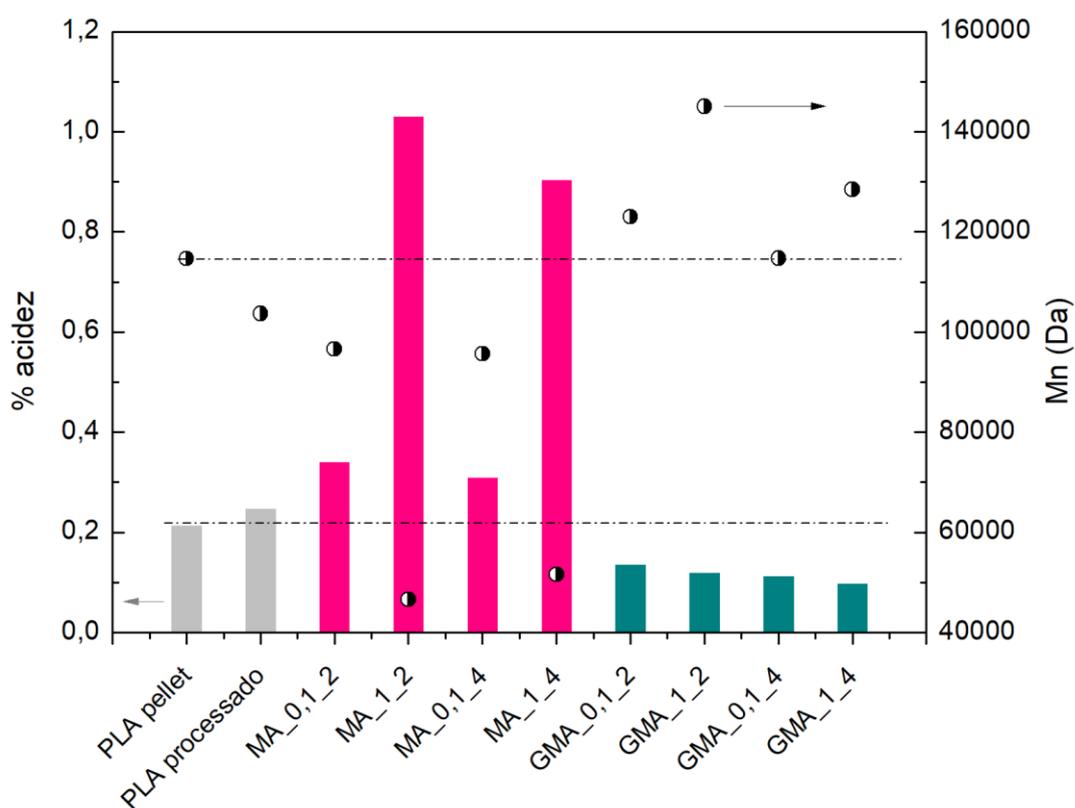


Figura 4.34 – Teor de acidez (em porcentagem) e massa molar numérica média (\bar{M}_n) para as amostras de PLA modificadas com GMA e MA na presença de peróxido. Identificação das amostras X_Y_Z: Tipo de monômero_Teor de peróxido_Teor de monômero

4.5 Análise da blenda PLA/PBAT

A fim de avaliar a efetividade da modificação química e a viabilidade do uso aplicado do PLA modificado, blendas de PLA/PBAT foram obtidas por diferentes metodologias, detalhadas na seção 3.2.8. As diferentes propriedades alcançadas através da modificação do PLA com os diferentes monômeros (GMA e MA) serão então relacionadas às propriedades reológicas, morfológicas e interfaciais das blendas de PLA/PBAT (50/50).

O primeiro critério de escolha dos compatibilizantes foi o teor de acidez dos mesmos e suas respectivas massas molares. Dois polímeros modificados com MA e peróxido foram selecionados de acordo com sua porcentagem de acidez e massa molar. As amostras escolhidas foram o MA_0,55_4,11 e o MA_1_2, sendo o primeiro de acidez inferior e massa molar superior e o segundo de acidez superior e massa molar inferior. A fim de comparar os compatibilizantes obtidos através da modificação do PLA com os dois monômeros vinílicos, MA e GMA, escolheu-se uma amostra de PLA modificado com GMA utilizando-se a mesma proporção de peróxido e monômero da amostra MA_0,55_4,11. A identificação detalhada dessas amostras foram mostradas na seção 3.2.8.

Além disso, uma amostra de PLA degradado durante o processamento em reômetro de torque foi selecionada devido seu teor de acidez e massa molar intermediários.

4.5.1 Caracterização dos materiais precursores das blendas

Os polímeros precursores das blendas foram caracterizados em relação a suas propriedades reológicas, distribuição de massas molares e de teor de acidez. As curvas de massa molar podem ser vistas na Figura 4.35, enquanto que as curvas da viscosidade em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) podem ser observadas na Figura 4.36. A viscosidade na taxa de cisalhamento zero (η_0), \bar{M}_n , \bar{M}_w , IPD e a acidez desses polímeros são apresentados na Tabela 4.7. A modificação do PLA com os monômeros vinílicos, MA e GMA, alteram sua massa molar e porcentagem de acidez, como se observa na Figura 4.35 e

Tabela 4.7, além de acarretar mudanças na sua estrutura química. É visto que o PBAT possui menor teor de acidez que o PLA. Além disso, a modificação do PLA gera polímeros de acidez mais baixa até as mais elevadas (0,14% e 0,99% por exemplo).

A curva de distribuição de massa molar do PLA modificado com GMA (GMA_0,55_4,11) mostra uma população de cadeias de maior MM, o que eleva consideravelmente o \bar{M}_w desse polímero e sua polidispersividade (IPD), além da sua viscosidade na taxa de cisalhamento zero (η_0). Entretanto, a acidez desse polímero é a mais baixa dentre todas as amostras. A modificação química do PLA com anidrido maleico (amostras MA_0,55_4,11 e MA_1_2), por outro lado, deslocou as curvas de MM para a esquerda, ou seja, para menores valores de MM e elevou a acidez do polímero. De maneira semelhante, quando o PLA foi degradado durante o processamento houve redução da sua massa molar e aumento de acidez (amostra PLA degradado). Essas alterações de MM e acidez durante a modificação química do PLA já foram previamente discutidas nas seções anteriores e serão importantes na discussão do desenvolvimento da morfologia das blendas.

É conhecido que as propriedades reológicas e interfaciais dos polímeros desempenham um importante papel na formação da morfologia de fases de blendas poliméricas. O comportamento reológico de um polímero depende não somente da sua estrutura química, mas também da sua massa molar e distribuição de massa molar. A viscosidade na taxa de cisalhamento zero (η_0) de um polímero linear é proporcional a sua massa molar, ou seja, quanto maior a massa molar polimérica maior será sua η_0 [101]. Sendo assim, comparando-se o valor aproximado da η_0 de todas as amostras com o valor de suas respectivas massas molares médias (\bar{M}_n e \bar{M}_w) é possível observar uma correlação entre os dois. No geral, as amostras de maior massa molar possuem maior η_0 , como prevê a teoria.

É importante ressaltar que a teoria é fundamentada para homopolímeros lineares e que a viscosidade não é alterada apenas pela mudança na MM das amostras, mas diferentes estruturas químicas da macromolécula também

podem variar essa propriedade, sendo essa comparação bastante simplista, apesar de muito usual e funcional.

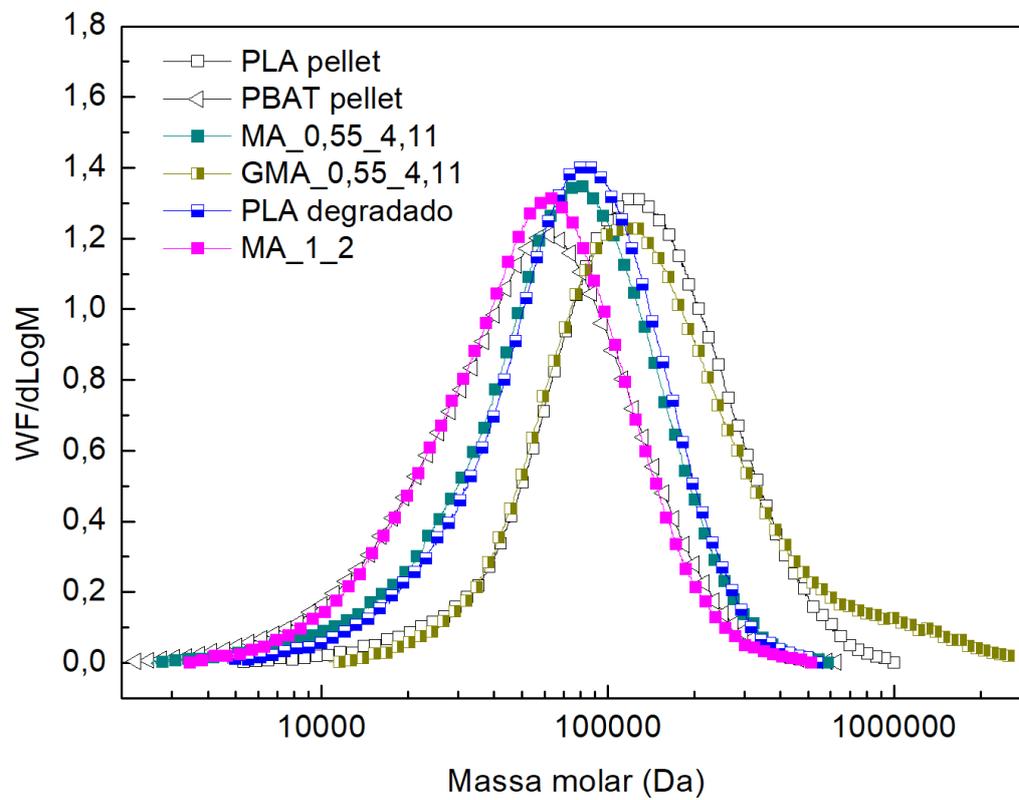


Figura 4.35 – Curvas de massa molar para todos os polímeros precursoras das blendas PLA/PBAT.

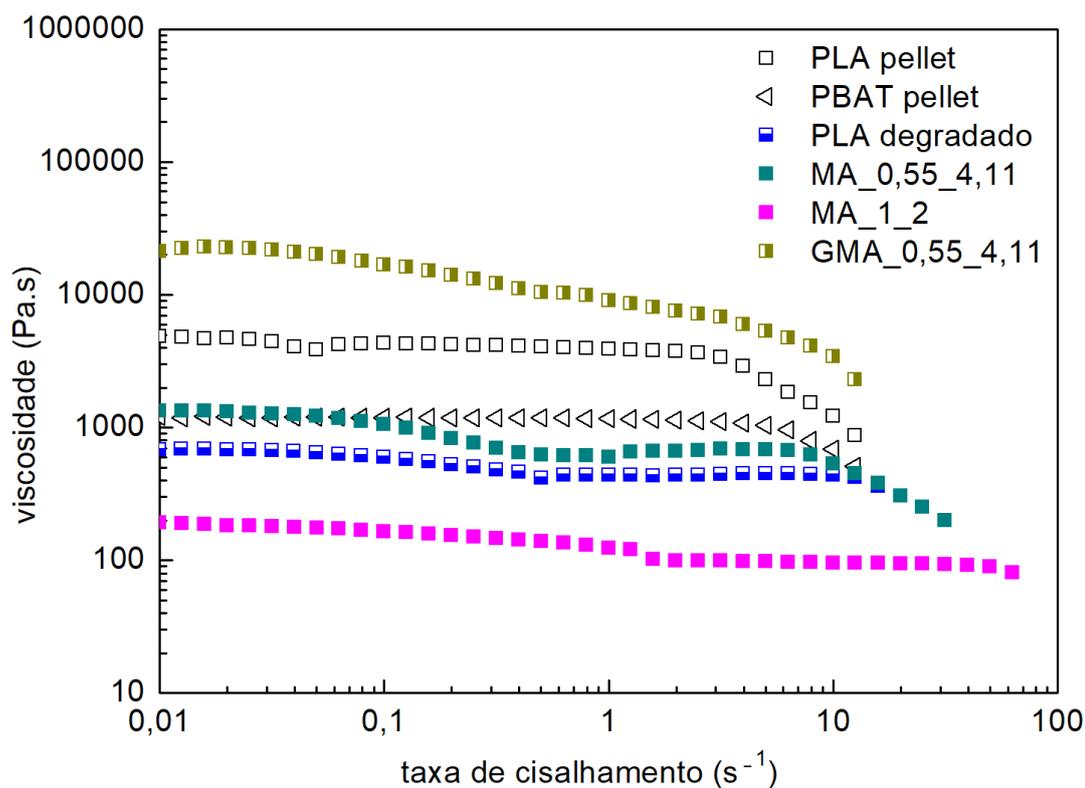


Figura 4.36 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtida por reometria de placas paralelas dos polímeros precursores da blenda PLA/PBAT. Identificação das amostras: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).

Tabela 4.7 – Massa molar numérica média (\bar{M}_n) massa molar ponderal média (\bar{M}_w), índice de polidispersividade (IPD), porcentagem de acidez e viscosidade na taxa de cisalhamento zero (η_0) das amostras precursoras das blendas PLA/PBAT.

Amostras	\bar{M}_n (Da)	\bar{M}_w (Da)	IPD	% acidez	η_0 (Pa.s)
PLA Pellet	90470	157720	1,73	0,27	4825
PBAT pellet	35380	70500	1,99	0,17	1210
MA_0,55_4,11	48600	88820	1,83	0,64	1330
MA_1,2	38800	68720	1,77	0,99	190
GMA_0,55_4,11	100520	208600	2,07	0,14	21190
PLA degradado	56270	93360	1,66	0,29	690

Identificação das amostras: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).

Contudo, a utilização de um reômetro de placas paralelas para obtenção da viscosidade de polímeros possui uma grande limitação em relação à taxa de cisalhamento máxima atingida durante o ensaio, que é inferior aquelas atingidas durante o processamento de polímeros. Sendo assim, a viscosidade das amostras foi também obtida por reometria capilar, ou seja, em taxas de cisalhamento mais elevadas, e o resultado é mostrado na Figura 4.37.

É possível observar que quanto mais elevada é a taxa de cisalhamento menor é a diferença entre as viscosidades desses polímeros, devido à pseudoplasticidade dos mesmos. Nas condições de processamento utilizadas nesse trabalho as taxas de cisalhamento mínimas são de 4,4 e 6,7 s⁻¹ e as máximas atingidas são de aproximadamente 45 e 68 s⁻¹, ilustradas na Figura 4.37 por retas pontilhadas. Nessa faixa de $\dot{\gamma}$ é possível observar que, dentre todos as amostras, o PLA pellet e o PLA modificado com GMA (GMA_0,55_4,11) possuem viscosidades mais elevadas e são similares. O PBAT pellet tem viscosidade inferior e é equivalente ao PLA modificado com

MA no menor teor de peróxido (MA_0,55_4,11). Já a viscosidade do PLA modificado com MA no maior teor de peróxido (MA_1_2) apresentou viscosidade ainda mais reduzida e semelhante aquela do PLA degradado.

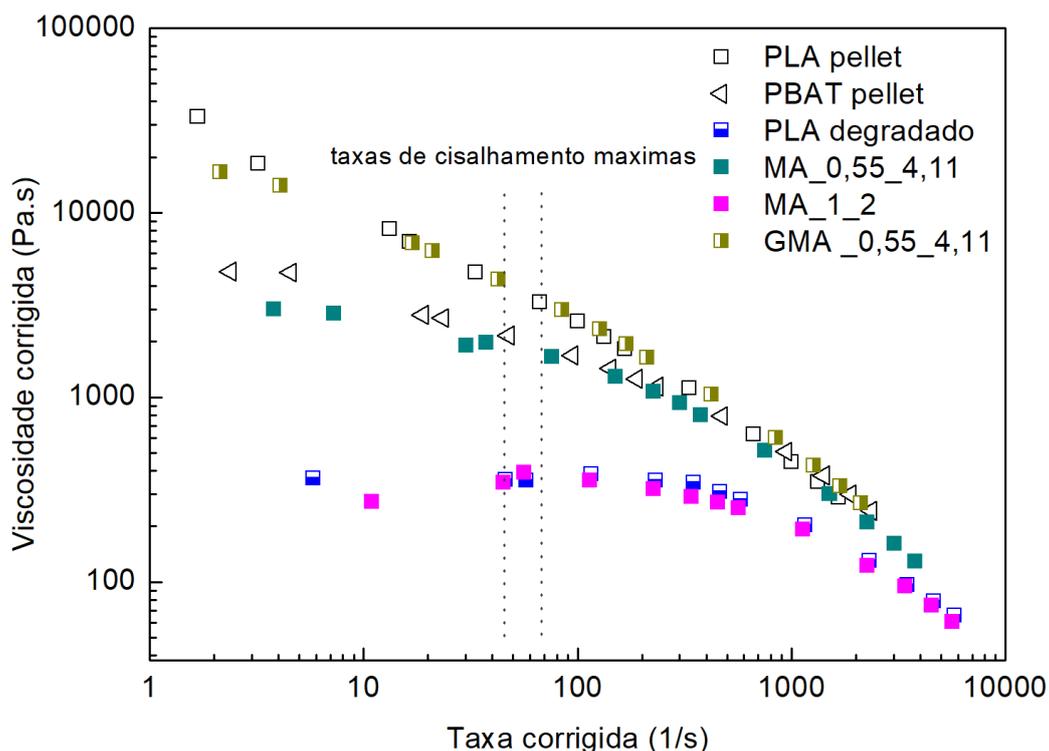


Figura 4.37 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtida por reometria capilar dos polímeros precursores da blenda PLA/PBAT. Identificação das amostras: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).

Uma vez que os polímeros são materiais viscoelásticos, os efeitos da elasticidade dos componentes no desenvolvimento da morfologia de blendas são de evidente interesse. As propriedades viscoelásticas de polímeros podem ser mensuradas através de ensaios reológicos em regime oscilatório de deformação. A resposta elástica, referente ao comportamento de sólido Hookeano, é medida pelo módulo de armazenamento (G'), enquanto que a resposta viscosa, referente ao comportamento de um material viscoso ideal, é medida pelo módulo de perda (G'') [102]. As Figuras 4.38 e 4.39 apresentam os

módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') de todos os polímeros precursores das blendas, respectivamente.

Em relação ao módulo de armazenamento (G'), observa-se que o PLA modificado com GMA (GMA_0,55_4,11) possui G' superior aos outros polímeros precursores da blenda. Isso indica um aumento na elasticidade do fundido para essa amostra, o que provavelmente ocorreu devido à maior massa molar do polímero, já discutida anteriormente. O PLA modificado com MA e maior teor de peróxido (MA_1_2) apresentou o menor valor de G' em toda a faixa de frequência de oscilação. Essa modificação com anidrido maleico, nesse nível de peróxido, acarretou em intensa degradação do PLA, o que provavelmente induziu a esse comportamento. Dentre os polímeros não modificados (PLA e PBAT pellet), o PLA pellet apresentou maiores valores de G' em frequências de oscilação acima de 0,1 rad/s. Em relação ao PLA degradado e ao PLA modificado com MA e menor teor de peróxido (MA_0,55_4,11) os valores de G' foram inferiores aos dos polímeros sem modificação, em frequências maiores que 1 rad/s, como mostra a Figura 4.38.

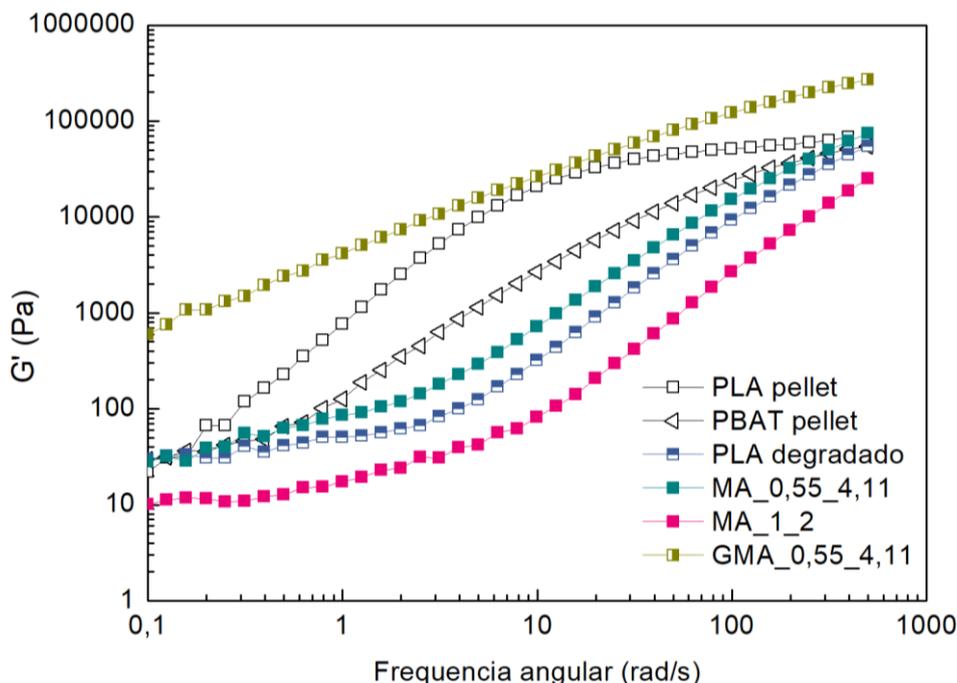


Figura 4.38 – Módulo de armazenamento (G') para os polímeros precursores das blendas em regime oscilatório de deformação. Identificação das amostras: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).

Na Figura 4.39 podemos observar um comportamento de G'' similar ao comportamento de G' em frequências de oscilação de até 10 rad/s. Acima desta frequência, o PLA sem modificação (PLA pellet) tem o módulo de perda (G'') progressivamente diminuído até atingir o menor valor dentre todos os polímeros.

Cooper - White e Mackay [103] observaram que os valores de G' e G'' do PLA são dependentes da sua massa molar, e quanto mais elevada essa propriedade maiores esses valores. A mesma tendência foi observada para os polímeros utilizados nas blendas, com aumento de G' e G'' com o aumento da MM.

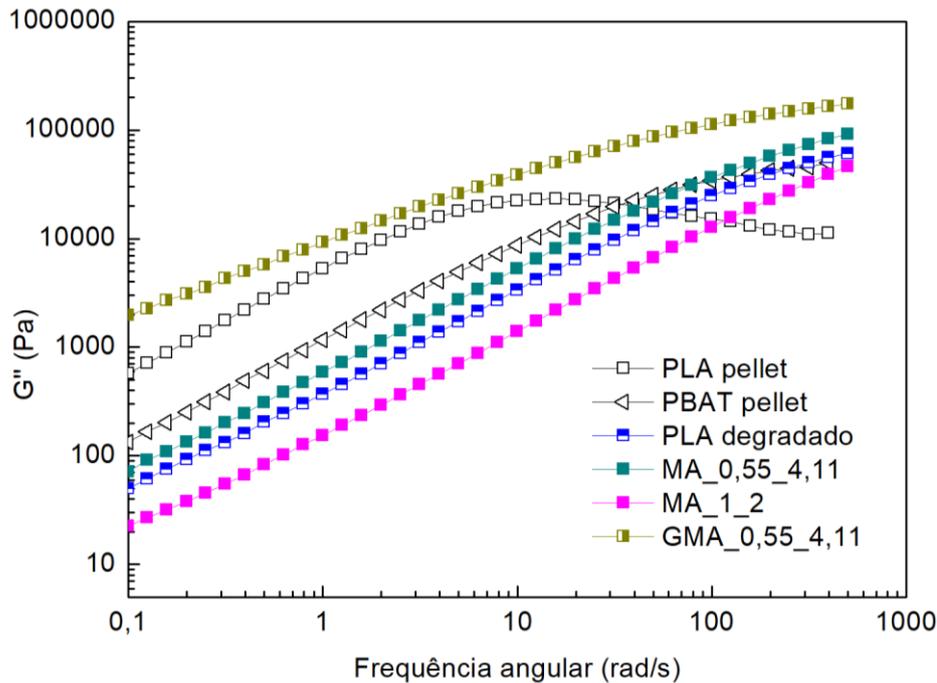


Figura 4.39 - Módulo de perda (G'') para os polímeros precursores das blendas em regime oscilatório de deformação. Identificação das amostras: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).

4.5.2 Caracterização reológica e morfológica das blendas PLA/PBAT

A identificação das blendas PLA/PBAT, obtidas por diferentes metodologias, pode ser vista na Tabela 4.8. A compreensão do efeito dos diferentes compatibilizantes ou matrizes utilizados nas blendas de PLA/PBAT é fundamental para analisar a evolução das propriedades reológicas e morfológicas dessas blendas. Na seção anterior (4.5.1) os polímeros precursores das blendas foram caracterizados em relação a sua massa molar, teor de acidez, viscosidade e módulos de armazenamento (G') e de perda (G''). Na presente seção, essas propriedades serão correlacionadas com as propriedades obtidas para as blendas.

Os resultados da massa molar numérica média (\bar{M}_n), massa molar ponderal média (\bar{M}_w) e índice de polidispersividade (IPD) das blendas PLA/PBAT, modificadas ou não, são apresentados na Tabela 4.9. As curvas de

distribuição de massa molar, separadas por grupos, podem ser vistos nas Figuras 4.40, 4.41 e 4.42. A blenda referência (PLA/PBAT) foi utilizada como comparação em todos os grupos. Essa separação, que pode ser visualizada com detalhes na Tabela 4.8, teve por intuito facilitar e adequar a análise dos resultados de acordo com a metodologia de preparação das blendas. Blendas preparadas por métodos diferentes não são necessariamente comparativas, apesar das proporções de monômero (MA ou GMA) e peróxido terem sido mantidas constantes para as blendas obtidas *in situ* e as blendas que utilizaram o PLA modificado como matriz (grupos 1 e 3).

Tabela 4.8 – Identificação das blendas de PLA/PBAT obtidas na proporção de 50/50 % massa.

Blenda PLA/PBAT	Grupo	Observações
PLA/PBAT		Blenda referência – sem compatibilizante ou modificação
MA_0,55_4,11/PBAT	1	PLA modificado com MA como matriz
GMA_0,55_4,11/PBAT		PLA modificado com GMA como matriz
PLA degradado/PBAT		PLA degradado como matriz
MA_1_2/PBAT		PLA modificado com MA como matriz
PLA/MA_0,55_4,11/PBAT	2	PLA modificado com MA como compatibilizante (5pcr)
PLA/GMA_0,55_4,11/PBAT		PLA modificado com GMA como compatibilizante (5pcr)
PLA/PLA degradado/PBAT		PLA degradado como compatibilizante (5pcr)
PLA/MA_1_2/PBAT		PLA modificado com MA como compatibilizante (5pcr)
PLA/PBAT/GMA/DHBPc (<i>in situ</i> GMA)	3	Blenda PLA/PBAT com compatibilização <i>in situ</i> na presença de GMA e DHBPc
PLA/PBAT/MA/DHBPc (<i>in situ</i> MA)		Blenda PLA/PBAT com compatibilização <i>in situ</i> na presença de MA e DHBPc

Identificação das amostras: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).

Tabela 4.9 – Massa molar numérica média (\bar{M}_n), massa molar ponderal média (\bar{M}_w) e índice de polidispersividade (IPD) das blendas PLA/PBAT.

Blenda PLA/PBAT	\bar{M}_n (Da)	\bar{M}_w (Da)	IPD
PLA pellet	90470	157720	1,73
PBAT pellet	35380	70530	1,99
PLA/PBAT	43440	95020	2,19
MA_0,55_4,11/PBAT	39850	76850	1,92
GMA_0,55_4,11/PBAT	45500	136390	3,00
PLA degradado/PBAT	40280	77420	1,92
MA_1_2/PBAT	34580	69200	2,00
PLA/MA_0,55_4,11/PBAT	43630	95130	2,18
PLA/GMA_0,55_4,11/PBAT	43120	94770	2,20
PLA/PLA degradado/PBAT	42500	92560	2,18
PLA/MA_1_2/PBAT	48470	100010	2,06
PLA/PBAT/GMA/DHBPc (<i>in situ</i> GMA)	45570	97830	2,15
PLA/PBAT/MA/DHBPc (<i>in situ</i> MA)	40360	88100	2,18

Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).

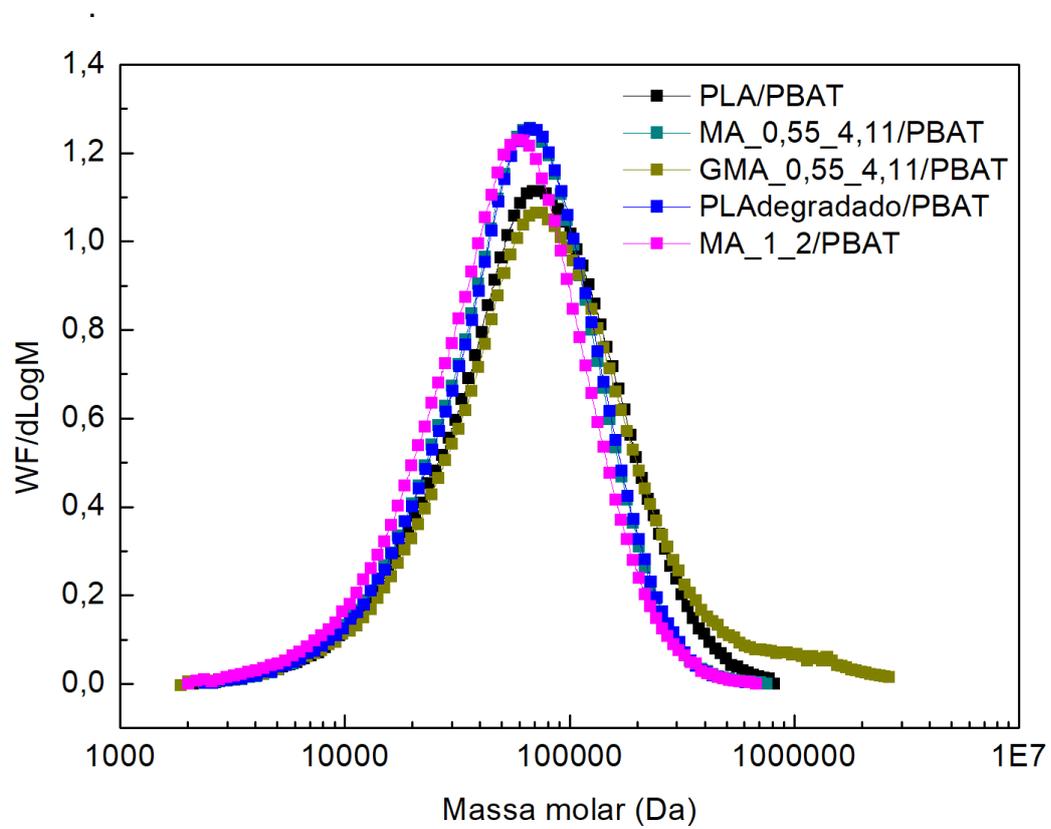


Figura 4.40 - Curvas de massa molar para a blenda referência (PLA/PBAT) e para as blends utilizando-se os PLA modificados como matriz. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).

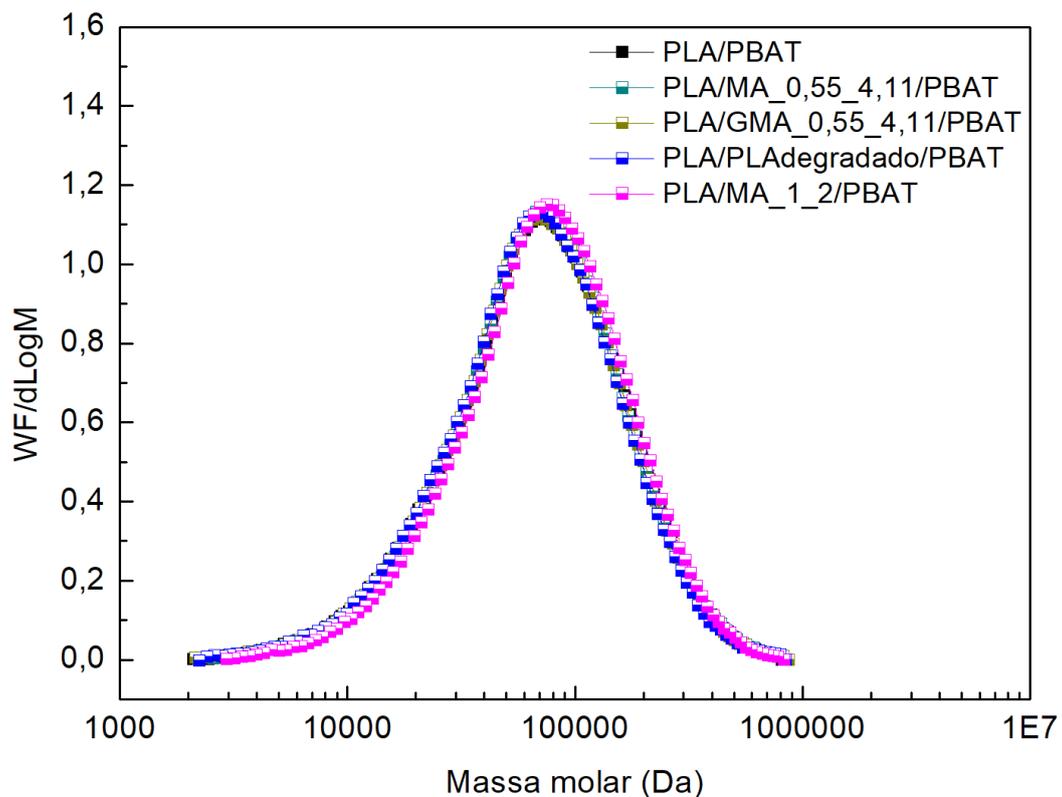


Figura 4.41 – Curvas de massa molar para a blendagem referência (PLA/PBAT) e para as blendagens utilizando-se os PLA modificados como compatibilizantes. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).

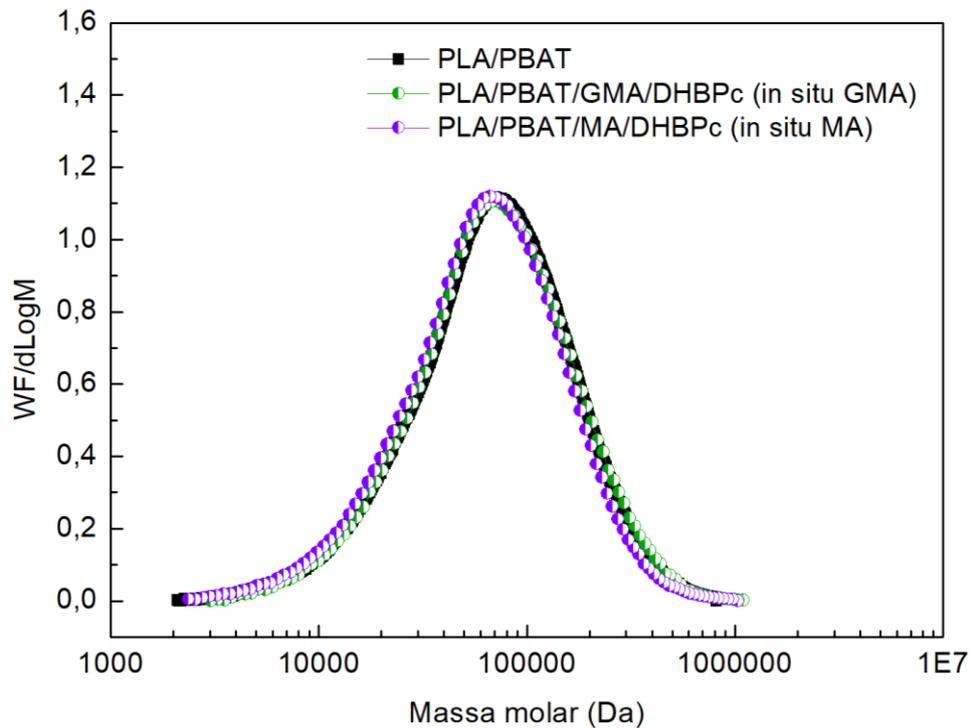


Figura 4.42 - Curvas de massa molar para a blenda referência (PLA/PBAT) e para as blendas de MA e GMA *in situ*. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).

A Figura 4.40 apresenta as curvas de massa molar das blendas de PLA/PBAT que utilizaram o PLA modificado como matriz (blendas do grupo 1). A blenda sem modificação (PLA/PBAT) foi empregada como curva referência. Observa-se que quando o PLA modificado com MA (MA_0,55_4,11 e MA_1_2) e o PLA degradado foram utilizados como matrizes, as curvas de MM apresentaram-se deslocadas para a esquerda, ou seja, para menores valores de massas molares. Entretanto, a utilização do PLA modificado com GMA deslocou discretamente a curva para a direita. Os valores médios das massas molares dessas blendas, \bar{M}_n e \bar{M}_w , podem ser vistos na Tabela 4.9. A diminuição da MM para as blendas que utilizaram o PLA modificado com anidrido maleico e o PLA degradado é explicada pela utilização de uma matriz de massa molar já reduzida. O contrário é visto para a blenda

GMA_0,55_4,11/PBAT, que utilizou um PLA de maior MM (GMA_0,55_4,11) como matriz. As massas molares dos polímeros precursores das blendas estão disponíveis na seção anterior na Tabela 4.7.

Entre as blendas que utilizaram compatibilizantes (blendas do grupo 2), observa-se que apenas a blenda PLA/MA_1_2/PBAT teve sua massa molar alterada. Sua respectiva curva de MM apresenta-se discretamente deslocada para a direita (Figura 4.41), o que reflete em maiores valores de \bar{M}_n e \bar{M}_w . O compatibilizante utilizado nessa formulação (MA_1_2) apresentou o maior teor de acidez e menor massa molar, como visto na seção anterior.

O aumento de MM para essa blenda indica uma possível reação de extensão de cadeia. Uma provável reação é aquela entre o anidrido maleico enxertado no PLA, presente no compatibilizante (MA_1_2), com os grupos finais hidroxila do PBAT, estendendo a cadeia, o que elevaria a massa molar dessa blenda. Além disso, a reação de grupos finais de ácidos carboxílicos do PLA com grupos hidroxilas do PBAT também pode ocorrer e aumentar a MM da blenda. As possíveis reações são ilustradas na Figura 4.43 - Ilustração das possíveis reações de extensão de cadeia entre um PLA enxertado com MA e o PBAT e um PLA com grupo final ácido carboxílico e o PBAT.

. O teor de acidez mais elevado desse compatibilizante aumenta as probabilidades de ambas as reações ocorrerem. Além disso, ele possui a menor massa molar dentre todos os outros compatibilizantes e viscosidade reduzida, o que aumenta sua mobilidade durante o processamento. Além disso, apesar da menor reatividade do MA em relação ao grupo epóxi do PLA, esse resultado de aumento de massa molar para essa blenda sugere que o MA enxertado no PLA estava disponível para reagir com os grupos finais hidroxilas do PBAT. A blenda PLA/GMA_0,55_4,11/PBAT, que utilizou o PLA modificado com GMA como compatibilizante, não apresentou o mesmo aumento de massa molar. Provavelmente isso ocorreu devido à elevada reatividade do grupo epóxi, que quando utilizado como compatibilizante nessa blenda não estava mais disponível para reação com o PBAT.

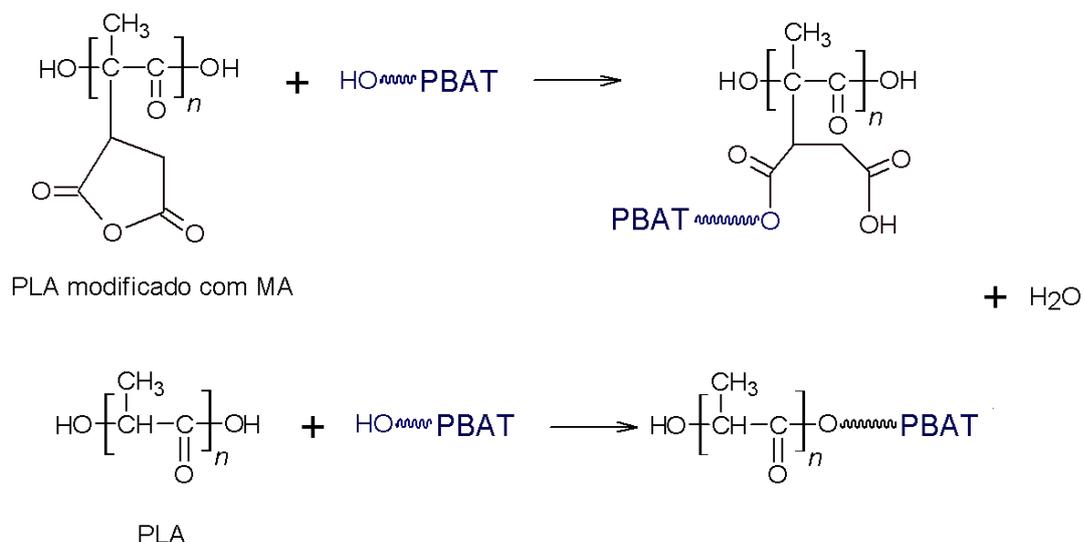


Figura 4.43 - Ilustração das possíveis reações de extensão de cadeia entre um PLA enxertado com MA e o PBAT e um PLA com grupo final ácido carboxílico e o PBAT.

Em relação às blendas compatibilizadas *in situ* (blendas do grupo 3), observa-se uma discreta redução da MM para a blenda compatibilizada com MA e um pequeno aumento da MM para a blenda compatibilizada com GMA (Tabela 4.9). As curvas de MM referentes a cada uma dessas blendas são muito similares, como mostra a Figura 4.42. A elevada reatividade do grupo epóxi presente no GMA acarretou em substancial aumento da massa molar do PLA modificado, como já foi discutido em seções anteriores. Entretanto, o mesmo aumento não foi observado para a blenda compatibilizada *in situ* com GMA (blenda PLA/PBAT/GMA/DHBPc).

Nesse caso, deve-se levar em consideração a quantidade de peróxido utilizado na modificação da blenda e também a presença do PBAT no meio reacional. Para que haja extensão de cadeia entre o PLA e o PBAT na presença de GMA e peróxido, é necessário que o GMA seja enxertado na cadeia do PLA e que o grupo epóxi presente no GMA reaja posteriormente com os grupos finais do PBAT, preferencialmente os grupos ácido carboxílicos, como ilustra a Figura 4.44a. Outra possibilidade, apesar de menos provável, é

a enxertia do GMA na cadeia do PBAT e posterior reação do epóxi enxertado com os grupos finais do PLA. A fim de que as quantidades de monômero (MA ou GMA) e de peróxido fossem mantidas constantes nos grupos 1 e 3 das blendas, utilizou-se 0,28 pcr de peróxido e 2,06 pcr de monômero para obtenção das blendas *in situ*. O menor teor de peróxido utilizado nas blendas em comparação ao teor de peróxido utilizado na modificação do PLA com GMA (0,55 pcr) reduziu as possibilidades de extensão de cadeia e, conseqüentemente, do maior aumento de MM. Isso porque o número de macrorradicais formados no PLA durante a obtenção da blenda *in situ* é menor devido a menor quantidade de peróxido no meio reacional, diminuindo a possibilidade de enxertia do GMA na cadeia do PLA, o que diminui também a possibilidade de reação do GMA enxertado no PLA com os grupos finais do PBAT. Além disso, o grupo epóxi do GMA livre (não enxertado) pode reagir com os grupos finais do PBAT (Figura 4.44b), bem como com os grupos finais do PLA, inativando uma possível extensão de cadeia.

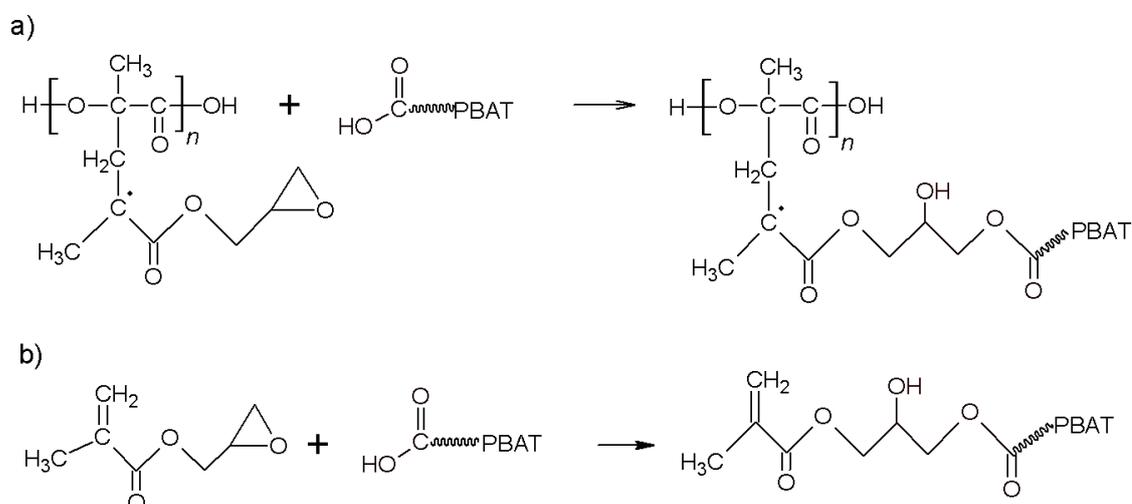


Figura 4.44 - Ilustração das possíveis reações entre a) o grupo epóxi presente no PLA enxertado com GMA com o grupo final ácido carboxílico do PBAT e b) reação do grupo epóxi do GMA não enxertado com o grupo final ácido carboxílico do PBAT.

As propriedades viscoelásticas lineares são sensíveis a pequenas alterações na massa molar e distribuição de massa molar em polímeros. Em blendas poliméricas também é possível inferir sobre as interações entre as

fases, como tensão interfacial e mudanças na morfologia [104]. A dependência dos valores da viscosidade complexa com a frequência angular para as diversas blendas PLA/PBAT é mostrada na Figura 4.45.

Em frequências intermediárias de oscilação (entre 0,5 à 30 rad/s) observa-se que a grande maioria das blendas apresenta uma região newtoniana, com exceção das blendas GMA_0,55_4,11/PBAT e PLA/PBAT/GMA/DHBPc (*in situ* GMA), que exibem pseudoplasticidade ao longo de toda frequência de oscilação. Em frequências elevadas (acima de 300 rad/s) observam-se dois principais níveis de valores de viscosidade complexa, como ilustram as elipses na Figura 4.45, um nível superior e outro inferior. As blendas modificadas com GMA (GMA_0,55_4,11/PBAT, PLA/GMA_0,55_4,11/PBAT e *in situ* GMA) e a blenda MA_1_2/PBAT estão no nível superior e apresentam viscosidades mais elevadas que as outras blendas. Suas massas molares são superiores ou ao menos igual (blenda PLA/GMA_0,55_4,11/PBAT) a MM da blenda referência (PLA/PBAT), como pode ser visto na Tabela 4.9. Sendo assim, observa-se uma dependência da viscosidade complexa com a massa molar, apesar de fatores como a interação entre as fases também influenciar essa propriedade [14]. As blendas MA_1_2/PBAT e *in situ* MA, por exemplo, apresentaram reduções substanciais de massa molar. Apesar das possíveis interações entre as fases de PLA e PBAT na presença de MA, estas, provavelmente, não são elevadas o suficiente para que esse efeito seja sobreposto ao efeito da redução de massa molar e um aumento na viscosidade complexa dessas blendas seja observado.

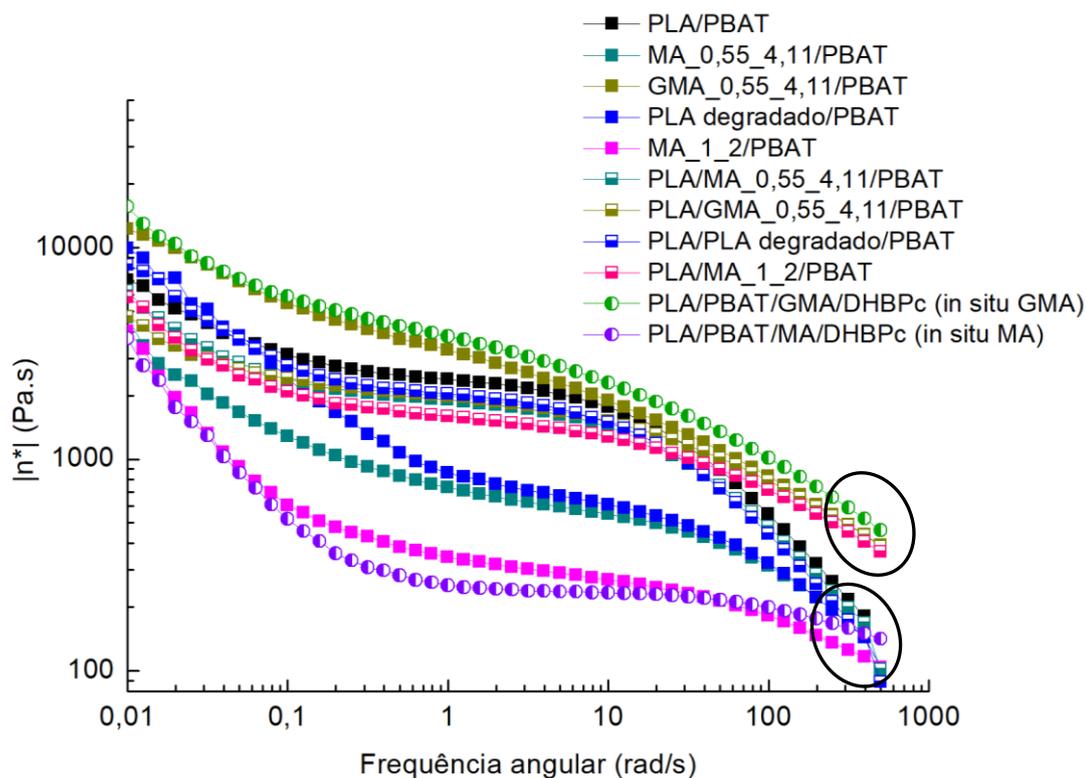


Figura 4.45 - Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular para as diferentes blendas de PLA/PBAT.

Os módulos de armazenamento (G') para todas as blendas foram analisados variando-se a frequência de oscilação. Para as blendas do grupo 1 observam-se poucas diferenças dos valores de G' a baixas frequências de oscilação, como mostra a Figura 4.46. Entretanto, em frequências mais elevadas a blenda GMA_0,55_4,11/PBAT se destaca com valores superiores de G' , ou seja, possui elasticidade superior as outras blendas, provavelmente devido sua maior massa molar (Tabela 4.9).

Quando os diferentes PLA modificados foram utilizados como compatibilizantes na blenda de PLA/PBAT (blendas do grupo 2) um comportamento semelhante para todas as blendas é observado (Figura 4.47). Porém, a frequências mais elevadas (acima de 300 rad/s), as blendas PLA/MA_1_2/PBAT e PLA/GMA_0,55_4,11/PBAT se destacam com valores superiores de G' , apesar de apenas a blenda PLA/MA_1_2/PBAT possuir MM

superior as outras blendas desse grupo, como pode ser visto na Tabela 4.9. Maiores valores de G' sugerem maiores interações entre as fases de PLA e PBAT.

Em relação às blendas que tiveram compatibilização com MA e GMA *in situ* (blendas do grupo 3), observa-se uma diferença substancial entre elas e a blenda referência (PLA/PBAT), como mostra a Figura 4.48. A blenda PLA/PBAT/GMA/DHBPC (*in situ* GMA) possui valores de G' superiores aos da blenda referência, enquanto a blenda PLA/PBAT/MA/DHBPC (*in situ* MA) apresenta um comportamento contrário, com valores de G' inferiores em toda a frequência de oscilação. A Tabela 4.9 mostra que a massa molar da blenda PLA/PBAT é intermediária as outras duas blendas, sendo que a blenda compatibilizada com GMA (*in situ* GMA) possui valores superiores de \bar{M}_n e \bar{M}_w apesar desse aumento não ser elevado.

O aumento ou diminuição da massa molar das blendas em relação a MM da blenda referência (PLA/PBAT) indica ou que as reações de extensão de cadeia foram predominantes, e assim um aumento de MM seria observado, ou que as reações de degradação foram mais intensas, o que causaria diminuição da MM dessas blendas. O tamanho das cadeias poliméricas se reflete nas suas propriedades viscoelásticas, como foi observado. As reações de extensão de cadeia na blenda modificada *in situ* com MA (PLA/PBAT/MA/DHBPC), apesar de provavelmente ocorrerem (como ilustrado na Figura 4.43), estão sobrepostas pelo efeito de redução de massa molar devido a reações de degradação que ocorrem paralelamente a essas reações.

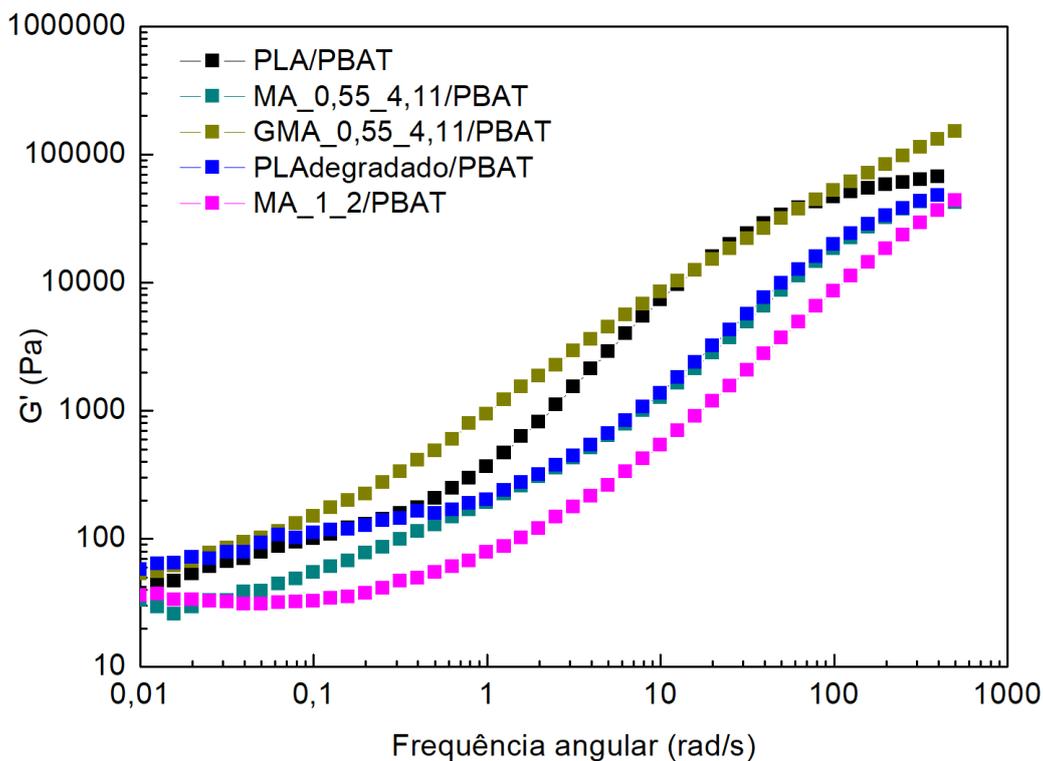


Figura 4.46 - Módulos de armazenamento (G') para as blendas que utilizaram o PLA modificado como matriz (grupo 1) em função da frequência de oscilação. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).

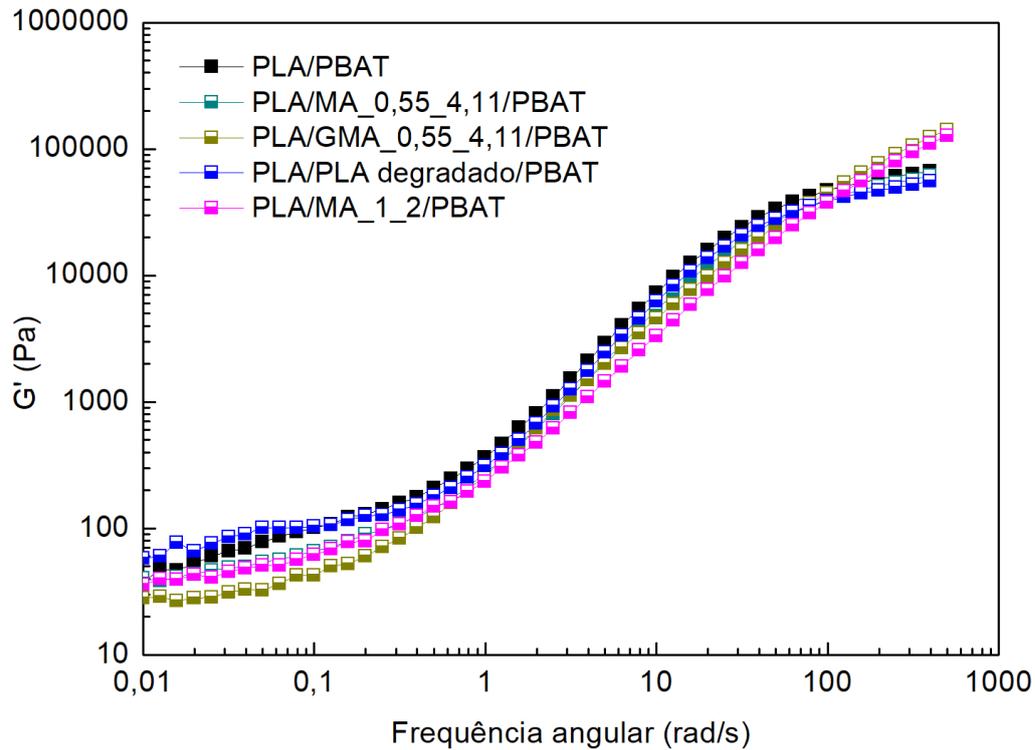


Figura 4.47 - Módulos de armazenamento (G') para as blendas que utilizaram o PLA modificado como compatibilizante (grupo 2) e para a blenda referência em função da frequência de oscilação. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).

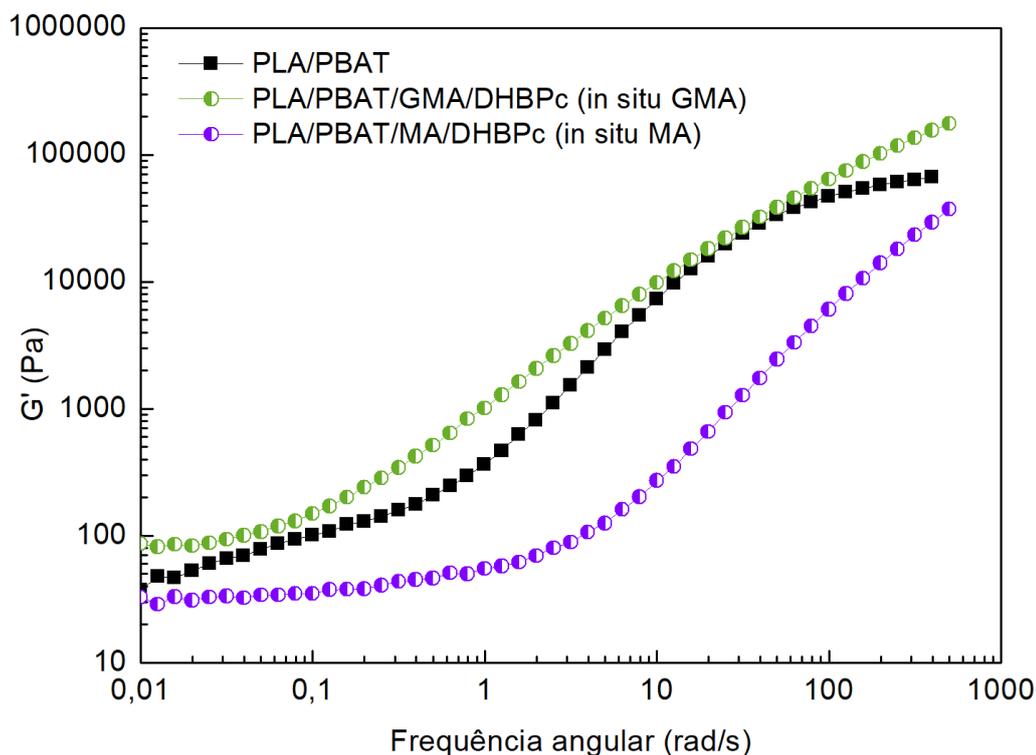


Figura 4.48 - Módulos de armazenamento (G') para as blendas compatibilizadas com MA e GMA *in situ* (grupo 3) e para a blenda referência em função da frequência de oscilação. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).

O comportamento de G' de todas as blendas, independentemente do método de obtenção, pode ser observado na Figura 4.49, o que facilitará algumas discussões posteriores.

A dependência dos módulos de perda (G'') com a frequência de oscilação, para todas as blendas, também foi analisada. Os resultados para as blendas do grupo 1, 2 e 3 podem ser vistos nas Figuras 4.50, 4.51 e 4.52, respectivamente. Observa-se um comportamento semelhante ao de G' para todos os diferentes grupos.

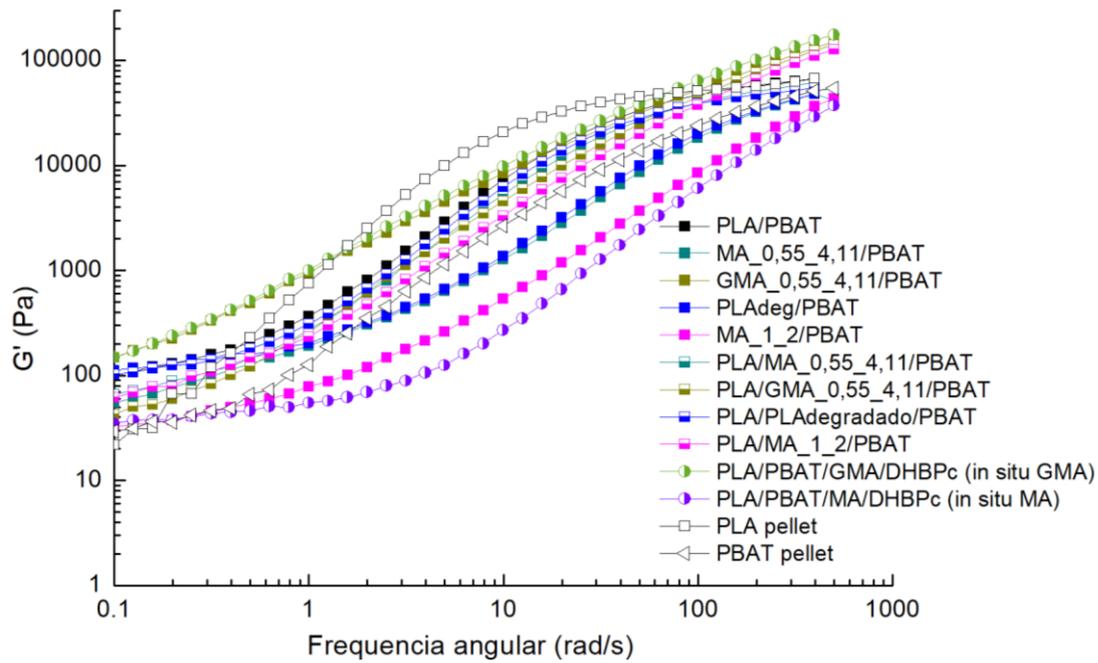


Figura 4.49 - Módulos de armazenamento (G') para todas as blends de PLA/PBAT. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).

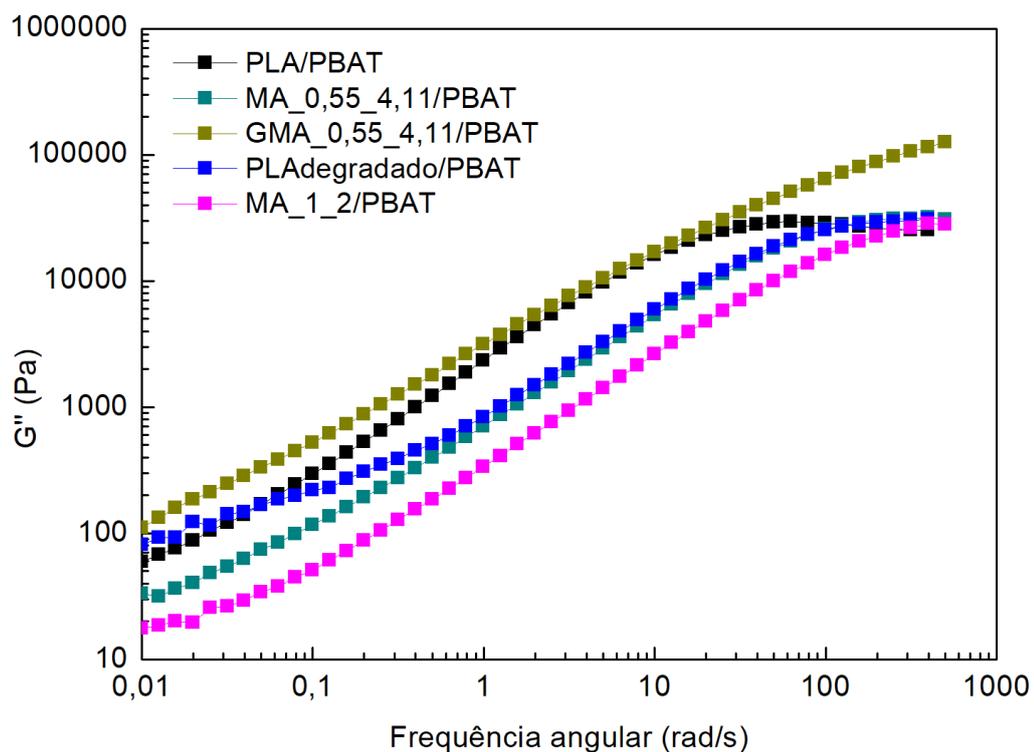


Figura 4.50 - Módulos de perda (G'') para as blendas que utilizaram o PLA modificado como matriz (grupo 1) e para a blenda referência em função da frequência de oscilação. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y = teor de peróxido (em pcr) e Z = teor de monômero (em pcr).

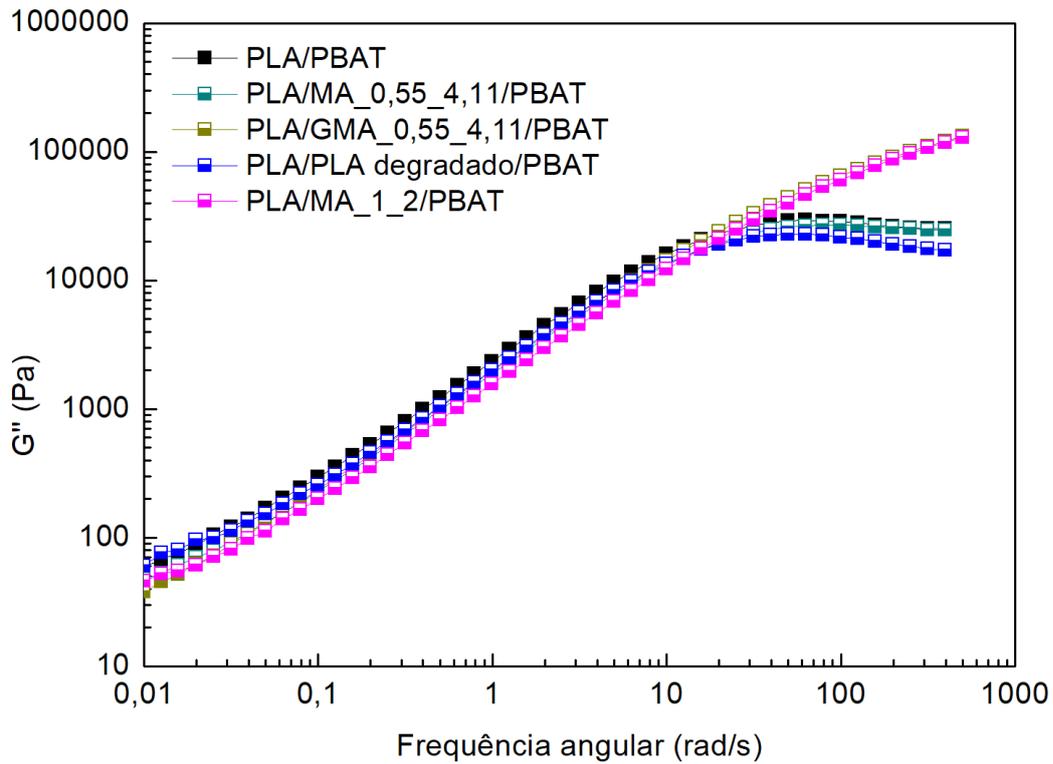


Figura 4.51 - Módulos de perda (G'') para as blendas que utilizaram o PLA modificado como compatibilizante (grupo 2) e para a blenda referência em função da frequência de oscilação. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y= teor de peróxido (em pcr) e Z= teor de monômero (em pcr).

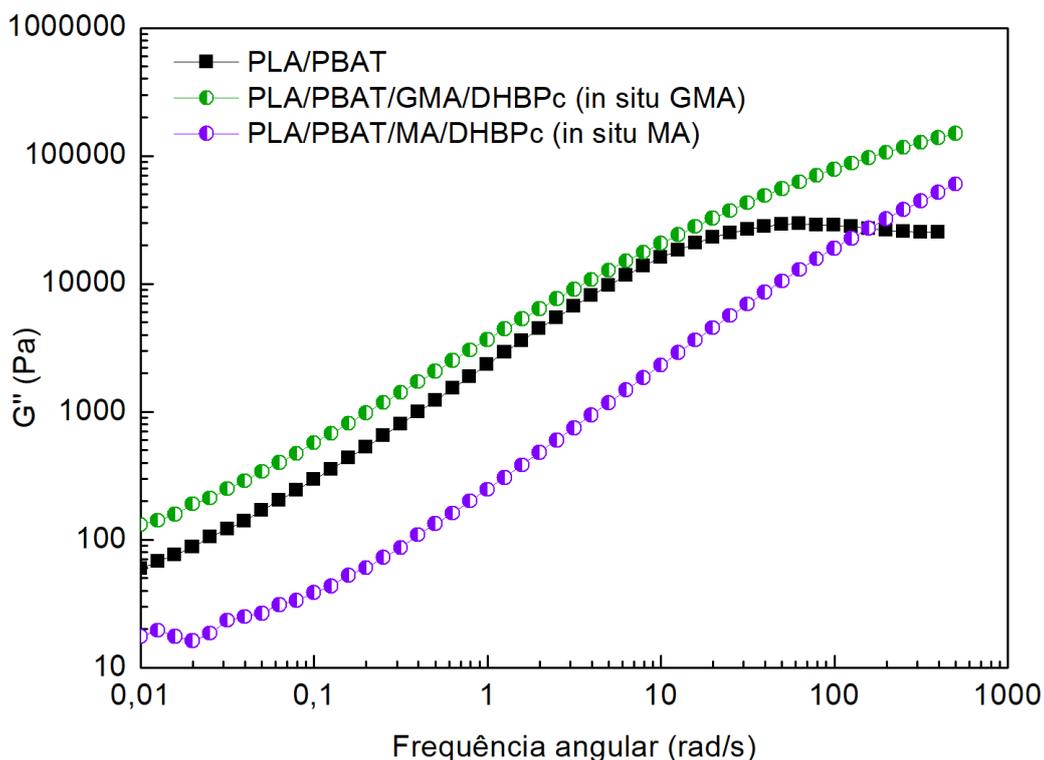


Figura 4.52 - Módulos de perda (G'') para as blendas compatibilizadas com MA e GMA *in situ* (grupo 3) e para a blenda referência em função da frequência de oscilação. Identificação das amostras de PLA modificados: X_Y_Z corresponde ao PLA modificado com: X = tipo de monômero, Y = teor de peróxido (em pcr) e Z = teor de monômero (em pcr).

O desenvolvimento da morfologia de fases de uma blenda polimérica imiscível é descrito pela microrreologia desse sistema. Em blendas na qual um dos componentes está em elevada quantidade, além da morfologia cocontínua, a morfologia de gota na gota (como gotas da fase dispersa contendo pequenas inclusões da matriz) é muitas vezes formada [55]. No presente trabalho, todas as blendas utilizaram a mesma proporção mássica dos componentes, ou seja, 50% de PLA e 50% de PBAT. Isto é, ambos os componentes estão em elevada quantidade na blenda. As densidades do PLA ($1,10 \text{ g/cm}^3$) e do PBAT ($1,06 \text{ g/cm}^3$) foram medidas a 180° C por Dil e Favis [69] utilizando-se um dilatômetro de alta pressão do tipo pistão. Assim, a fração volumétrica calculada da blenda, no estado fundido, foi de 49% PLA e 51% PBAT, o que conduz a um comportamento do PBAT como matriz.

A temperatura de fusão dos componentes da blenda também é uma informação importante para compreensão do desenvolvimento de sua morfologia de fases. Sabe-se que o PBAT funde em temperatura inferior ao PLA (aproximadamente 110 e 150°C, respectivamente), ou seja, no estágio inicial de formação da morfologia de fases o PBAT se comporta como matriz, além de ser o componente de maior volume no sistema. Entretanto, mesmo o PBAT fundindo primeiro, caso o PLA estivesse em maior proporção volumétrica na blenda, a inversão de fases poderia ocorrer. Neste caso, o PLA poderia se transformar em matriz. No estágio final, um balanço entre a quebra e a coalescência da gota é estabelecido até a formação de uma morfologia estável [55]. No presente estudo, uma morfologia cocontínua é esperada devido à elevada proporção entre os dois componentes da blenda.

Além disso, a formação da morfologia de fases de polímeros imiscíveis depende de parâmetros como a razão de viscosidade entre os componentes das blendas, da sua tensão interfacial e das quantidades dos componentes [55]. Sendo assim, as razões de viscosidade ($K = \eta_{\text{PLA}}/\eta_{\text{PBAT}}$) foram calculadas para todas as blendas e são apresentadas na Tabela 4.10. Para as blendas do grupo 2 e 3 utilizou-se o PLA e o PBAT sem modificação (PLA e PBAT pellets) para realização dos cálculos, uma vez que são os precursores iniciais das blendas. Entretanto, devido às prováveis reações que ocorrem para esses sistemas, a razão de viscosidade é alterada no decorrer de todo o processamento, sendo então calculada apenas para o início do processamento.

A formação da morfologia de fases durante o processamento de polímeros envolve processos tais como o estiramento das gotas em fibras, instabilidade e quebra dessas fibras em gotas menores e a coalescência dessas gotas, aumentando seu tamanho. A competição entre esses dois processos resultará em um tamanho final das partículas da blenda após sua solidificação. A deformação de uma gota é reforçada por uma elevada viscosidade da matriz e pequena tensão interfacial entre os componentes [55]. A razão de viscosidade entre os componentes é, então, fator de extrema

importância na compreensão da morfologia final das blendas obtidas. Assim, ao analisar a Tabela 4.10 é possível observar duas situações distintas, K maior ou menor que a unidade. Isso influenciará na morfologia final, devido às forças viscosas que atuam no sistema.

Tabela 4.10 – Razões de viscosidade ($K = \eta_d/\eta_m$)* calculadas na faixa de taxa de cisalhamento de 45 à 68 s^{-1} para as blendas de PLA/PBAT.

Blenda (PLA/PBAT) (50/50 % massa)	K (η_{PLA}/η_{PBAT})
PLA/PBAT	1,52
MA_0,55_4,11/PBAT	0,84
GMA_0,55_4,11/PBAT	1,69
PLA degradado/PBAT	0,16
MA_1_2/PBAT	0,17
PLA/MA_0,55_4,11/PBAT	1,52
PLA/GMA_0,55_4,11/PBAT	1,52
PLA/PLA degradado/PBAT	1,52
PLA/MA_1_2/PBAT	1,52
PLA/PBAT/GMA/DHBPc (in situ GMA)	1,52
PLA/PBAT/MA/DHBPc (in situ MA)	1,52

Considerou-se o PBAT como matriz, pois possui maior fração volumétrica na blenda, além de temperatura de fusão inferior ao PLA, ou seja, funde primeiro durante o processamento, e assim, se comporta inicialmente como matriz. * η_d = viscosidade da fase dispersa; η_m = viscosidade da matriz.

As micrografias representativas de cada blenda podem ser vistas na Figura 4.53. É possível ver outras micrografias das blendas no apêndice D. Primeiramente, pode-se observar que todas as blendas apresentaram uma morfologia de gota na gota, com gotas escuras (PBAT) dentro da fase mais clara de PLA. Uma proposta de como se dá a formação de uma morfologia de gota na gota está esquematizada na Figura 4.54. O PBAT, componente de maior fração volumétrica na blenda, funde primeiro no sistema formando lâminas (Figura 4.54a). Essas lâminas são deformadas com o fluxo cisalhante formando domínios lamelares. Após fusão do PLA, o sistema pode apresentar

lâminas intercaladas de PLA e PBAT (Figura 4.54b). Esses domínios são quebrados em formatos irregulares. Nesse ponto, a fase de PLA também é quebrada em partículas menores (Figura 4.54c). A fase de PLA, então, pode coalescer, englobando algumas partículas de PBAT, que não foram expulsas até o final do processamento, permanecendo como inclusões de PBAT dentro da fase de PLA (Figura 4.54d).

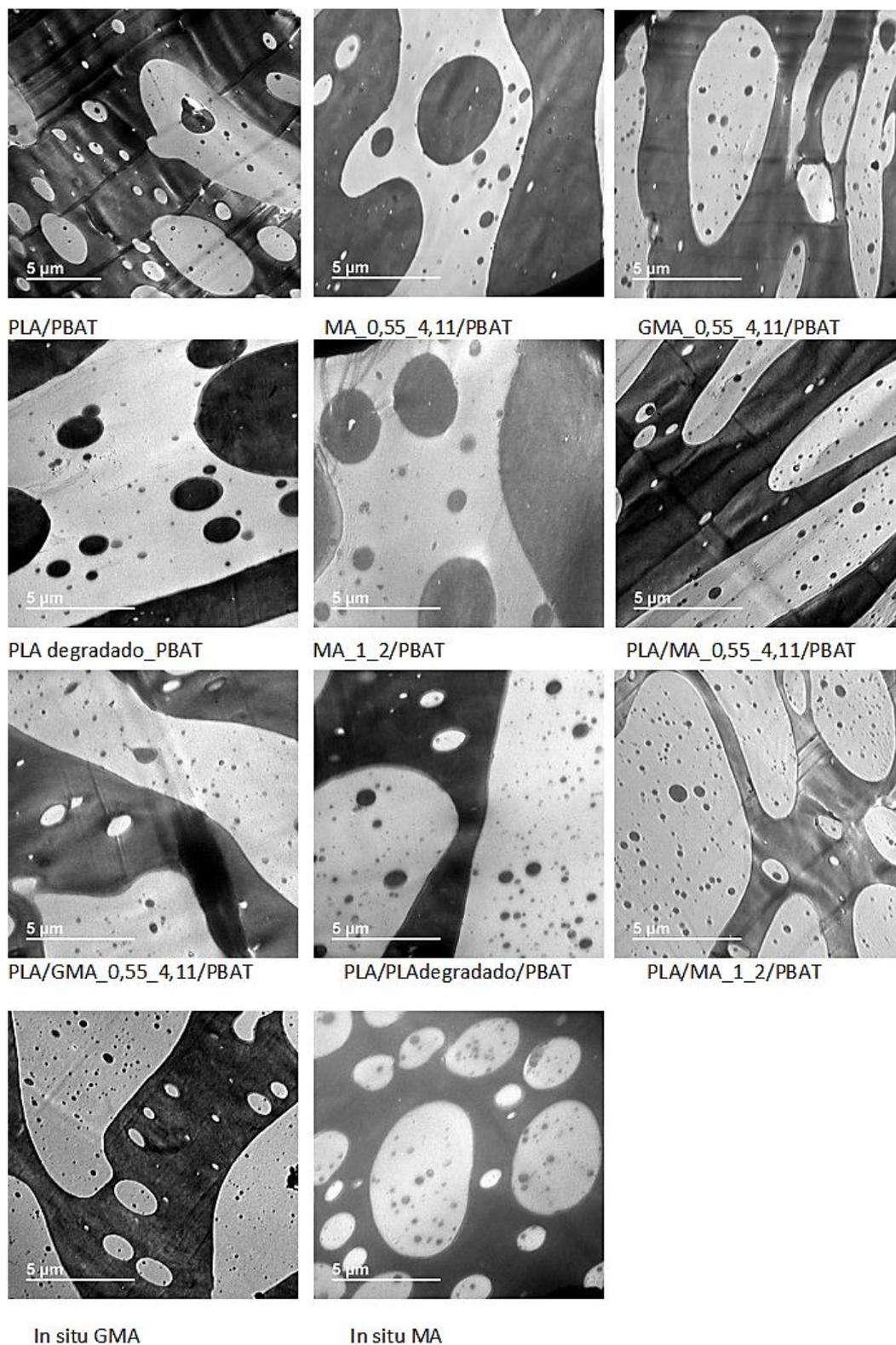


Figura 4.53 - Micrografias de MET para todas as blendas de PLA/PBAT. Tingimento com RuO_4 da fase de PBAT.

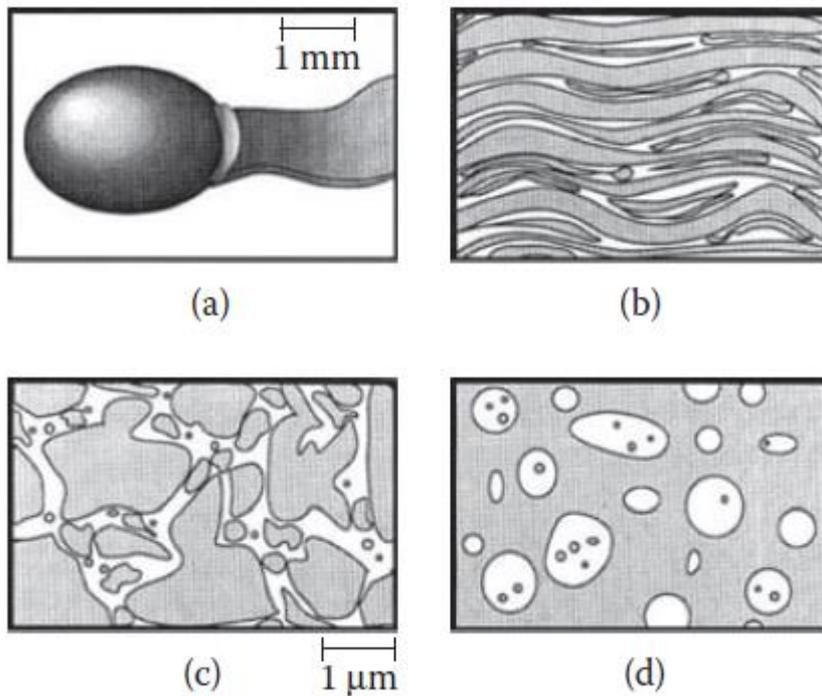
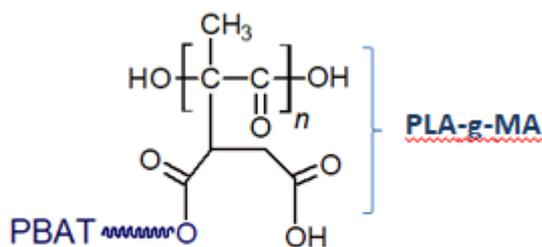


Figura 4.54 – Mecanismo esquemático de formação de uma morfologia de fases gota na gota. a) fusão dos grãos da fase de PBAT e formação de lâminas fundidas. b) as lâminas se deformam formando domínios lamelares dentro da fase de PLA também já fundida. c) quebra em formatos irregulares das fases. d) coalescência da fase de PLA, englobando algumas partículas de PBAT, que não foram expulsas até o final do processamento. Adaptado de [55].

Ao analisar a Figura 4.53, observa-se que dentre todas as blendas apresentadas, apenas a blenda referência (PLA/PBAT) e a blenda *in situ* MA apresentaram morfologia de gotas. As demais blendas mostraram partículas extremamente grandes e/ou alongadas, o que sugere uma morfologia cocontínua para esses sistemas. Ambas as blendas, PLA/PBAT e a blenda *in situ* MA, possuem o mesmo valor inicial de razão de viscosidade (1,52), entretanto, a blenda *in situ* MA apresentou menor valor de massa molar (Tabela 4.9), o que indica que a presença de anidrido maleico e peróxido no meio reacional diminuiu o tamanho das cadeias. Isso sugere que a razão de viscosidade foi alterada durante todo o processamento reativo. A presença de grupos ácidos acelera a degradação do PLA através da hidrólise dos seus grupos ésteres, enquanto os macrorradicais formados nesse polímero podem

se estabilizar por cisão de cadeia, reduzindo sua massa molar (Figura 4.1_R4). Mesmo que haja extensão de cadeia e formação de um copolímero de PLA-g-MA/PBAT (ilustrado na Figura 4.55), as reações de degradação foram mais intensas para essa blenda (*in situ* MA), como demonstram os resultados de massa molar e G' . Isso sugere que apesar de a razão de viscosidade ter sido alterada durante todo o processamento reativo, para a blenda *in situ* MA, possivelmente a formação da morfologia deu-se no início do processamento enquanto a viscosidade do PLA ainda mantinha-se elevada. Desta maneira, para as blendas (PLA/PBAT) e a *in situ* MA, possivelmente a elevada viscosidade (pelo menos inicial) do PLA durante o processamento, dificultou a mobilidade desta fase e, portanto a coalescência das partículas para formar uma morfologia cocontínua, mantendo assim a morfologia de gotas.



Copolímero de PLA-g-MA/PBAT

Figura 4.55 – Esquema ilustrativo de um copolímero de PLA-g-MA/PBAT.

Entre as demais blendas que apresentaram morfologia cocontínua, podemos dividi-las em dois grupos distintos. O grupo que engloba as blendas de razão de viscosidade menor do que a unidade (MA_0,55_4,11/PBAT, PLAdegradado/PBAT e MA_1_2/PBAT) e o que inclui as blendas com K maior do que unidade (GMA_0,55_4,11/PBAT, PLA/MA_0,55_4,11/PBAT, PLA/GMA_0,55_4,11/PBAT, PLA/PLAdegradado/PBAT, PLA/MA_1_2/PBAT e *in situ* GMA). O valor de K ser menor do que a unidade significa que a viscosidade do PLA é menor do que a viscosidade do PBAT para essas blendas, principalmente para as blendas PLAdegradado/PBAT e

MA_1_2/PBAT ($K = 0,16$ e $0,17$, respectivamente). Esse grupo de blendas apresenta em comum inclusões (gotas) maiores de PBAT dentro da fase de PLA, como pode ser observado na Figura 4.53.

É conhecido que sob fluxo o desenvolvimento da morfologia (formato da gota) é dado por uma competição entre uma tensão cisalhante, a qual tende a deformar a gota, e uma tensão interfacial, a qual tende a manter a gota esférica. A razão entre esses dois componentes é denominado de número capilar (Ca) e está demonstrada na Equação 2.4 na seção 2.5.1. Para facilitar a discussão, ela será mostrada novamente aqui:

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\sigma}$$

Onde, η_m é a viscosidade da matriz, $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento imposta pelo fluxo, R é o raio da gota não deformada e σ é a tensão interfacial. Acima de um valor crítico, representado por Ca_{crit} , a gota se torna instável e finalmente se rompe [59]. Ou seja, o aumento da viscosidade da matriz e diminuição da tensão interfacial facilita o processo de quebra das gotas.

As partículas de PBAT (regiões escuras) imersas na fase de PLA podem ser consideradas como uma outra blenda, ou seja, um outro sistema dentro de uma blenda maior. Sendo assim, analisando separadamente o sistema contendo inclusões como blendas específicas, o PBAT pode ser considerado como a fase dispersa (está em menor quantidade) e o PLA como matriz (fase contínua). Apesar das blendas que apresentam $K < 1$ utilizarem um PLA modificado como matriz, o que reduziria a tensão interfacial devido as prováveis reações entre os grupos ácidos do PLA e os grupos hidroxilas do PBAT, a menor viscosidade do PLA em relação ao PBAT, como foi descrito acima, não favorece a quebra das partículas de PBAT. Assim, o observado são gotas grandes de PBAT inseridas em uma matriz degradada de PLA. Agora, analisando globalmente a blenda, o PLA degradado apresenta mobilidade suficiente para coalescer e formar a morfologia cocontínua, conforme

observado na Figura 4.53 para as blendas MA_0,55_4,11/PBAT, PLAdegradado/PBAT e MA_1_2/PBAT.

No grupo onde as razões de viscosidade são maiores do que a unidade, no entanto, considerando novamente o sistema contendo inclusões como blendas específicas, a viscosidade da matriz de PLA é maior do que a viscosidade do PBAT, sendo a quebra das gotas de PBAT facilitada. Para essas blendas, as inclusões de PBAT no PLA aparecem com tamanhos muito menores do que as blendas com K menor do que a unidade. É importante destacar que as inclusões escuras dentro da fase de PLA podem ser tanto de PBAT como de copolímeros formados entre o PLA e o PBAT. Entretanto, através da técnica de tingimento utilizada para obtenção das micrografias não é possível inferir com detalhes sobre essas inclusões.

Outro ponto importante que deve ser levado em consideração são as reações químicas ou interações físicas presentes em cada uma das blendas. Os resultados de G' e massa molar podem auxiliar na interpretação de como as interações entre as fases estão em cada blenda. A Figura 4.49 e a Tabela 4.9 apresentam as curvas de G' em função da frequência de oscilação e as massas molares médias das blendas, respectivamente.

Dentre todas as blendas, as que se destacam pelos maiores valores de G' (Figura 4.49), superiores aos da blenda referência (PLA/PBAT) e aos polímeros sem modificação (PLA e PBAT pellets), são: GMA_0,55_4,11/PBAT, PLA/ GMA_0,55_4,11/PBAT, *in situ* GMA e PLA/MA_1_2/PBAT. Ou seja, independentemente do método de compatibilização da blenda (blenda *in situ* e blendas que utilizam o PLA modificado como compatibilizante ou como matriz), a utilização do GMA conduziu a valores superiores de G' , indicando maior interação entre as fases de PLA e PBAT. Apesar da elevada reatividade dos grupos epóxi, que provavelmente são anulados rapidamente quando reagem com grupos finais ácidos carboxílicos, o aumento da massa molar e introdução de grupos polares (carbonila, por exemplo), quando esse monômero é utilizado nesses sistemas, provavelmente resultam no aumento do G' para essas blendas. Assim, tanto a elevada reatividade entre grupos funcionais (*in situ* GMA) que favorece a formação do copolímero, que poderia reduzir a tensão

interfacial, quanto a elevação da elasticidade do sistema, pela extensão de cadeia, resultaram em morfologias semelhantes.

Por outro lado, a utilização do MA foi efetivo, em termos de aumentar o módulo de elasticidade da blenda, quando o PLA modificado com MA, no maior teor de peróxido (MA_1_2), foi utilizado como compatibilizante para a blenda (PLA/MA_1_2/PBAT). Apesar da elevada degradação desse compatibilizante e aumento de acidez do meio reacional ao adicioná-lo ao sistema, que poderia acarretar em degradação do PLA por hidrólise, o módulo de armazenamento (G') se mostrou superior, como nas blends que utilizaram GMA (Figura 4.49). O aumento de massa molar dessa blenda, comparativamente a blenda referência, sugere que houve extensão de cadeia, provavelmente devido à formação de um copolímero de PLA/PLA-g-MA/PBAT (reação ilustrada na Figura 4.43a). Assim, é possível supor que durante a modificação do PLA com MA, grupos funcionais de MA foram enxertados no PLA e estavam disponíveis para reagir durante o processamento da blenda, conforme observado nas análises de RMN. Sendo assim, imagina-se que a morfologia final obtida teve contribuição da redução da tensão interfacial pela presença do copolímero PLA/PLA-g-MA/PBAT formado.

Independentemente das diferentes reatividades entre o anidrido maleico e o grupo epóxi, presente no GMA, é possível obter morfologias semelhantes para a blenda de PLA/PBAT utilizando-se os diferentes monômeros vinílicos, GMA e MA. A compatibilização pode ser realizada em uma única etapa, como na blenda *in situ* GMA, ou em duas etapas, como na blenda PLA/MA_1_2/PBAT.

É importante destacar que para todos os sistemas estudados, existe a modificação simultânea de mais de um dos parâmetros utilizados para inferir sobre a formação de morfologia de fases de uma blenda polimérica como, por exemplo, a mudança de razão de viscosidade e de tensão interfacial ao longo do tempo de processamento. Isso acontece devido a possíveis reações de extensão de cadeia e de degradação ocorrendo simultaneamente no sistema, dificultando a compreensão de como a morfologia é formada.

Em termos de utilização de um dos monômeros (MA ou GMA) a fim de atuar na compatibilização de uma blenda comercial de PLA/PBAT, por exemplo, é importante ressaltar que o GMA é um líquido a temperatura ambiente, o que pode dificultar uma alimentação adequada em extrusoras.

5 CONCLUSÕES

O estudo da modificação química do PLA com os diferentes monômeros vinílicos, anidrido maleico e metacrilato de glicidila, mostrou que algumas de suas propriedades foram distintamente alteradas através da utilização desses monômeros. Ou seja, o principal objetivo do projeto, que foi o de ajustar a massa molar e teor de acidez do PLA, foi alcançado. Além disso, foi possível analisar quais variáveis, como a concentração e o tipo dos reagentes, foram mais significativas em alterar as propriedades estudadas desse polímero. A concentração de peróxido foi vista como o fator determinante na modificação química do PLA, principalmente com o uso do anidrido maleico como monômero modificador. Observou-se, ainda, que um nível mais elevado de monômero teve efeito negativo quando o intuito era aumentar a porcentagem de acidez desse polímero. Além disso, o aumento do teor de acidez do PLA através da sua modificação com peróxido e anidrido maleico acarretou em intensa degradação do polímero, enquanto sua modificação com o metacrilato de glicidila provocou o efeito inverso, ou seja, manutenção ou aumento da massa molar e diminuição do teor de acidez do polímero. Ademais, apesar das discrepantes diferenças químicas entre os peróxidos utilizados no presente trabalho, as respostas analisadas, como teor de acidez e massa molar, não tiveram mudanças pronunciadas quando se utilizou DCP ou DHBP como iniciador, apesar dessas diferenças serem estatisticamente significativas.

A obtenção de blendas de PLA/PBAT com intuito de compreender os diferentes efeitos dos monômeros vinílicos, MA e GMA, atuando na compatibilização dessas blendas se mostrou bastante complexa. A utilização da proporção mássica dos polímeros de 50/50% conduziu, preferencialmente, a uma morfologia de fases cocontínua, impossibilitando o cálculo da tensão interfacial das blendas obtidas, através dos dados reológicos. Foi possível observar que a razão de viscosidade entre os componentes das blendas predominou sobre uma possível redução da tensão interfacial com a introdução dos monômeros vinílicos no sistema. Além disso, independentemente das diferentes reatividades entre o anidrido maleico e o grupo epóxi, presente no

GMA, é possível obter morfologias semelhantes para a blenda de PLA/PBAT utilizando-se os diferentes monômeros modificando apenas o método de compatibilização desses sistemas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Modificação química do PLA com MA ou GMA, na presença de peróxido, utilizando-se uma extrusora de rosca dupla com degasagem a fim de obter uma quantidade maior de polímero modificado e se adequar aos processos industriais de processamento.

Obtenção de blendas de PLA/PBAT, compatibilizadas com MA ou GMA, também em extrusora rosca dupla com degasagem, e a posterior injeção de corpos de prova com o intuito de analisar as propriedades mecânicas das blendas.

Utilização de uma proporção diferente para as blendas de PLA/PBAT a fim de evitar o intervalo de concentração de cocontinuidade.

Cálculos da tensão interfacial das blendas por outras metodologias (não reológicas).

Utilizar sistemas diferentes para avaliar a efetividade da modificação química de PLA com os monômeros MA e GMA, como, por exemplo, compósitos de PLA com fibras naturais e analisar a biodegradação dos mesmos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Saeidlou, S.; Huneault, M. A.; Li, H.; Park, C. B. Poly(lactic acid) crystallization. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 1657–1677, doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005.
2. Auras, R. *Poly(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and applications*; Wiley: Hoboken, N.J., 2010;
3. Pang, X.; Zhuang, X.; Tang, Z.; Chen, X. Polylactic acid (PLA): Research, development and industrialization. *Biotechnol. J.* **2010**, *5*, 1125–1136, doi:10.1002/biot.201000135.
4. 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, doi:10.1016/j.polymer.2011.12.036.
5. Raquez, J.-M.; Narayan, R.; Dubois, P. Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer-Based Compositions. *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 447–470, doi:10.1002/mame.200700395.
6. Carlson, D.; Nie, L.; Narayan, R.; Dubois, P. Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 477–485.
7. 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.
8. Csikós, Á.; Faludi, G.; Domján, A.; Renner, K.; Móczó, J.; Pukánszky, B. Modification of interfacial adhesion with a functionalized polymer in PLA/wood composites. *Eur. Polym. J.* **2015**, *68*, 592–600, doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.03.032.
9. 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, doi:10.1002/app.32380.
10. Yuan, H.; Liu, Z.; Ren, J. Preparation, characterization, and foaming behavior of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-*co*-butylene terephthalate) blend. *Polym. Eng. Sci.* **2009**, *49*, 1004–1012, doi:10.1002/pen.21287.
11. MUENPRASAT, D.; SUTTIREUNGWONG, S.; TONGPIN, C. Functionalization of Poly (lactic acid) with maleic anhydride for biomedical application. *J. Met. Mater. Miner.* **2010**, *20*, 189–192.
12. Xu, T.; Tang, Z.; Zhu, J. Synthesis of polylactide-graft-glycidyl methacrylate graft copolymer and its application as a coupling agent in polylactide/bamboo flour biocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, E622–E627, doi:10.1002/app.36808.
13. Al-Itry, R.; Lamnawar, K.; Maazouz, A. Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: Physico-chemical and rheological properties. *Eur. Polym. J.* **2014**, *58*, 90–102, doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.06.013.
14. 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, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028.
15. Lv, S.; Gu, J.; Tan, H.; Zhang, Y. Modification of wood flour/PLA composites by reactive extrusion with maleic anhydride. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 592–600, doi:10.1002/app.43295.
16. 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, doi:10.1016/j.polymertesting.2011.12.005.
17. Thanh, N. C.; Ruksakulpiwat, C.; Ruksakulpiwat, Y. Effect of Melt Mixing Time in Internal Mixer on Mechanical Properties and Crystallization Behavior of Glycidyl

Methacrylate Grafted Poly (Lactic Acid). *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* **2015**, *03*, 102–107, doi:10.4236/msce.2015.37013.

18. Yang, W.; Dominici, F.; Fortunati, E.; Kenny, J. M.; Puglia, D. Melt free radical grafting of glycidyl methacrylate (GMA) onto fully biodegradable poly(lactic) acid films: effect of cellulose nanocrystals and a masterbatch process. *RSC Adv* **2015**, *5*, 32350–32357, doi:10.1039/C5RA00894H.

19. Detyothin, S.; Selke, S. E. M.; Narayan, R.; Rubino, M.; Auras, R. A. Effects of molecular weight and grafted maleic anhydride of functionalized polylactic acid used in reactive compatibilized binary and ternary blends of polylactic acid and thermoplastic cassava starch. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, n/a–n/a, doi:10.1002/app.42230.

20. 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, doi:10.1021/ma300387j.

21. Garlotta, D. A literature review of poly (lactic acid). *J. Polym. Environ.* **2001**, *9*, 63–84.

22. Dammer, L.; Carus, M.; Raschka, A.; Scholz, L. *Market Developments of and Opportunities for biobased products and chemicals*; Nova-Institute for Ecology and Innovation, 2013;

23. Xuesi Chen, X. P. *Polylactic Acid (PLA): Research, Development and Industrialization 2010*.

24. Cheng, Y.; Deng, S.; Chen, P.; Ruan, R. Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review. *Front. Chem. China* **2009**, *4*, 259–264, doi:10.1007/s11458-009-0092-x.

25. Gupta, A. P.; Kumar, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4053–4074, doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045.

26. 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, doi:10.1021/ma101108g.

27. Inkinen, S.; Hakkarainen, M.; Albertsson, A.-C.; Södergård, A. From Lactic Acid to Poly(lactic acid) (PLA): Characterization and Analysis of PLA and Its Precursors. *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 523–532, doi:10.1021/bm101302t.

28. Ikada, Y.; Tsuji, H. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 117–132.

29. 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, doi:10.1016/j.chemosphere.2008.06.064.

30. McNeill, I. C.; Leiper, H. A. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—2. Polylactide: degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. *Polym. Degrad. Stab.* **1985**, *11*, 309–326.

31. Oliveira, M.; Santos, E.; Araújo, A.; Fachine, G. J. M.; Machado, A. V.; Botelho, G. The role of shear and stabilizer on PLA degradation. *Polym. Test.* **2016**, *51*, 109–116, doi:10.1016/j.polymertesting.2016.03.005.

32. Lambra, M. Reactive Processing of Thermoplastic Polymers and Copolymers. In *I Congresso Brasileiro de Polímeros*; São Paulo-SP, 1991; pp. 474–481.

33. Ica Manas-Zloczower *Mixing and compounding of polymers: theory and practice*; 2nd edition.; Hanser Publications, 2009;

34. Marino Xanthos *Reactive extrusion: principles and practice*; Hanser Publications, 1992;
35. 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, doi:10.1002/app.27201.
36. Cartier, H.; Hu, G.-H. A novel reactive extrusion process for compatibilizing immiscible polymer blends. *Polymer* **2001**, *42*, 8807–8816.
37. 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, doi:10.1002/app.32836.
38. 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, doi:10.1002/app.33916.
39. Liu, J.; Jiang, H.; Chen, L. Grafting of Glycidyl Methacrylate onto Poly(lactide) and Properties of PLA/Starch Blends Compatibilized by the Grafted Copolymer. *J. Polym. Environ.* **2012**, *20*, 810–816, doi:10.1007/s10924-012-0438-1.
40. Rasal, R. M.; Janorkar, A. V.; Hirt, D. E. Poly(lactic acid) modifications. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 338–356, doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003.
41. Hamielec, A. E.; Gloor, P. E.; Zhu, S. Kinetics of Free Radical Modification of Polyolefins in Extruders - Chain Scission, Crosslinking and Grafting. *Can. J. Chem. Eng.* **1991**, *69*.
42. Callais, P. A.; Kazmierczak, R. T. The Maleic Anhydride Grafting of Polypropylene with Organic Peroxides 1990.
43. Hu, G.-H.; Li, H.; Feng, L.-F.; Pessan, L. A. Strategies for maximizing free-radical grafting reaction yields. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 1799–1807.
44. Hu, G.-H.; Flat, J.-J.; Lambla, M. Free Radical Grafting of Chemically Activated Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Extrusion. *ANTEC* **1994**, 2775–2778.
45. Rathi, S.; Coughlin, E.; Hsu, S.; Golub, C.; Ling, G.; Tzivani, M. Maintaining Structural Stability of Poly(lactic acid): Effects of Multifunctional Epoxy based Reactive Oligomers. *Polymers* **2014**, *6*, 1232–1250, doi:10.3390/polym6041232.
46. 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.
47. Cumkur, E. A.; Baouz, T.; Yilmazer, U. Poly(lactic acid)-layered silicate nanocomposites: The effects of modifier and compatibilizer on the morphology and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, n/a–n/a, doi:10.1002/app.42553.
48. Wang, Y.; Weng, Y.; Wang, L. Characterization of interfacial compatibility of polylactic acid and bamboo flour (PLA/BF) in biocomposites. *Polym. Test.* **2014**, *36*, 119–125, doi:10.1016/j.polymertesting.2014.04.001.
49. 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, doi:10.1016/j.indcrop.2012.08.031.
50. 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, doi:10.1002/app.32619.
51. Basf Ecoflex F BX 7011.
52. Kuwabara, K.; Gan, Z.; Nakamura, T.; Abe, H.; Doi, Y. Crystalline/Amorphous Phase Structure and Molecular Mobility of Biodegradable Poly(butylene adipate-co-terephthalate) and Related Polyesters. *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 390–396, doi:10.1021/bm0156476.

53. 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**.
54. BASF - The Chemical Company Biodegradable Polymers – Inspired by Nature Ecoflex®, Ecovio®.
55. Charef Harrats; Sabu Thomas; Gabriel Groeninckx *Micro-and Nanostructured Polymer Blends: State of the Art, Challenges, and Future Prospects: Phase Morphology and Interfaces*; CRC Press Taylor & Francis Group, 2006;
56. 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.
57. Leszek A. Utracki *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*; Hanser Publishers, 1989;
58. Lloyd M. Robeson *Polymer Blends – A Comprehensive Review*; Carl Hanser Verlag; Munique, 2007;
59. Donald R. Paul; C. B. Bucknall *Polymer Blends. Volume 1: Formulation*; John Wiley & Sons, Inc., 2000;
60. Paul, D. R.; Barlow, J. W. A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends. *Polymer* **1984**, *25*, 487–494.
61. Sundararaj, U.; Macosko, C. W. Drop breakup and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2647–2657.
62. Utracki, L. A.; Shi, Z. H. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I: Droplet dispersion and coalescence—a review. *Polym. Eng. Sci.* **1992**, *32*, 1824–1833.
63. Lyu, S.; Bates, F. S.; Macosko, C. W. Modeling of coalescence in polymer blends. *AIChE J.* **2002**, *48*, 7–14.
64. Utracki, L. . *Polymer blends handbook*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht [etc.], 2002; ISBN 0306482444 9780306482441 1402011148 9781402011146 1402011105 9781402011108 1402011113 9781402011115.
65. Steinmann, S.; Gronski, W.; Friedrich, C. Cocontinuous polymer blends: influence of viscosity and elasticity ratios of the constituent polymers on phase inversion. *Polymer* **2001**, *42*, 6619–6629.
66. Utracki, L. A. Compatibilization of polymer blends. *Can. J. Chem. Eng.* **2002**, *80*, 1008–1016.
67. Macosko, C. W.; Jeon, H. K.; Hoyer, T. R. Reactions at polymer–polymer interfaces for blend compatibilization. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 939–947, doi:10.1016/j.progpolymsci.2005.06.003.
68. Lyu, S.; Jones, T. D.; Bates, F. S.; Macosko, C. W. Role of Block Copolymers on Suppression of Droplet Coalescence. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7845–7855, doi:10.1021/ma020754t.
69. Jalali Dil, E.; Carreau, P. J.; Favis, B. D. Morphology, miscibility and continuity development in poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Polymer* **2015**, *68*, 202–212, doi:10.1016/j.polymer.2015.05.012.
70. 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, doi:10.1016/j.biortech.2010.05.075.
71. Weng, Y.-X.; Jin, Y.-J.; Meng, Q.-Y.; Wang, L.; Zhang, M.; Wang, Y.-Z. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic

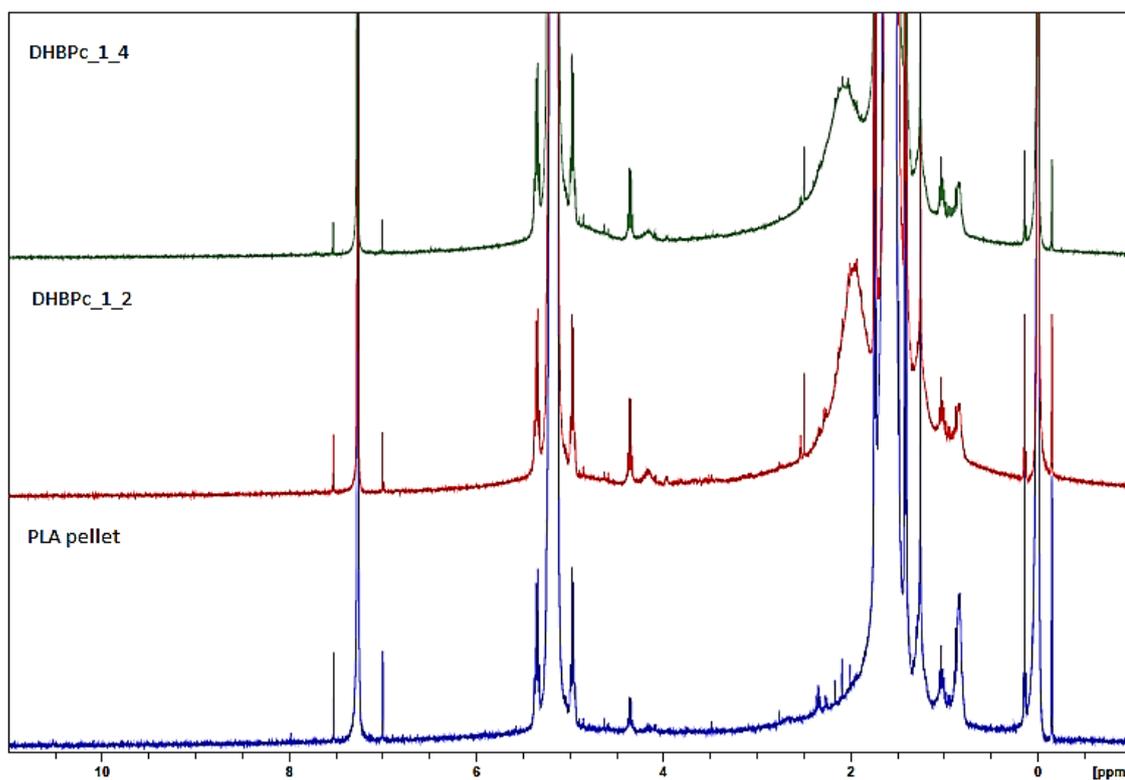
- acid) (PLA), and their blend under soil conditions. *Polym. Test.* **2013**, *32*, 918–926, doi:10.1016/j.polymertesting.2013.05.001.
72. Ma, P.; Cai, X.; Zhang, Y.; Wang, S.; Dong, W.; Chen, M.; Lemstra, P. J. In-situ compatibilization of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by using dicumyl peroxide as a free-radical initiator. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *102*, 145–151, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.025.
73. Al-Itry, R.; Lamnawar, K.; Maazouz, A. Rheological, morphological, and interfacial properties of compatibilized PLA/PBAT blends. *Rheol. Acta* **2014**, *53*, 501–517, doi:10.1007/s00397-014-0774-2.
74. Mohapatra, A. K.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. Study of Thermo-Mechanical and Morphological Behaviour of Biodegradable PLA/PBAT/Layered Silicate Blend Nanocomposites. *J. Polym. Environ.* **2014**, *22*, 398–408, doi:10.1007/s10924-014-0639-x.
75. Pitivut, S.; Suttiruengwong, S.; Seadan, M. Effect of reactive agent and transesterification catalyst on properties of PLA/PBAT blends. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2015**, *87*, 012090, doi:10.1088/1757-899X/87/1/012090.
76. Gu, S.-Y.; Zhang, K.; Ren, J.; Zhan, H. Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *74*, 79–85, doi:10.1016/j.carbpol.2008.01.017.
77. 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, doi:10.1002/app.29800.
78. 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, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.015.
79. 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, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.004.
80. Jiang, L.; Wolcott, M. P.; Zhang, J. Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 199–207, doi:10.1021/bm050581q.
81. Hongdilokkul, P.; Keeratipinit, K.; Chawthai, S.; Hararak, B.; Seadan, M.; Suttiruengwong, S. A study on properties of PLA/PBAT from blown film process. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2015**, *87*, 012112, doi:10.1088/1757-899X/87/1/012112.
82. Rigolin, T. R.; Bettini, S. H. P. Modificação Química de Poli(ácido láctico) com Anidrido Maleico por Processamento Reativo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar: PPG-CEM, 2014.
83. Rigolin, T. R.; Costa, L. C.; Chinelatto, M. A.; Muñoz, P. A. R.; Bettini, S. H. P. Chemical modification of poly(lactic acid) and its use as matrix in poly(lactic acid) poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Polym. Test.* **2017**, *63*, 542–549, doi:10.1016/j.polymertesting.2017.09.010.
84. Plichta, A.; Lisowska, P.; Kundys, A.; Zychewicz, A.; Dębowski, M.; Florjańczyk, Z. Chemical recycling of poly(lactic acid) via controlled degradation with protic (macro)molecules. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *108*, 288–296, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.006.
85. Miyauchi, K.; Saito, K. ¹H NMR assignment of oligomeric grafts of maleic anhydride-grafted polyolefin: ¹H NMR assignment of oligomeric grafts of MA-g-PO. *Magn. Reson. Chem.* **2012**, *50*, 580–583, doi:10.1002/mrc.3839.
86. Orozco, V. H.; Palacio, J.; Sierra, J.; López, B. L. Increased covalent conjugation of a model antigen to poly(lactic acid)-g-maleic anhydride nanoparticles compared to bare poly(lactic acid) nanoparticles. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291*, 2775–2781, doi:10.1007/s00396-013-3023-9.

87. André H, Hogt Modification of Polyolefins with Maleic Anhydride. In; New Orleans, 1990.
88. Gaylord, N. g. Poly(maleic Anhydride). *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **1975**, *13*, 235–261, doi:10.1080/15321797508080011.
89. Lang, J. L.; Pavelich, W. A.; Clarey, H. D. Homopolymerization of maleic anhydride. I. Preparation of the polymer. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1963**, *1*, 1123–1136.
90. Yang, L.; Zhang, F.; Endo, T.; Hirotsu, T. Microstructure of Maleic Anhydride Grafted Polyethylene by High-Resolution Solution-State NMR and FTIR Spectroscopy. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4709–4718, doi:10.1021/ma020527r.
91. De Roover, B.; Sclavons, M.; Carlier, V.; Devaux, J.; Legras, R.; Momtaz, A. Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1995**, *33*, 829–842.
92. Gaylord, N. G.; Mehta, R.; Mohan, D. R.; Kumar, V. Maleation of linear low-density polyethylene by reactive processing. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *44*, 1941–1949.
93. Luft, G.; Seidl, H. Application of di-functional organic peroxides in the polymerization of ethylene under high pressures. *Macromol. Mater. Eng.* **1985**, *129*, 61–70.
94. Ramos, V. D.; Costa, H. M. da; Rocha, M. C. G.; Gomes, A. de S. Study of different peroxide types on the modification of LLDPE. Part 1. Factorial experimental design and thermal properties. *Polym. Test.* **2006**, *25*, 306–312, doi:10.1016/j.polymertesting.2006.01.002.
95. Takamura, M.; Nakamura, T.; Takahashi, T.; Koyama, K. Effect of type of peroxide on cross-linking of poly(l-lactide). *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 1909–1916, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.001.
96. L. H. Sperling *Introduction to Physical Polymer Science*; Fourth.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey;
97. Farah, S.; Anderson, D. G.; Langer, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 367–392, doi:10.1016/j.addr.2016.06.012.
98. Xiao, L.; Wang, B.; Yang, G.; Gauthier, M. Poly (lactic acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications. In *Biomedical science, engineering and technology*; InTech, 2012.
99. Jung, Y. C.; Bhushan, B. Contact angle, adhesion and friction properties of micro-and nanopatterned polymers for superhydrophobicity. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4970–4980, doi:10.1088/0957-4484/17/19/033.
100. Yasuda, T.; Okuno, T.; Yasuda, H. Contact angle of water on polymer surfaces. *Langmuir* **1994**, *10*, 2435–2439.
101. Han, C. D. *Polymer rheology*; Oxford University Press: Oxford, 2007; ISBN 9781613445426 1613445423 0195187822 9780195187823.
102. Rudolph, N.; Osswald, T. A. *Polymer rheology: fundamentals and applications*; Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2014;
103. Cooper-White, J. J.; Mackay, M. E. Rheological properties of poly (lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly (l-lactic acid). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1999**, *37*, 1803–1814.
104. Rosario Elida Suman Bretas; Marcos Akira D' Ávila *Reologia de Polímeros Fundidos*; 2nd ed.; EdUFSCar, 2010;
105. Sundararaj, U.; Macosko, C. W.; Shih, C.-K. Evidence for inversion of phase continuity during morphology development in polymer blending. *Polym. Eng. Sci.* **1996**, *36*, 1769–1781.

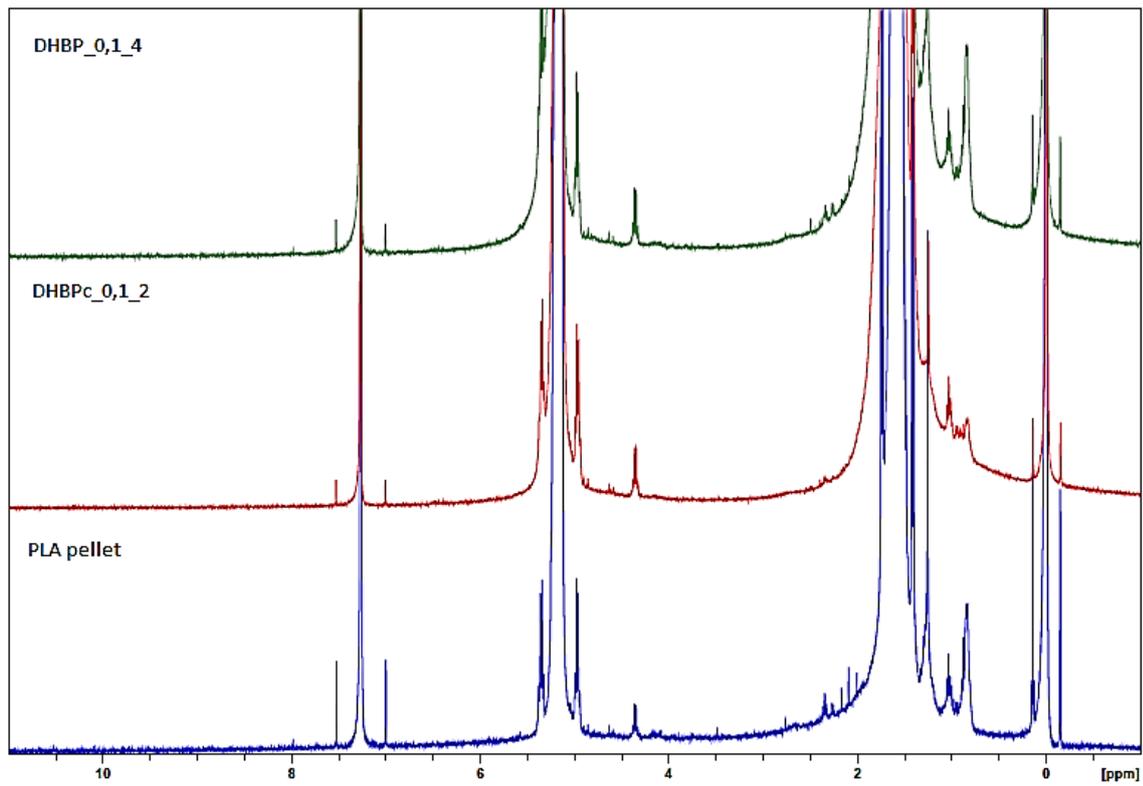
106. Tol, R. .; Groeninckx, G.; Vinckier, I.; Moldenaers, P.; Mewis, J. Phase morphology and stability of co-continuous (PPE/PS)/PA6 and PS/PA6 blends: effect of rheology and reactive compatibilization. *Polymer* **2004**, *45*, 2587–2601, doi:10.1016/j.polymer.2003.12.072.
107. Willemse, R. C.; De Boer, A. P.; Van Dam, J.; Gotsis, A. D. Co-continuous morphologies in polymer blends: the influence of the interfacial tension. *Polymer* **1999**, *40*, 827–834.

APÊNDICE A

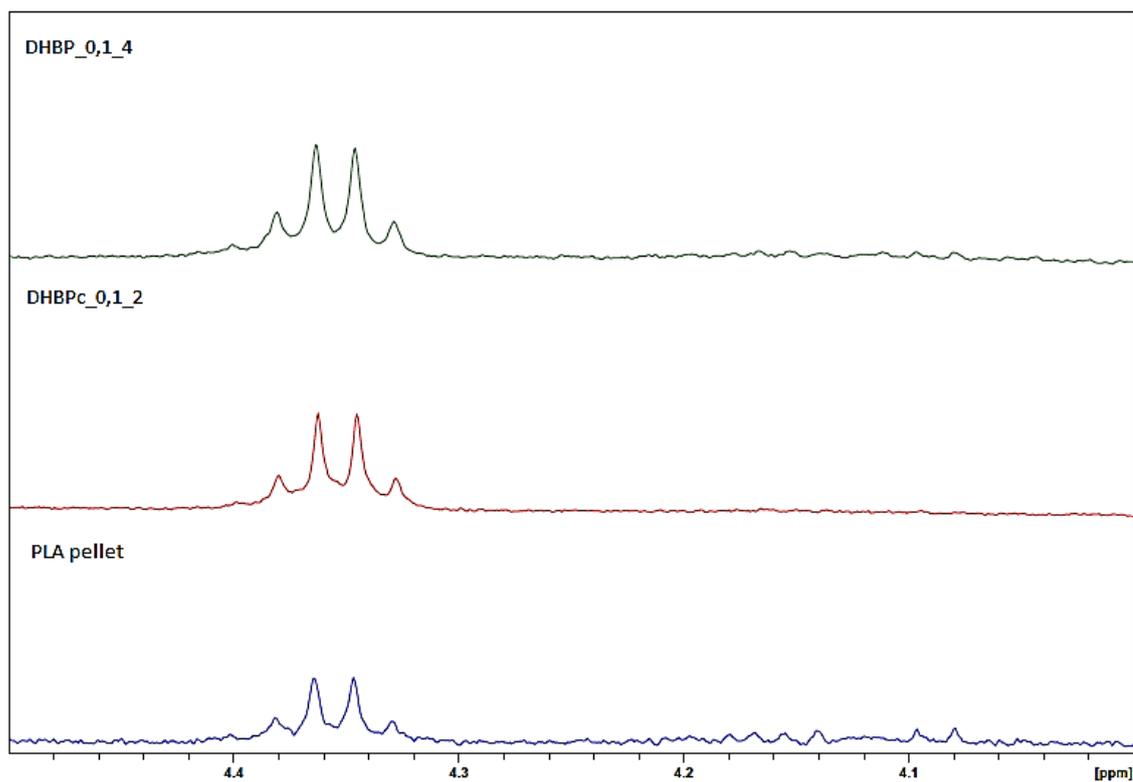
Espectros de ^1H RMN para as amostras de PLA modificadas com MA e DHBP (puro e disperso em carbonato de cálcio) não mostradas na seção de resultados e discussões.



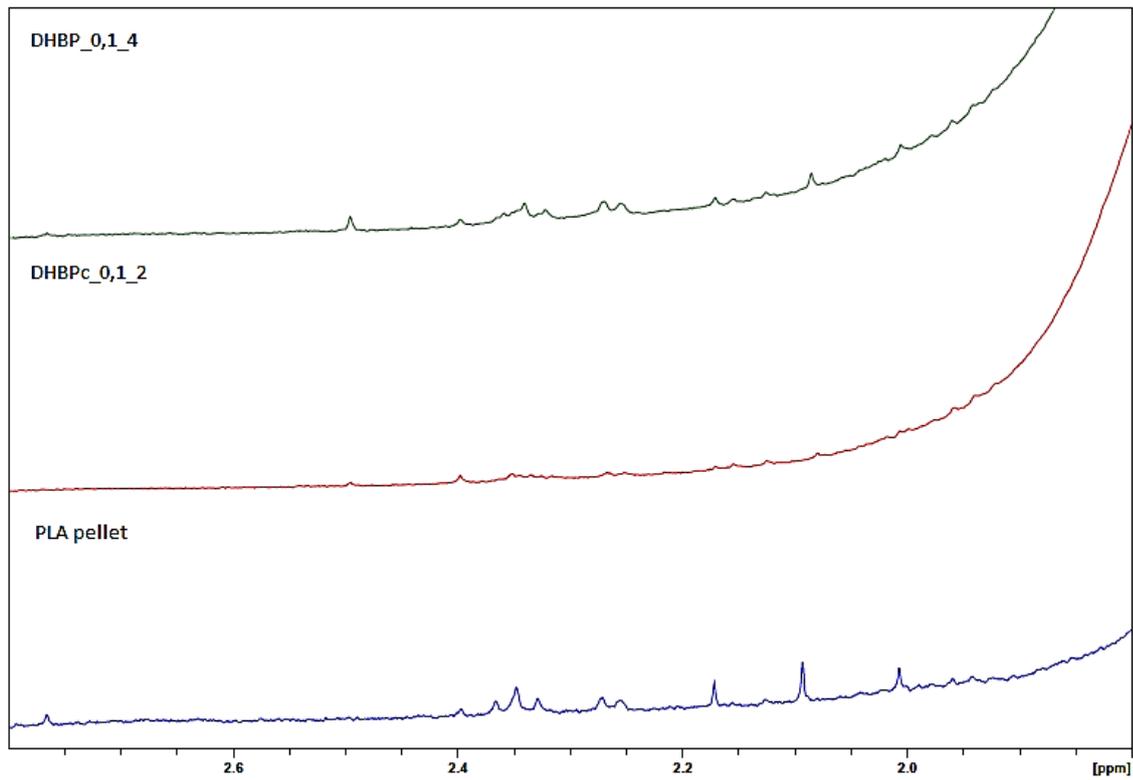
A. 1 - Espectros de ^1H RMN (com aumento de 256 vezes) do PLA pellet e dos PLA modificados com DHBPC (DHBP disperso em carbonato de cálcio) no maior nível de peróxido (1pcr).



A. 2 - Espectros de ^1H RMN (com aumento de 256 vezes) do PLA pellet e dos PLA modificados com DHBP puro e disperso em carbonato de cálcio no menor nível de peróxido (0,1pcr).



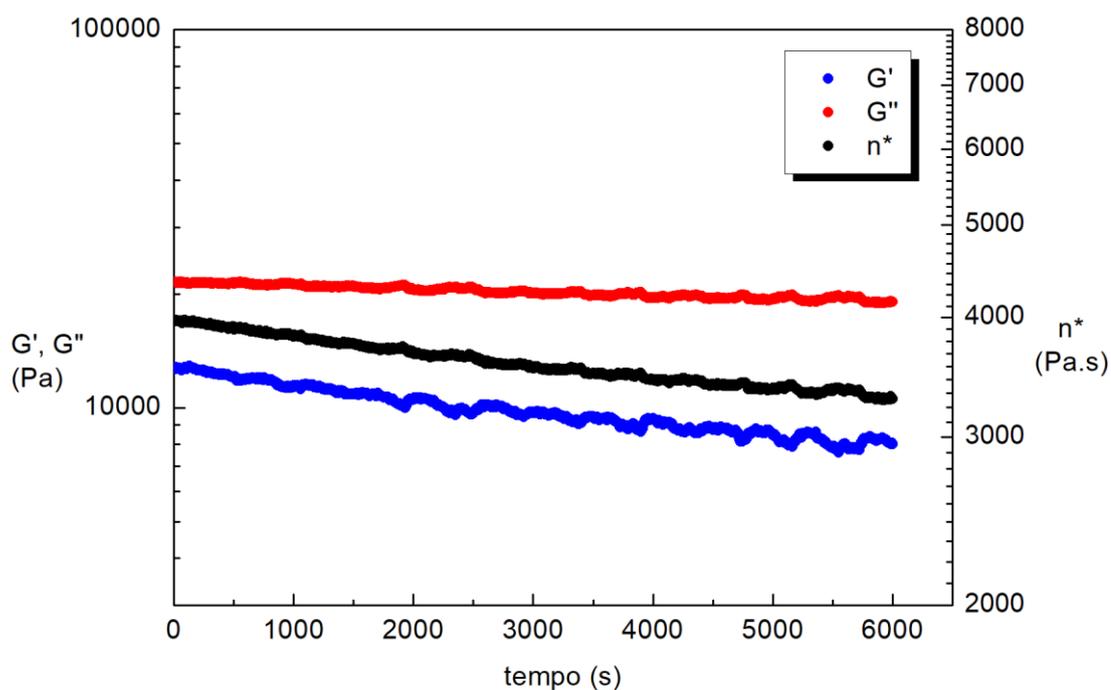
A. 3 - Espectros de ^1H RMN (com aumento de 256 vezes) do PLA pellet e dos PLA modificados com DHPB puro e disperso em carbonato de cálcio no menor nível de peróxido (0,1pcr) na região entre 4,0 e 4,5 ppm.



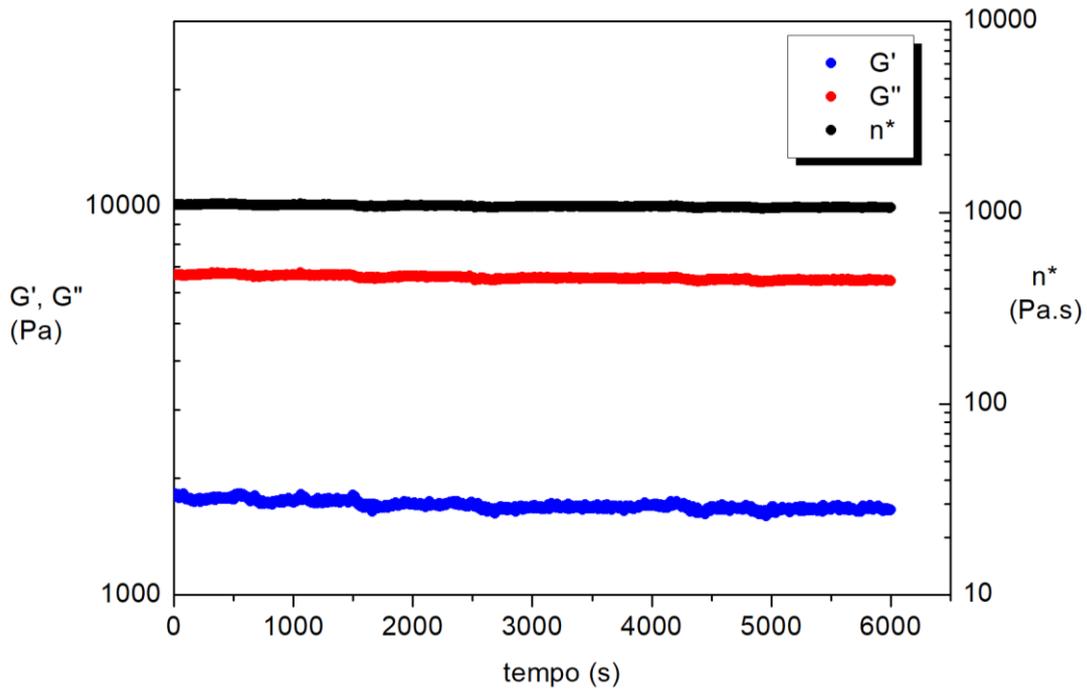
A. 4 - Espectros de ^1H RMN (com aumento de 256 vezes) do PLA pellet e dos PLA modificados com DHBP puro e disperso em carbonato de cálcio no menor nível de peróxido (0,1pcr) na região entre 1,8 e 2,8 ppm.

APÊNDICE B

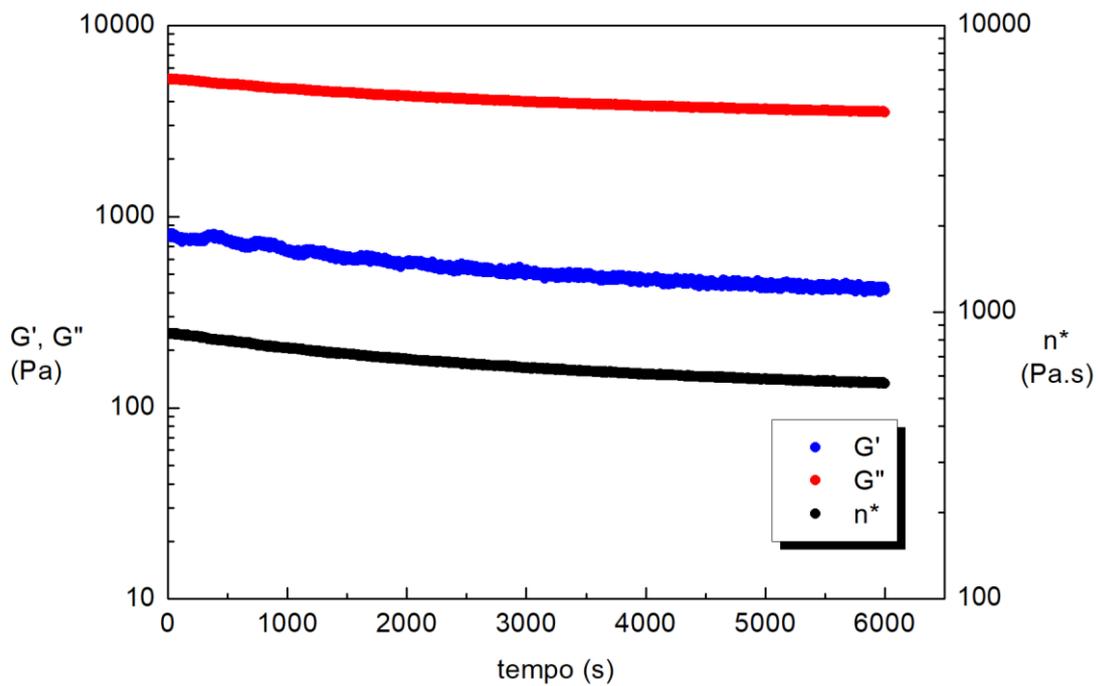
Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s dos polímeros precursores das blendas.



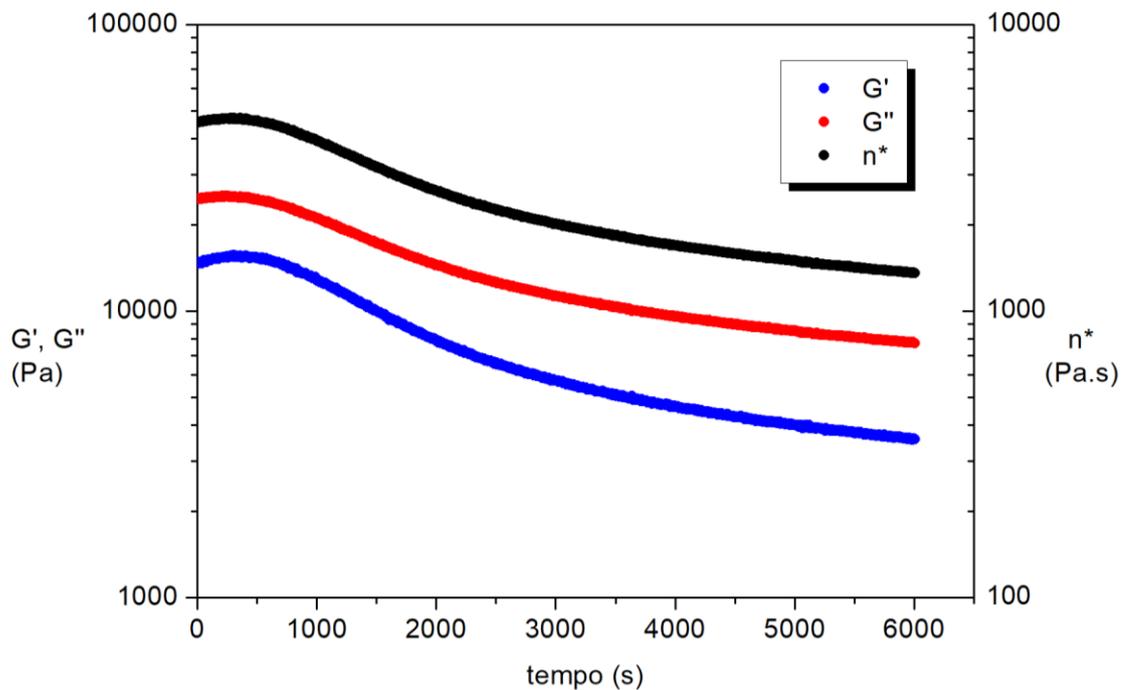
B. 1 - Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s do PLA pellet.



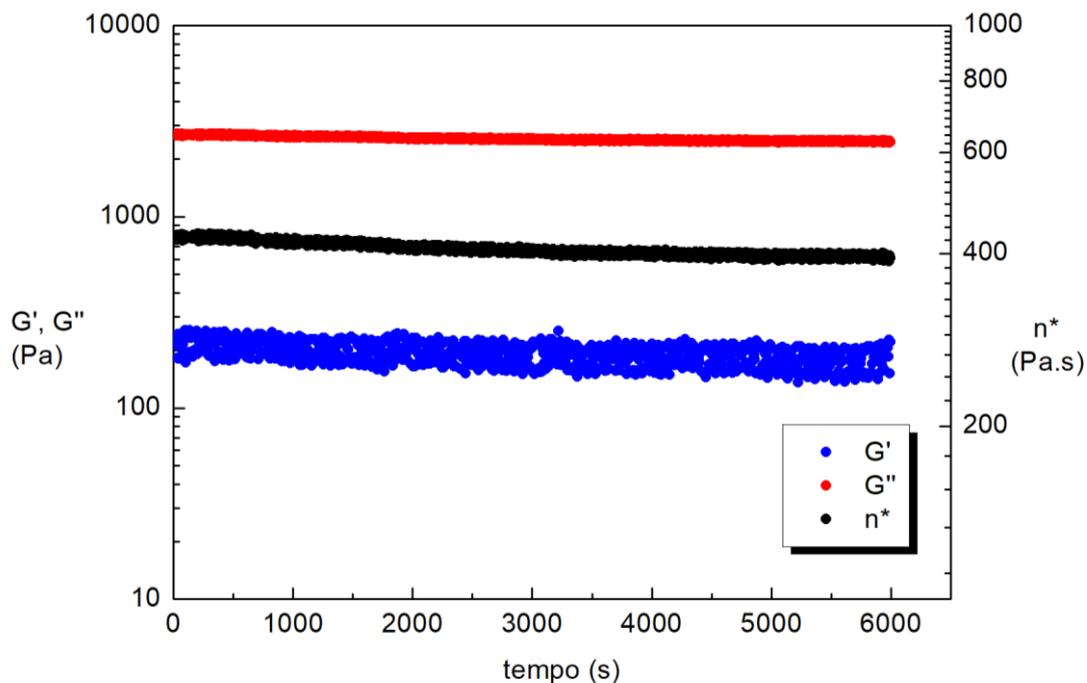
B. 2 - Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s do PBAT pellet.



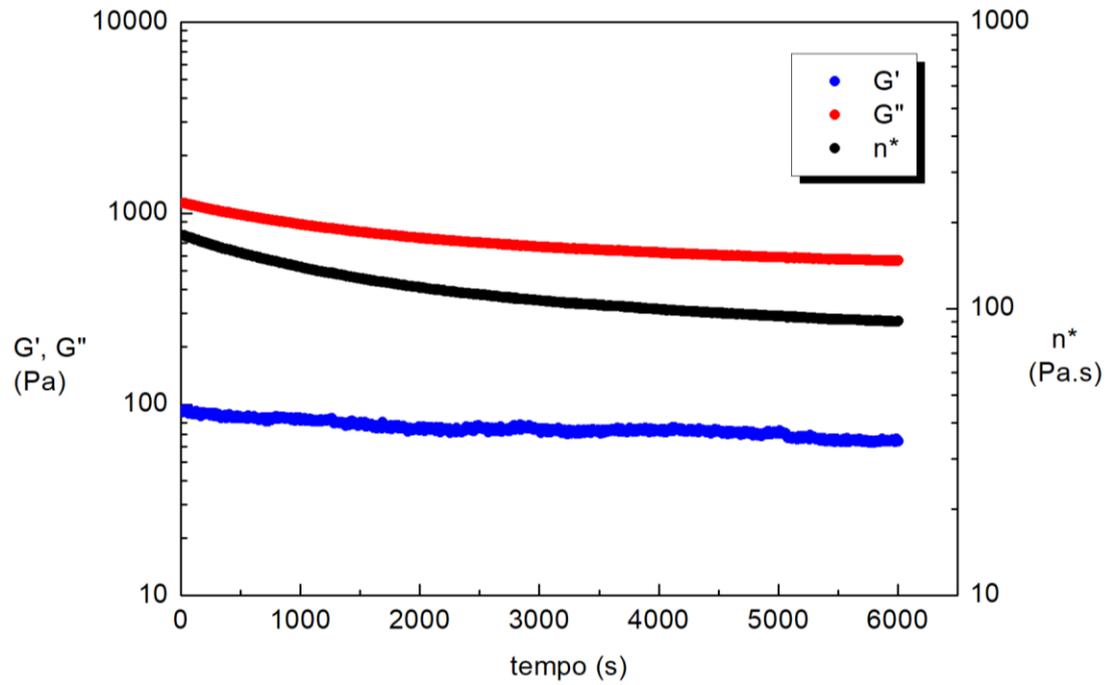
B. 3 - Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s do MA_0,55_4,11.



B. 4 - Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s do GMA_0,55_4,11.



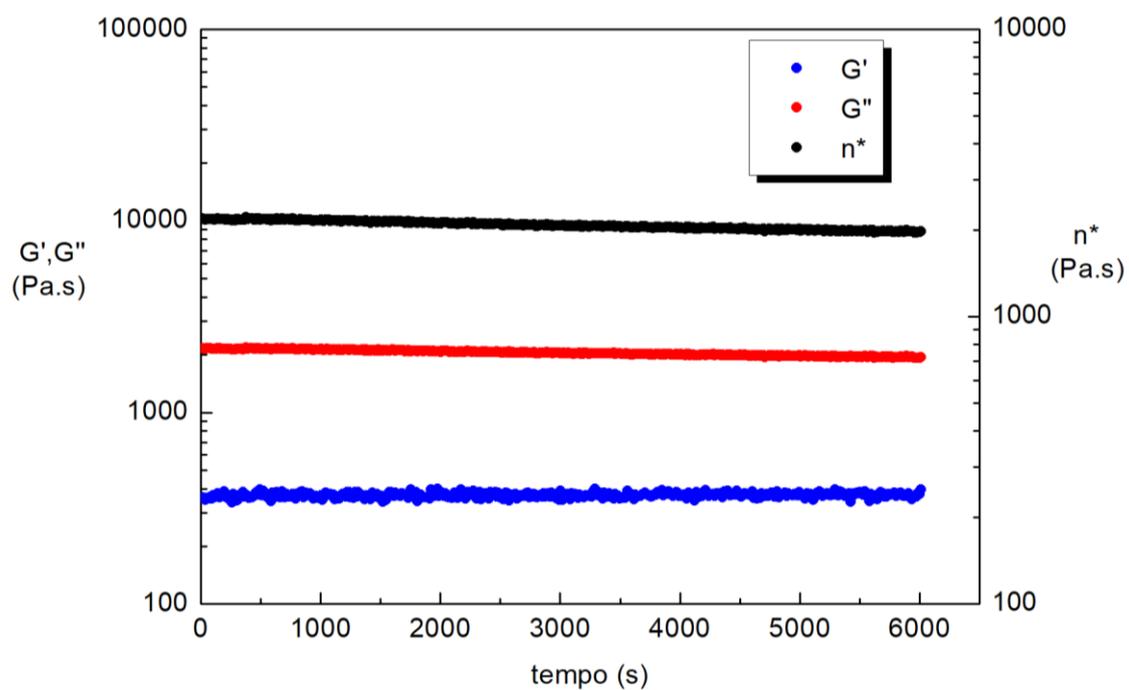
B. 5 - Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s do PLA degradado.



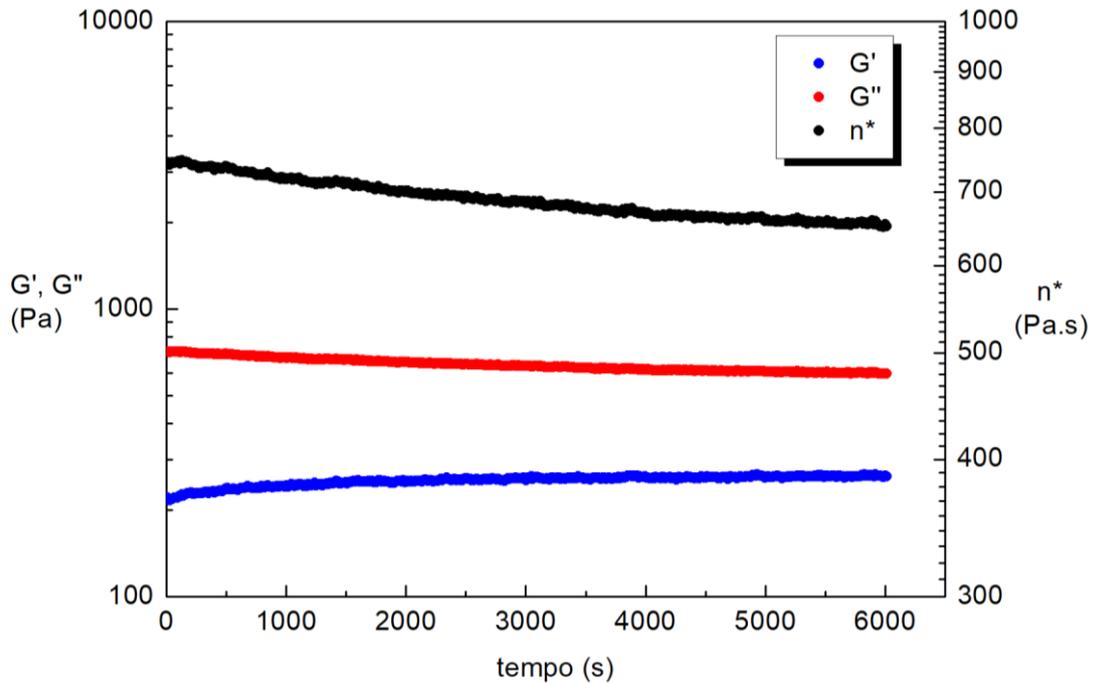
B. 6 - Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s do MA_1_2.

APÊNDICE C

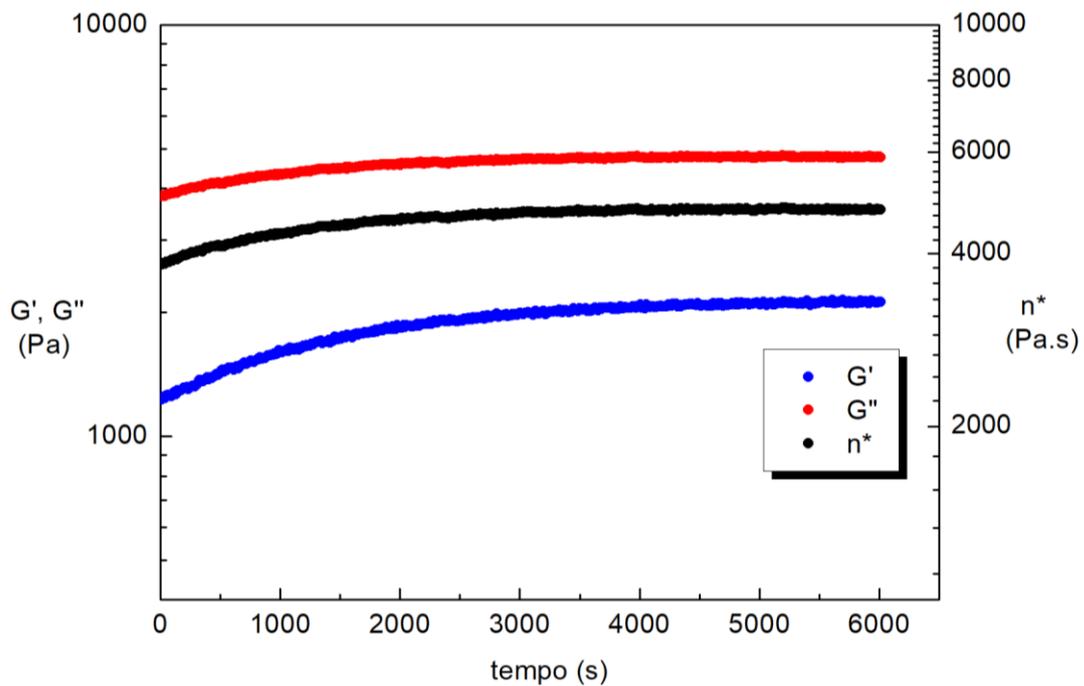
Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s de todas as blendas obtidas.



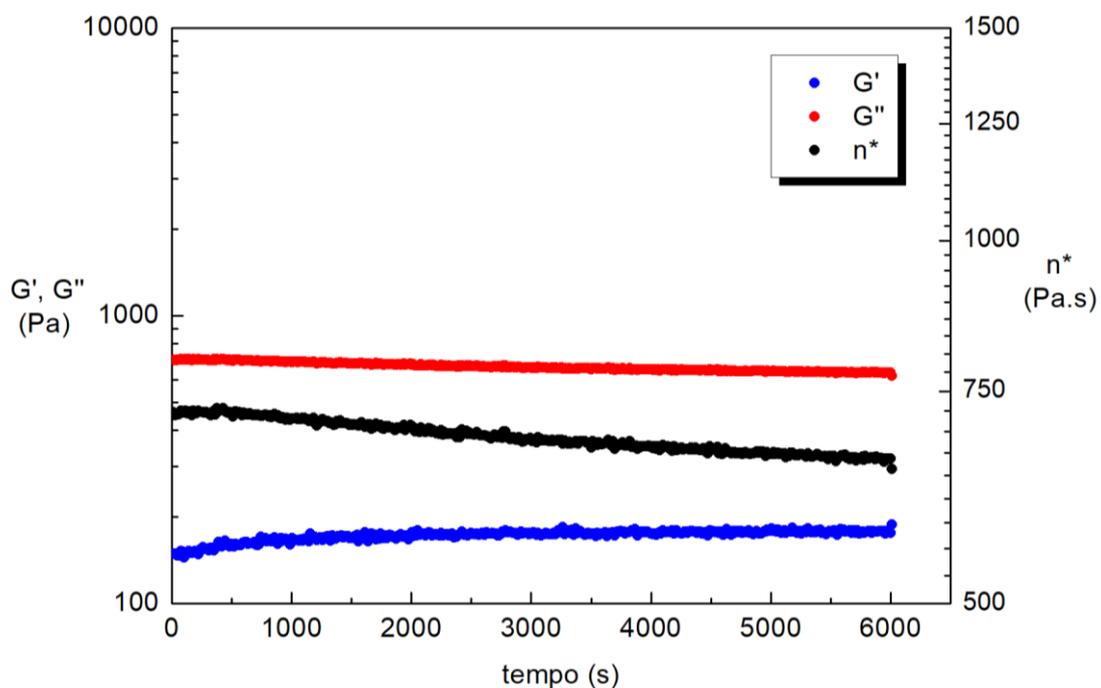
C. 1 - Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s da blenda PLA/PBAT.



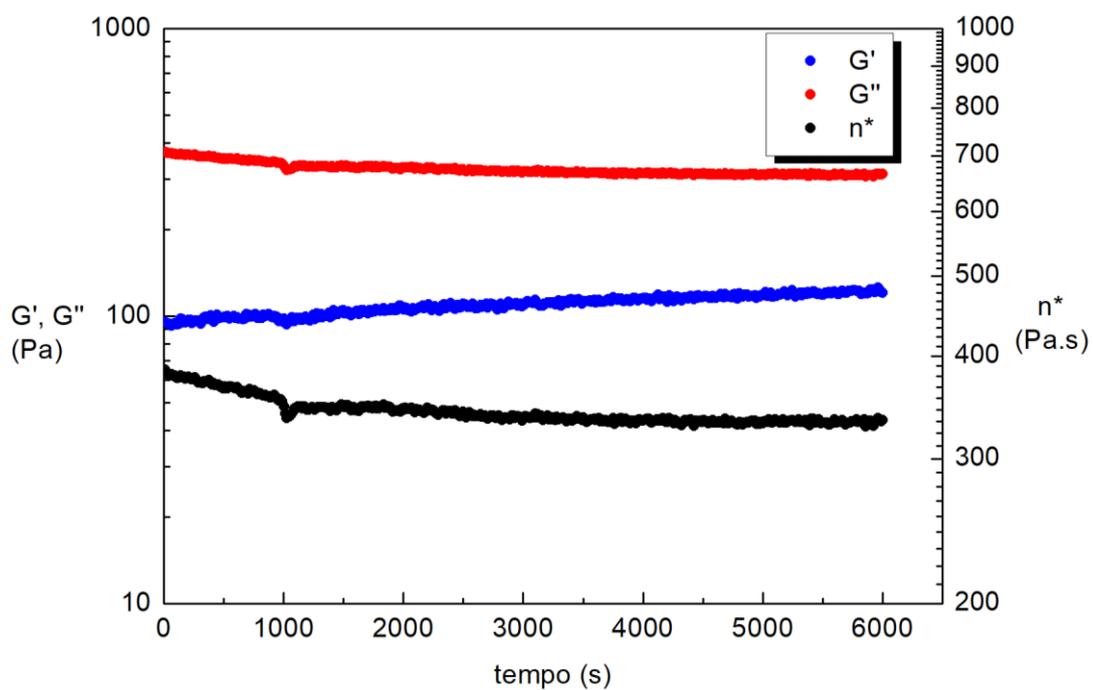
C. 2 - Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s da blenda MA_0,55_4,11/PBAT.



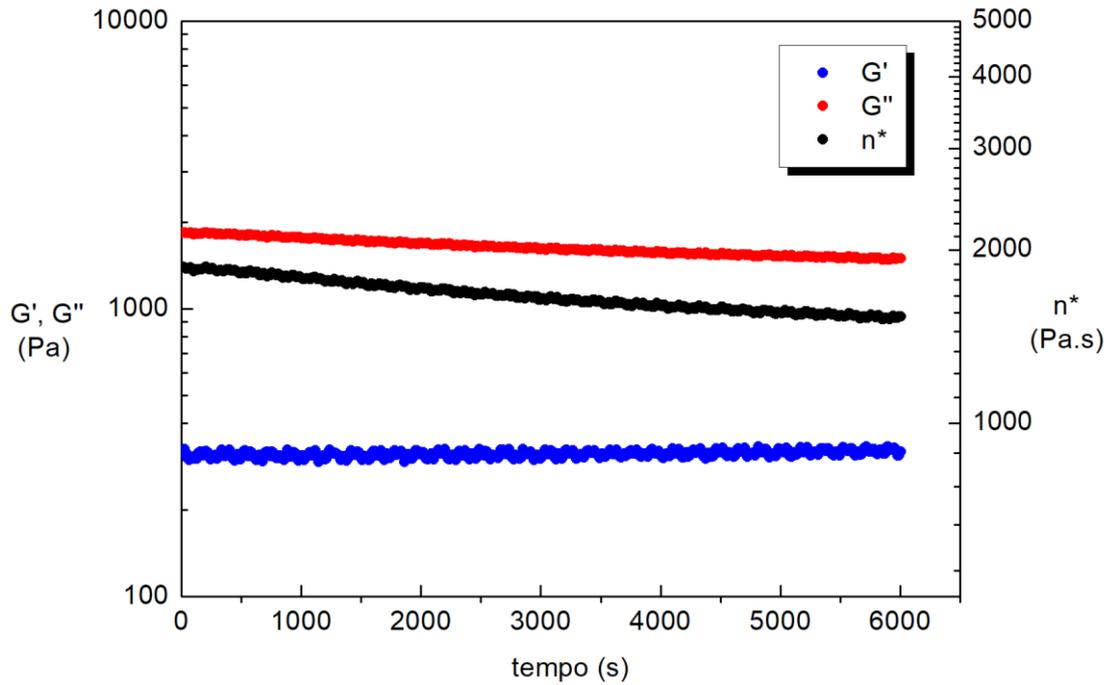
C. 3 - Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s da blenda GMA_0,55_4,11/PBAT.



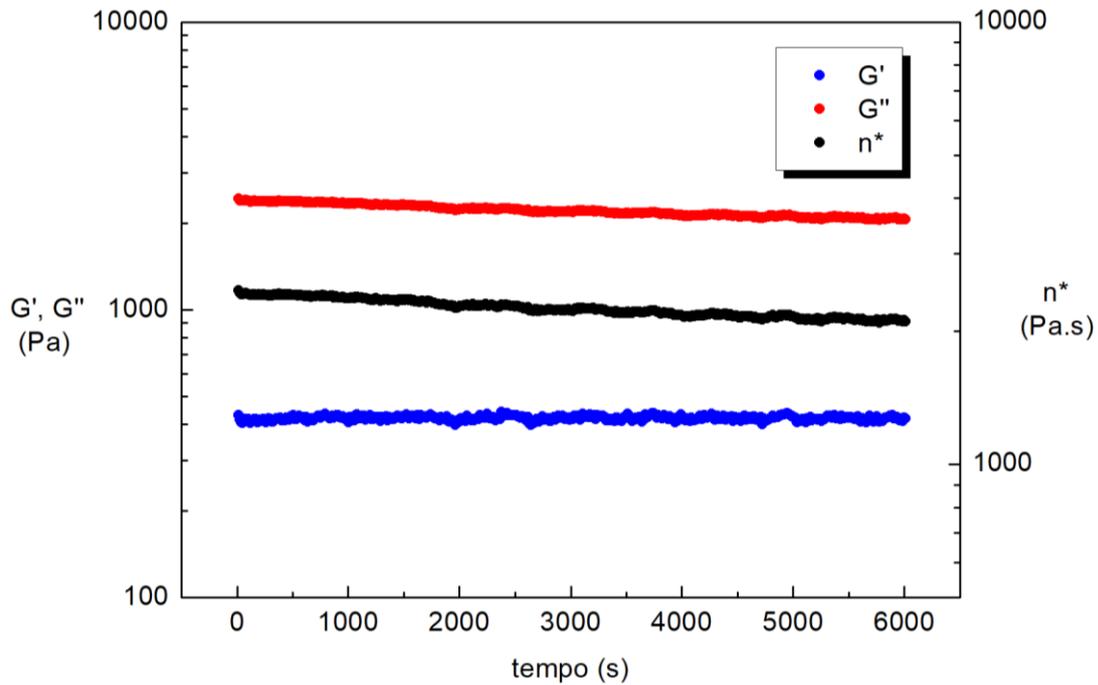
C. 4 - Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s da blenda PLA degradado/PBAT.



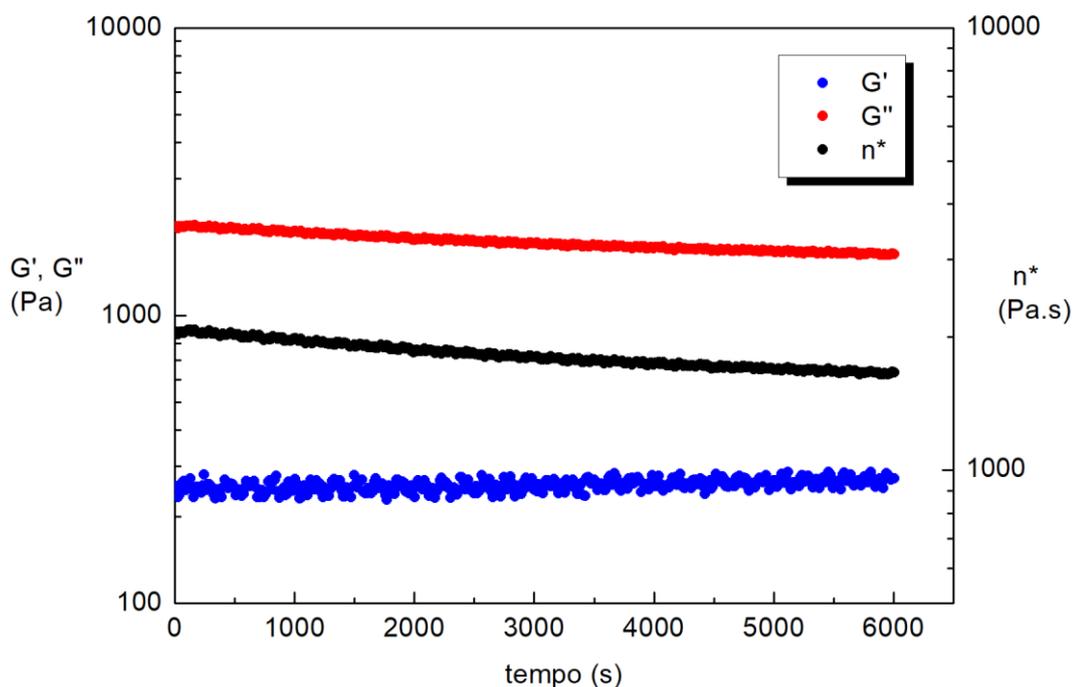
C. 5 - Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s da blenda MA_1_2/PBAT.



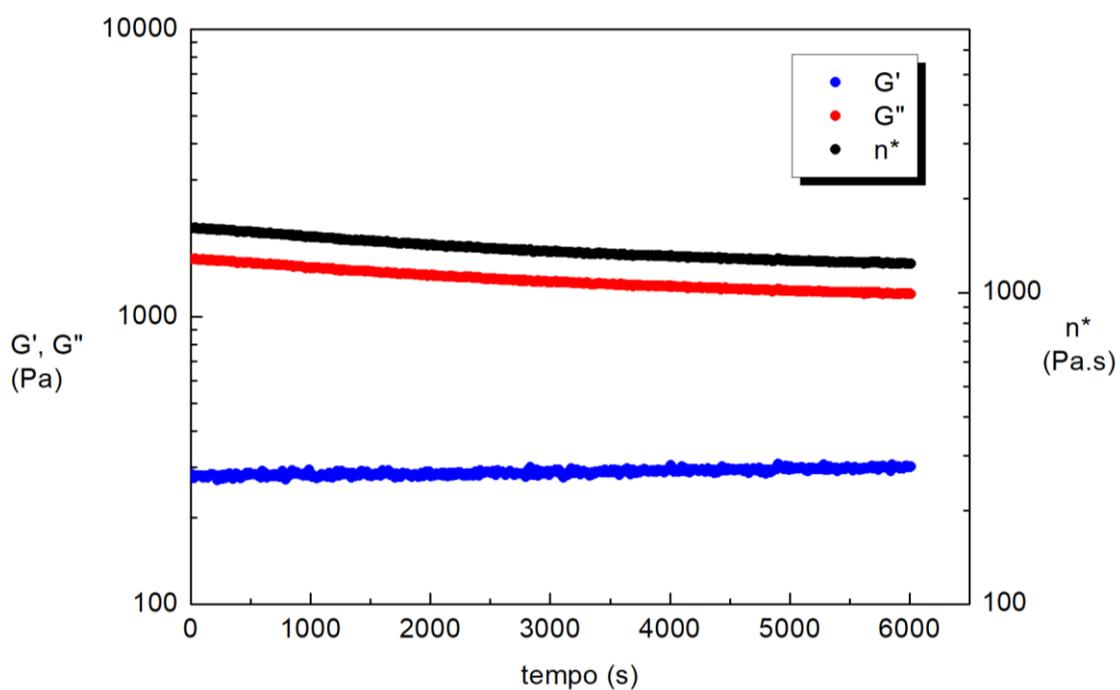
C. 6 - Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s da blenda PLA/MA_{0,55}_{4,11}/PBAT.



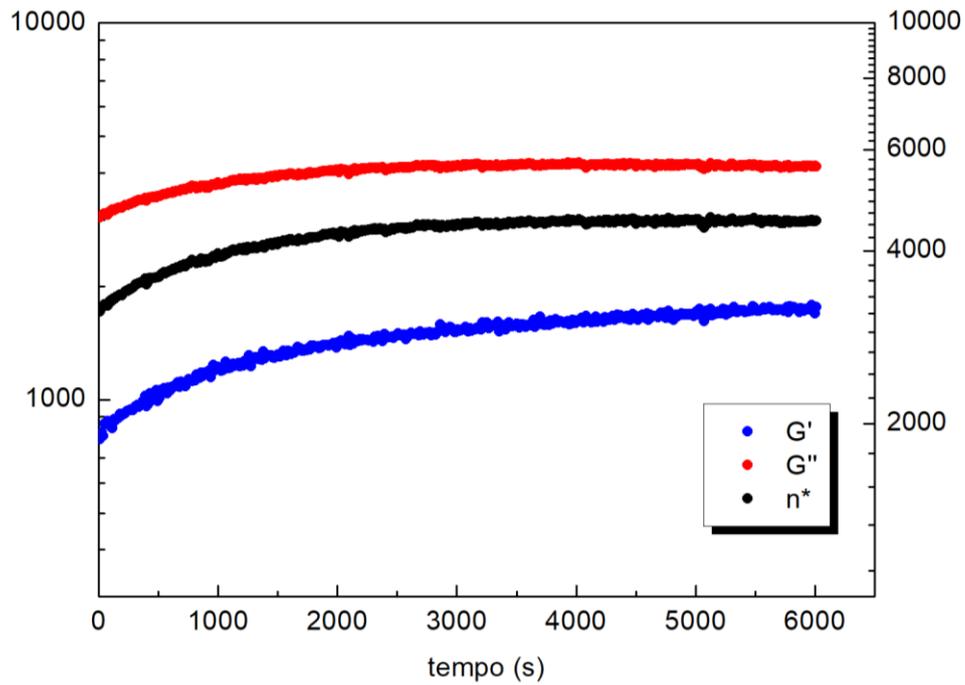
C. 7 - Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s da blenda PLA/GMA_{0,55}_{4,11}/PBAT.



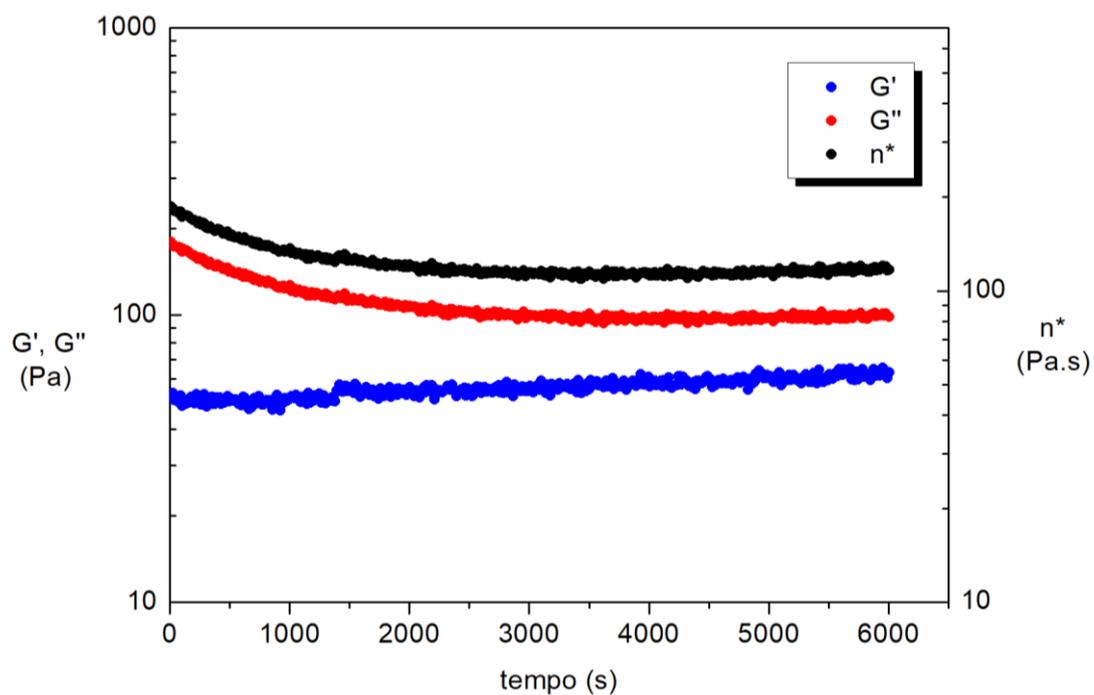
C. 8 - Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s da blenda PLA/PLA degradado/PBAT.



C. 9 - Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s da blenda PLA/MA_{1_2}/PBAT.



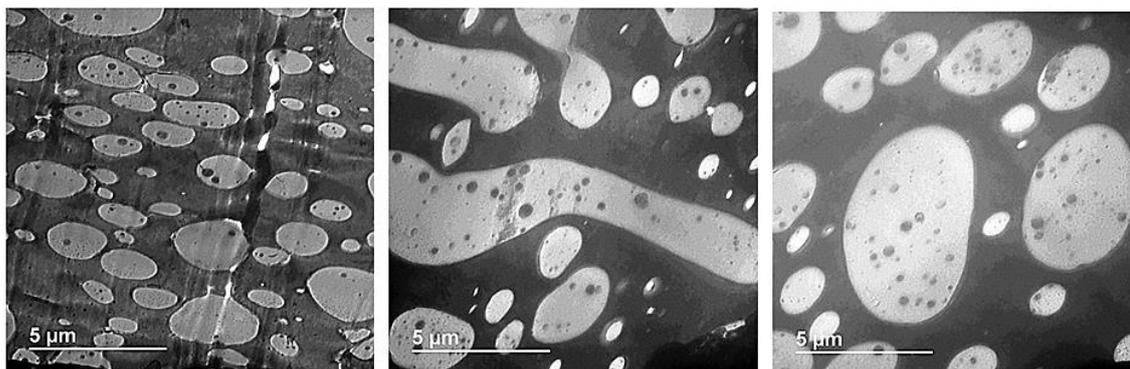
C. 10 - Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s da blenda PLA/PBAT/GMA/DHBPc (in situ GMA).



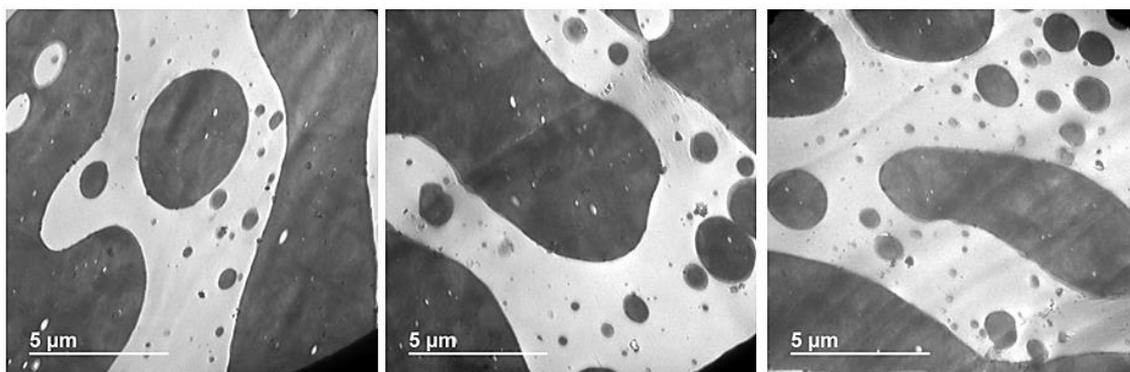
C. 11 - Ensaio de estabilidade de G' e G'' em função do tempo em frequência angular de oscilação de 6,283 rad/s da blenda PLA/PBAT/MA/DHBPc (in situ MA).

APÊNDICE D

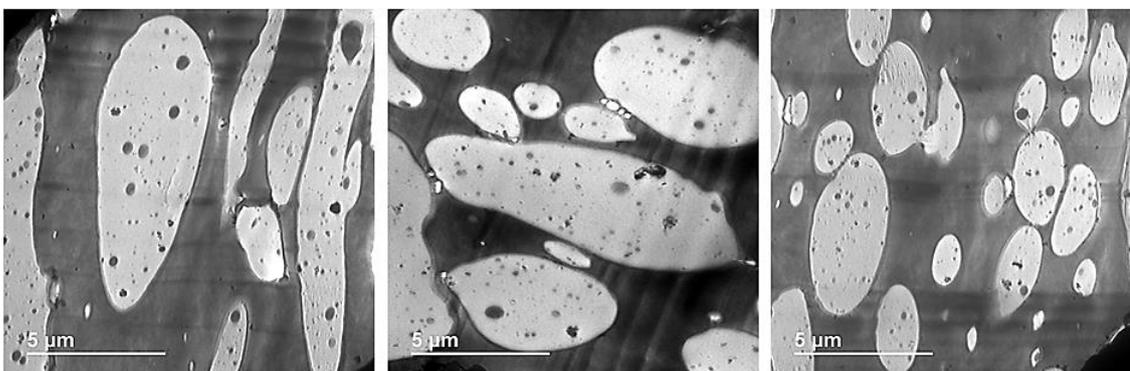
Micrografias de MET dos filmes das blendas de PLA/PBAT com mais regiões representativas das suas morfologias.



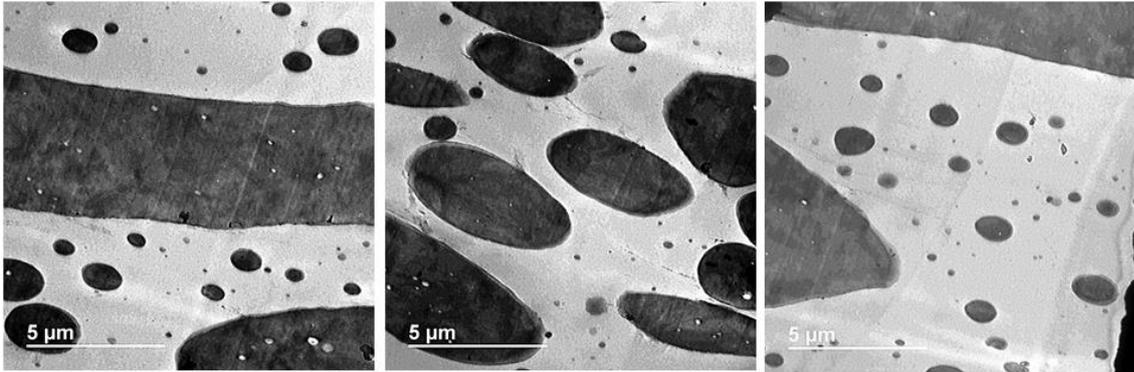
D.1 - Micrografia de MET para a blenda PLA/PBAT (blenda referência). Tingimento com RuO_4 da fase de PBAT.



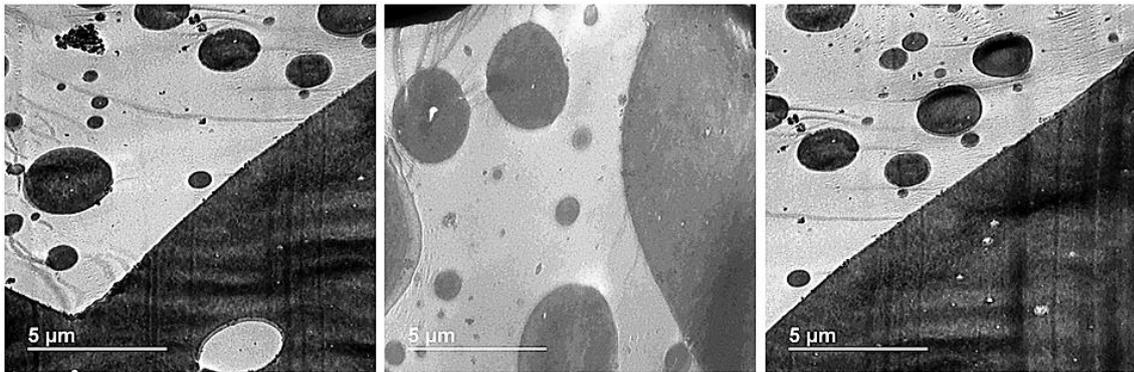
D.2 - Micrografia de MET para a blenda MA_0,55_4,11/PBAT. Tingimento com RuO_4 da fase de PBAT.



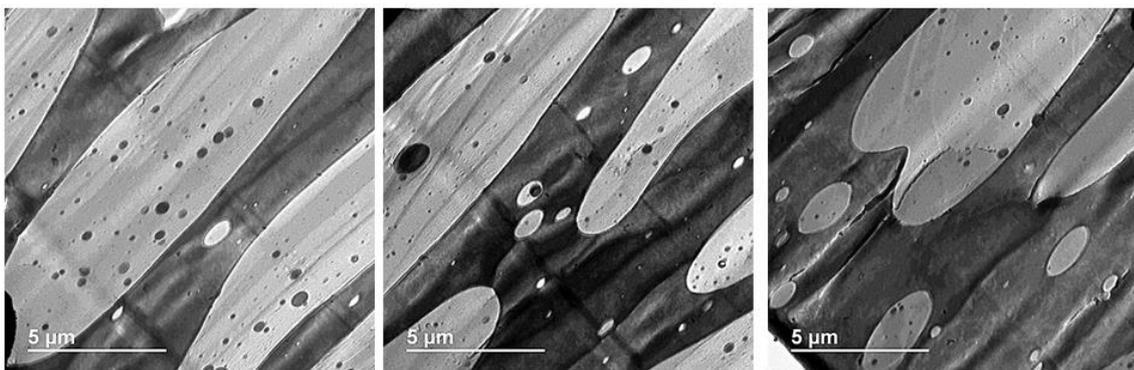
D.3 - Micrografia de MET para a blenda GMA_0,55_4,11/PBAT. Tingimento com RuO_4 da fase de PBAT



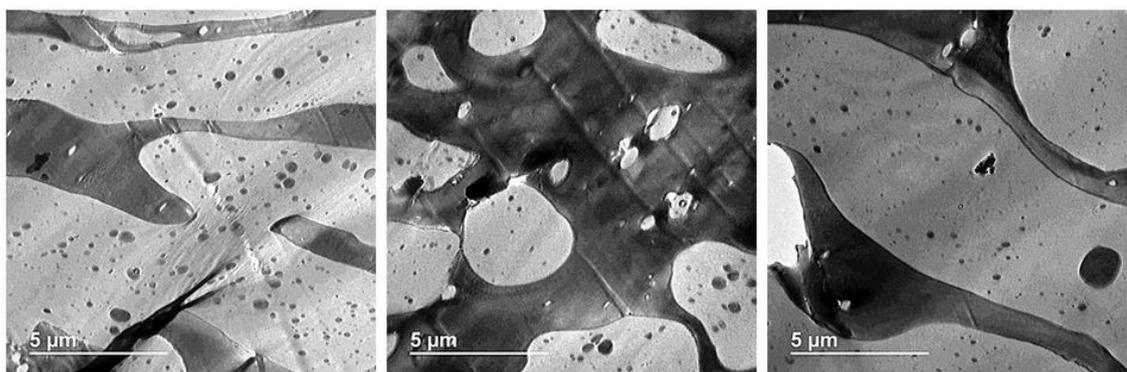
D.4 - Micrografia de MET para a blenda PLA degradado/PBAT. Tingimento com RuO_4 da fase de PBAT.



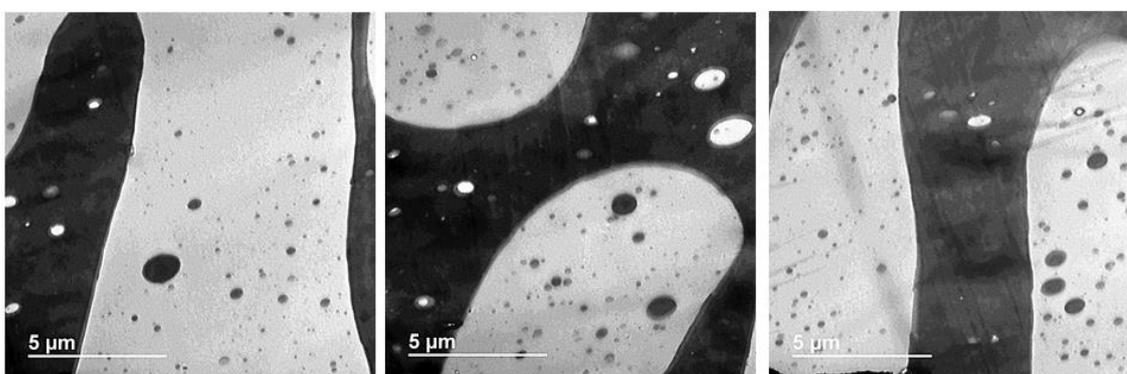
D.5 - Micrografia de MET para a blenda MA_1_2/PBAT. Tingimento com RuO_4 da fase de PBAT.



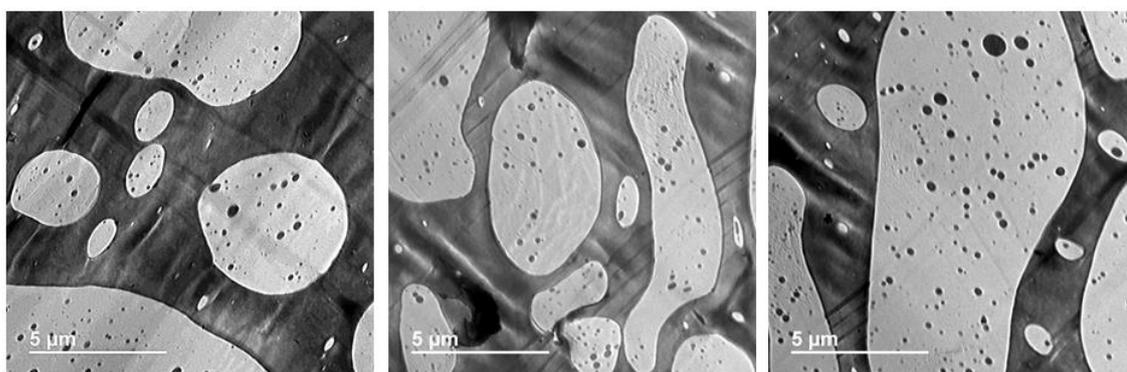
D.6 - Micrografia de MET para a blenda PLA/MA_0,55_4,11/PBAT. Tingimento com RuO_4 da fase de PBAT



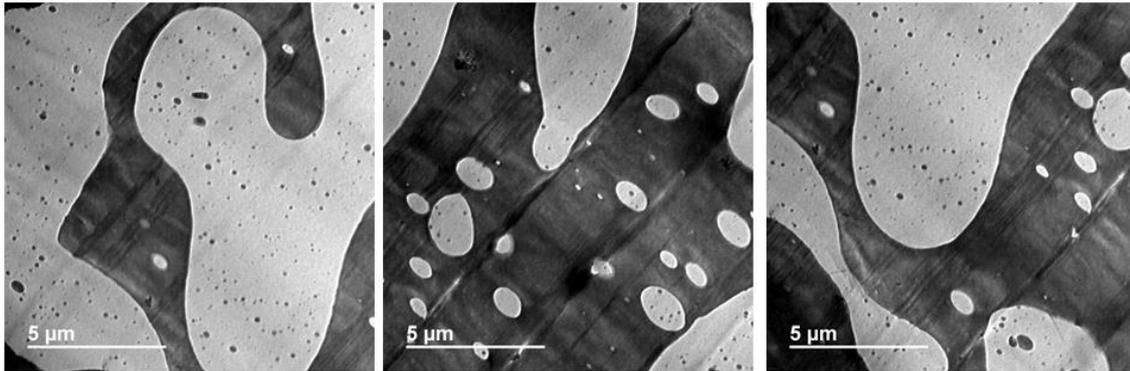
D.7 - Micrografia de MET para a blenda PLA/GMA_{0,55_4,11}/PBAT. Tingimento com RuO₄ da fase de PBAT.



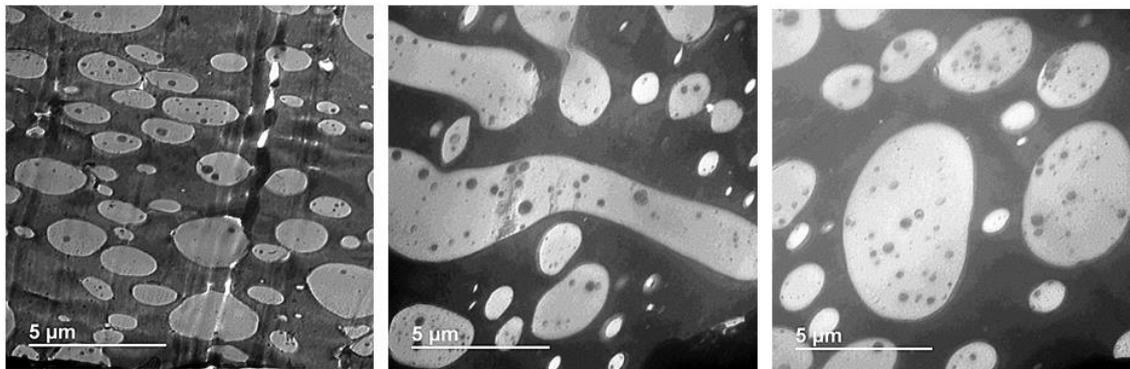
D.8 - Micrografia de MET para a blenda PLA/PLA degradado/PBAT. Tingimento com RuO₄ da fase de PBAT.



D.9 - Micrografia de MET para a blenda PLA/MA_{1_2}/PBAT. Tingimento com RuO₄ da fase de PBAT.



D.10 - Micrografia de MET para a blenda PLA/PBAT/GMA/DHBPc (*in situ* GMA). Tingimento com RuO_4 da fase de PBAT



D.11 - Micrografia de MET para a blenda PLA/PBAT/MA/DHBPc (*in situ* MA). Tingimento com RuO_4 da fase de PBAT.