

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

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE BLENDS TERNÁRIAS  
BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE POLI(ÁCIDO LÁTICO), POLI(ÁLCOOL  
VINÍLICO) E QUITOSANA

Rafael Grande

São Carlos

2010

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

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE BLENDS TERNÁRIAS  
BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE POLI(ÁCIDO LÁTICO), POLI(ÁLCOOL  
VINÍLICO) E QUITOSANA

Rafael Grande

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

Orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan

Co-orientador: Dr. Antonio José Felix de Carvalho

Agência Financiadora: CAPES, CNPq

São Carlos

2010

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

G751ed

Grande, Rafael.

Estudo e desenvolvimento de blendas ternárias biodegradáveis a partir de poli(ácido láctico), poli(álcool vinílico) e quitosana / Rafael Grande. -- São Carlos : UFSCar, 2010.  
70 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Polímeros. 2. Blendas poliméricas. 3. Processamento por fusão. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

*“O maior desafio para qualquer pensador é enunciar o problema de tal modo que possa permitir uma solução”*

*Bertrand Russel*

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RAFAEL GRANDE APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM: 08/04/2010

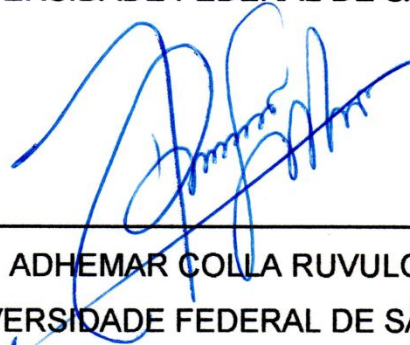
**BANCA EXAMINADORA :**



---

LUIZ ANTONIO PESSAN  
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



---

ADHEMAR COLLA RUVULO FILHO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



---

SUEL ERIC VIDOTTI  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a Deus,

Aos meus pais Oswaldo e Marinalda,

Aos meus irmãos Etoe e Fernanda,

A lvaldete pelo carinho, apoio e incentivo nos momentos difíceis.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Físico pela UNESP- Presidente Prudente (2007)

## AGRADECIMENTOS

Aos professores Drs; Luiz Antonio Pessan e Antonio José Felix de Carvalho pela paciência, orientação, incentivo, apoio na realização deste trabalho.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao departamento de Engenharia de materiais (DEMa), especialmente ao PPG-CEM, pela possibilidade de realizar este trabalho.

Ao departamento de Física e Ciência dos Materiais da Universidade de São Paulo – São Carlos (USP), pelo uso das instalações e equipamentos. Em especial agradeço a Debora Terezia Balogh por possibilitar essa interação entre as universidades, discussão e envolvimento neste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa.

Ao professor Carlos José Leopoldo Constantino por me iniciar na pesquisa científica e pela amizade durante a graduação que guardo com muito afeto.

Agradeço ao professor e amigo, Dr. Antonio Riul Júnior. Por ser meu exemplo de pesquisador. Agradeço por mais que me incentivar, sem sua confiança este trabalho não teria acontecido. Muito obrigado.

A todos meus colegas da pós-graduação do DEMa que tornaram tão prazerosa a minha difícil adaptação em uma nova área de atuação e instituição. Especialmente ao Fábio Passador, Juliano Marini e Márcia Favaro por sempre me incentivarem e me acompanharem durante este trabalho.

É com muito desvelo que agradeço a Ivaldete da Silva Dupim, pelo carinho, companheirismo, por sempre estar ao meu lado, me incentivando e sendo meu motivo e força para sempre seguir em frente em busca de novos desafios.

A todas as pessoas que contribuíram não só com este trabalho mas com o meu crescimento nesta nova e apaixonante área de pesquisa meu muito obrigado. Peço desculpas se esqueci-me de alguém.



## RESUMO

No presente trabalho, foi investigado o uso do poli(álcool) como agente compatibilizante entre a quitosana e o PLA e como diluente para a quitosana em uma abordagem que consiste na dispersão de uma blenda binária PVA/quitosana obtida em solução com o PLA por fusão. Portanto, foram investigadas misturas ternárias de PLA/PVA/quitosana Tanto o sistema PVA/quitosana quanto as blends de PLA/PVA/Quitosana aqui estudados foram plastificados com glicerol visando reduzir o ponto de fusão de PVA e quitosana. As blends ternárias foram processadas em um reômetro de torque Haake a 140°C com rotação de 80rpm. Medidas de FTIR, DSC, DMA foram realizadas para verificar o grau de mistura e caracterizar estes compostos. Foi observado que a presença da blenda PVA/Quitosana em PLA resulta em mudanças na cristalização sob aquecimento bem como a presença de dois vales de fusão que indicam a imiscibilidade deste sistema. A morfologia das blends foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, que evidenciou a compatibilidade do sistema quanto à fusão / dispersão para teores de PVA superiores a 80m/m na fase dispersa. Os resultados positivos deste método de processamento são inovadores e representa um grande avanço no estudo de blends poliméricas a partir de polímeros naturais processados por fusão. Entretanto, a grande perda nas propriedades mecânicas observadas nas blends ternárias bem como o escurecimento da fase dispersa durante a secagem, sugerem que a presença de resíduos de solventes são suficientes para promover a degradação da matriz durante o processamento.

## ABSTRACT

The present study examined the use of poly(vinyl alcohol) as a compatibilizing agent between chitosan and PLA and as a diluent for chitosan in an approach where a dispersion chitosan in PVA produced by solution blending these materials are added to PLA in an melting procedure. We investigate ternary mixtures of PLA / PVA / chitosan system both the PVA / chitosan and the blends of PLA / PVA / Chitosan studied here were plasticized with glycerol to reduce the melting point of PVA and chitosan. The ternary blends were processed in a Haake rheometer at 140 °C with rotation of 80rpm. Measurements of FTIR, DSC, DMA were performed to verify the degree of mixing and characterize these compounds. It was observed that the presence of the blend PVA / Chitosan PLA results in changes in the crystallization upon heating and the presence of two valleys fusion indicating immiscibility of the system. The morphology of the blends was evaluated by scanning electron microscopy. The positive results of this processing method is innovative and represents a major advance in the study of polymer blends from natural polymers processed by melt processing. However, the biggest loss in mechanical properties observed in the ternary blends as well as the darkening of the dispersed phase during drying, suggest that the presence of solvent waste are sufficient to promote matrix degradation during processing.

## PUBLICAÇÕES

- GRANDE, R.; PESSAN, L. A.; CARVALHO A. J. F. Estudo e Desenvolvimento de Blendas ternárias Biodegradáveis a partir de Poli(ácido láctico)/ Poli(álcool vinílico)/ Quitosana. In: Encontro da Sociedade Brasileira da SBPMat. Anais. Guarujá - SP Outubro, 2008

- GRANDE, R.; PESSAN, L. A.; CARVALHO A. J. F. Desenvolvimento de Blendas ternárias Biodegradáveis a partir de Poli(ácido láctico)/ Poli(álcool vinílico)/ Quitosana. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. Anais. Foz do Iguaçu - PR. Outubro, 2009

- GRANDE, R.; PESSAN, L. A.; CARVALHO A. J. F. Melt Blending processing of PLA/PVA/Chitosan. In: Workwork de Rede de Nanobiotecnologia em Filmes Finos. Anais. Atibaia – SP. Março, 2010

## ÍNDICE DE ASSUNTOS

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Considerações Gerais</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2. Justificativa</b> .....	<b>2</b>
<b>1.3. Objetivos</b> .....	<b>2</b>
<b>2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1. Materiais</b> .....	<b>3</b>
2.1.1. Quitina e Quitosana .....	3
2.1.2. Poli (ácido láctico).....	6
2.1.3. Poli(álcool vinílico) .....	7
2.1.4. Plastificantes e Glicerol.....	8
<b>2.2. Blendas de PLA/Quitosana</b> .....	<b>9</b>
<b>2.3. Blendas de PVA/Quitosana</b> .....	<b>11</b>
<b>2.4. Blendas Poliméricas</b> .....	<b>13</b>
<b>2.5. Tipos de Blendas Poliméricas</b> .....	<b>13</b>
2.5.1. Estado de mistura de blendas poliméricas .....	14
2.5.2. Microrreologia de blendas poliméricas .....	18
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>23</b>
<b>3.1. Blendas poliméricas de PLA/PVA/Quitosana</b> .....	<b>23</b>
<b>3.2. Preparação das blendas de PVA/Quitosana e PLA/PVA/Quitosana.</b> <b>23</b>	
3.2.1. Preparação das blendas de PVA/Quitosana .....	23
3.2.2. Preparação das blendas de PLA/PVA/Quitosana.....	24
3.2.3. Blendas de PLA/Quitosana .....	26
<b>3.3. Caracterização</b> .....	<b>26</b>
3.3.1. Reometria de Torque .....	26
3.3.2. Reometria capilar .....	27
3.3.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	27
3.3.4. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 27	27
3.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA).....	28
3.3.6. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA) .....	28
3.3.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	28
3.3.8. Extrusão.....	28

<b>4. RESULTADOS</b> .....	<b>29</b>
<b>4.1. Blendas Binárias PVA/Quitosana</b> .....	<b>29</b>
4.1.1. Análise termogravimétrica .....	29
4.1.2. Calorimetria exploratória diferencial.....	31
4.1.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier .....	33
4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	37
4.1.5. Reometria Capilar.....	38
<b>4.2. Blendas de PLA/PVA/Quitosana</b> .....	<b>42</b>
4.2.1. Reometria de Torque .....	42
4.2.2. Análise Termogravimétrica .....	44
4.2.3. Calorimetria exploratória diferencial.....	45
4.2.4. Análise térmica dinâmico-mecânica.....	47
4.2.5. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier .....	49
4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	52
<b>4.3. Sistema PLA/Quitosana</b> .....	<b>54</b>
4.3.1. Reometria de Torque .....	54
4.3.2. Calorimetria exploratória diferencial.....	55
4.3.3. Análise térmica dinâmico-mecânica.....	56
4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	58
<b>4.4. Extrusão / Injeção das blendas ternárias de PLA/PVA/Quitosana</b> ...60	
<b>4.5. Secagem do sistema PVA/Quitosana</b> .....	<b>61</b>
4.5.1. Secagem do sistema a 80°C por 3 horas.....	61
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>64</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>66</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>68</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Nomenclatura e composição das blendas binárias PVA/Quitosa. .....	24
Tabela 3.2: Nomenclatura e composição das blendas ternárias de PLA/PVA/Quitosa. ....	26
Tabela 3.3: Nomenclatura e composição das blendas e PLA/ Quitosa. ....	26
Tabela 4.1: Transições térmicas e umidade caracterizados para os materiais puros e para as blendas PVA/Quitosa. ....	33
Tabela 4.2: Valores de índice de pseudoplasticidade para o PLA e blendas de PLA/Quitosa. ....	40
Tabela 4.3 : Transições térmicas e voláteis caracterizados para os materiais puros e para as blendas ternárias .....	49
Tabela 4.4: Transições térmicas e voláteis caracterizados para os materiais puros, blendas Ternárias e compostos PLA/Quitosa .....	58
Tabela 4.5: Valores de umidade e degradação térmica observados para as blendas binárias pelos diferentes métodos de secagem. ....	62

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estruturas químicas da celulose e quitina. ....	3
Figura 2.2 Representação da estrutura primária quitosana onde x representa o grau de acetilação.....	4
Figura 2.3 Representação esquemática da quitosana como polieletrólito .....	4
Figura 2.4 Estrutura química do monômero, ácido láctico e do PLA. ....	6
Figura 2.5 Hidrolisação do poli(acetato de vinila) e representação da estrutura química do PVA. ....	7
Figura 2.6 Representação da estrutura química do Glicerol.....	9
Figura 2.7: Micrografia da Blenda Quitosana/PLA – 70-30 m/m observada via MEV A) superfície 100x e B) secção transversal 600x . Extraído de Sébastien e colaroradores [3]. ....	10
Figura 2.8: Morfologia de uma blenda constituída por um polímero A (linha contínua) e um polímero B (linha tracejada), (a) miscíveis, (b) imiscíveis e (c) parcialmente miscíveis. Figura recriada com referencia em [22]. ....	15
Figura 2.9: Diagrama de equilíbrio de fases: (a) UCST, (b) LCST e (c) dependência da energia livre de mistura de acordo com a composição e temperaturas acima e abaixo do valor crítico.[23] .....	17
Figura 2.10: Representação da deformação de gotas segundo a teoria de Taylor (a) em fluxo cisalhante e (b) Plano de fluxo hiperbólico. Figura recriada com referencia em [23]. ....	19
Figura 2.11: Instabilidade senoidal da fibrila segundo a teoria de Rayleigh[24]. ....	20
Figura 3.1: Diagrama da metodologia para a obtenção das blendas de PLA/PVA/Quitosana.....	25
Figura 4.1: Curvas térmicas obtidas por TGA para os materiais puros. ....	30
Figura 4.2: Curvas térmicas obtidas por TGA para o sistema PVA/Quitosana contendo o percentual de 10m/m (blenda 1); 25m/m (blenda 2) e 50m/m de quitosana (blenda 3). ....	31
Figura 4.3: Curvas da segunda varredura de DSC para o PVA e Quitosana e para blendas de PVA/Quitosana .....	32

Figura 4.4: Espectro de infravermelho para os materiais puros e blendas de PVA/Quitosana.....	34
Figura 4.5: Espectro de FTIR ampliado para os materiais puros e blendas de PVA/Quitosana.....	35
Figura 4.6: Espectros de FTIR para os géis de PVA/Quitosana. ....	37
Figura 4.7: Micrografia das superfícies de fratura frágil (fraturadas em N <sub>2</sub> líquido) observadas por MEV para as blendas, a) Binária 1 b) Binária 2 c) Binária 3.....	38
Figura 4.8: Gráficos de Tensão versus taxa de cisalhamento para as 3 composições da fase dispersa e da matriz polimérica de PLA. ....	39
Figura 4.9: Gráficos de viscosidade versus taxa de cisalhamento para as composições da fase dispersa e da matriz polimérica de PLA. ....	40
Figura 4.10: Razão de Viscosidades entre as diferentes composições da fase dispersa e o PLA em função da Taxa de cisalhamento. ....	41
Figura 4.11: Variação de torque e temperatura do fundido em função do tempo de mistura em reômetro de torque à 140°C e 80rpm para o PLA e composições ternárias. ....	43
Figura 4.12: Curvas de TGAs e DTG para as blendas de PLA/PVA/Quitosana. ....	44
Figura 4.13: Curvas da segunda varredura de DSC para os materiais puros e para as Blendas ternárias de PLA/PVA/Quitosana.....	45
Figura 4.14: Curvas de tangente de $\delta$ para PLA, PVA, Quitosana e para as blendas ternárias obtidas por fusão.....	47
Figura 4.15: Gráficos de E' em função da temperatura obtida via DMA para os materiais puros e as blendas ternárias obtidas por fusão.....	49
Figura 4.16: Espectro de FTIR ampliado para os materiais puros e compostos ternários. ....	52
Figura 4.17: Micrografias de MEV para as blendas ternárias 1, 2 e 3.....	53
Figura 4.18: Curvas de reometria de torque para as misturas de PLA/Quitosana nas proporções de 2,3m/m; 5,7m/m e 11,4m/m de quitosana .....	55
Figura 4.19: Curva de DSC para PLA e misturas de PLA/Quitosana.....	56



Figura 4.20: Curvas de $E'$ obtidas por DMA para PVA, PLA, blendas ternárias e mistura PLA/quitosana.....	57
Figura 4.21: Curvas de tangente de $\delta$ obtidas por DMA para, PLA, blendas ternárias e mistura PLA/quitosana .....	57
Figura 4.22: Micrografias obtidas via MEV para a) 2,3%Qui-PLA, b) 5,7%Qui-PLA e c) 11,7 %Qui-PLA.....	60
Figura 4.23: Curvas de TGA para as blendas ternárias secas pelos diferentes processos. ....	61
Figura 4.24: Curvas de DSC para as blendas binárias obtidas a partir da mistura do sistema PVA/Quitosana seco a 50°C por 24h e a 80°C por 3 horas. ....	62
Figura 4.25: Curvas de DMA para as blendas binárias obtidas a partir da mistura do sistema PVA/Quitosana seco a 50°C por 24h e a 80°C por 3 horas .....	63

**SÍMBOLOS E ABREVIACÕES**

PVA – Poli(álcool vinílico)

PLA – Poli(ácido láctico)

$\overline{GA}$  – Grau de acetilação média

$\overline{M_w}$  – Massa molar ponderal média (g/mol)

$\eta_d$  – Viscosidade da fase dispersa (Pa.s)

$\eta_m$  – Viscosidade da matriz (Pa.s)

$\lambda$  – Razão de Viscosidades

$\dot{\gamma}$  – Taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ )

$\nu$  – Tensão interfacial

$d_{eq}$  – Diâmetro de equilíbrio da gota

D – Deformabilidade

$\alpha$  – ângulo de orientação da gota

$P_r$  – Probabilidade de colisão entre as partículas

$\bar{R}$  - raio médio da fibrila

$\phi_d$  – fração volumétrica da fase dispersa

L – Comprimento do esferóide

B – Largura do esferóide

n – índice de pseudoplasticidade

$\phi_1$  – fração volumétrica do componente 1

$R_0$  – raio inicial da instabilidade senoidal da fibrila

$T_g^{1/2}$  – Temperatura de transição vítrea média (°C)

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea (°C)

$T_m$  – Temperatura de fusão (°C)

$\Delta H_m$  – variação molar de entalpia de mistura (cal/mol)

$\Delta G_m$  – variação molar de energia livre de mistura (cal/mol)

$\Delta S_m$  – variação molar de entropia de mistura (cal/mol)

UCST – Temperatura crítica máxima de solução

LCST – Temperatura crítica mínima de solução

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

TGA – Análise Termogravimétrica

DMA – Análise térmica dinâmico-mecânica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier



## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1. Considerações Gerais**

O impacto ambiental causado pelos resíduos plásticos vem aumentando continuamente e se tornando um grande problema a ser resolvido. A reciclagem, embora seja uma opção efetiva e necessária, depende de grandes investimentos e de um programa de seleção o qual muitas vezes não atinge a totalidade dos materiais passíveis de reaproveitamento. Por este motivo, o desenvolvimento de novos materiais como biopolímeros funcionais tem atraído grande atenção pelas novas possibilidades de aplicações desses materiais em diversos setores, como embalagens, médicas entre outras. Neste contexto, a quitosana torna-se uma ótima opção para a produção de artigos biodegradáveis. A quitosana é um material de origem natural e é obtida da quitina, principal constituinte do exoesqueleto de insetos e crustáceos. Sendo assim, ela é totalmente biodegradável além de apresentar características antimicrobianas e biocompatíveis [1, 2]. Embora a Quitosana venha sendo largamente estudada, limitações em seu processamento tornam sua aplicação no estado puro improvável. Uma possibilidade para o processamento deste material é empregá-la como material funcional em uma blenda polimérica, conferindo a essa, características biocidas e fungicidas sem interferir na biodegradabilidade do material.

O poli(ácido láctico), é um polímero sintético biodegradável cujo monômero é obtido de fontes renováveis e apresenta propriedades físicas interessantes podendo substituir diversos polímeros sintéticos como o poliestireno. O desenvolvimento de blendas utilizando esses materiais pode unir as propriedades físicas do PLA com as características especiais da quitosana. Todavia, a quitosana e o PLA são incompatíveis tanto por fusão quanto por solução [3, 4]. Além disso, a quitosana apresenta uma temperatura de fusão muito elevada, ocorrendo a em geral a sua decomposição antes que essa seja atingida. Esta característica está relacionada às fortes ligações de hidrogênio intermoleculares da quitosana, o que torna inviável o seu processamento por métodos convencionais, onde o material é processado no estado fundido. Portanto, a produção de blendas envolvendo a quitosana e o

PLA envolve dois desafios, o desenvolvimento de novos métodos de processamento e a compatibilização destes materiais. O presente trabalho propõe o uso do poli(vinil álcool) (PVA) como agente de compatibilização entre a quitosana e PLA . O PVA forma blendas compatíveis com a quitosana quando processado por solução [5, 6]. Nesse sentido, a proposta inovadora do trabalho, é processar por fusão uma blenda compatível ou miscível de quitosana/PVA e então dispersar esse sistema, agora termoplástico, por fusão em PLA.

## **1.2. Justificativa**

Blendas de quitosana constituem um tema de grande interesse acadêmico e tecnológico em face das propriedades deste polímero natural. Uma das opções mais atrativas para compor essas blendas é o poli(ácido láctico) devido a facilidade de processamento e suas propriedades físicas. Contudo a grande diferença de polaridade entre esses polímeros resulta em blendas incompatíveis. De um modo geral blendas envolvendo polímeros polares, que podem formar ligações de hidrogênio, constituem um desafio e são objetos de intenso estudo. O interesse em blendas de quitosana e PLA e o desafio de obtê-las motivam o presente trabalho. A proposta inovadora no método de processamento proposta neste trabalho pode contribuir de forma decisiva para o estudo e a tecnologia de blendas envolvendo polímeros naturais e biodegradáveis.

## **1.3. Objetivos**

O principal objetivo do presente trabalho é o estudo e desenvolvimento de uma metodologia para obtenção de blendas ternárias de PLA/PVA/quitosana. O principal foco desta análise é verificar o grau de compatibilidade em função da composição das blendas PVA/Quitosana e a viabilidade do método de processamento.

## 2. Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

### 2.1. Materiais

#### 2.1.1. Quitina e Quitosana

A quitina, precursor da quitosana, é um polissacarídeo de cadeia linear, semicristalino formado por unidades de 2-acetila-2-deoxi-D-glicopirranose unidas por ligações  $\beta$  (1-4). A quitina se apresenta como fibra, sendo considerado como o material mais abundante de ocorrência natural depois da celulose. A estrutura química deste material se assemelha muito a estrutura da celulose como pode ser observado na figura 2.1.

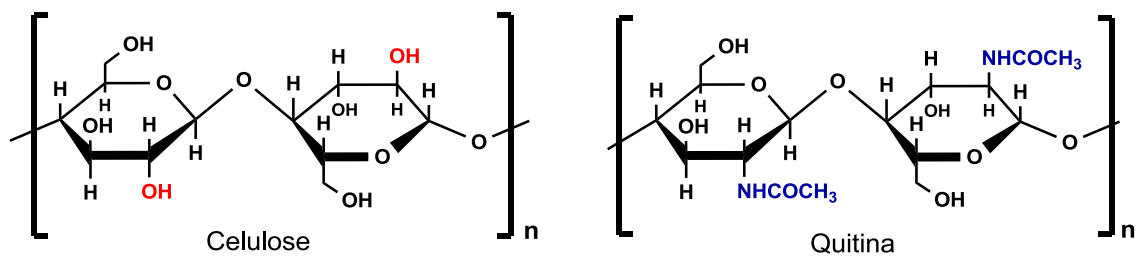


Figura 2.1 Estruturas químicas da celulose e quitina.

A diferença estrutural entre a celulose e a quitina está no grupo na posição 2 do anel de glicosídico. Na celulose, esta posição é ocupada por grupos hidroxilas (representados em vermelho) enquanto na quitina estes são ocupados por grupos acetamida (representados em azul).

Uma das principais reações para se obter a quitosana a partir da quitina é a hidrólise dos grupos acetamidos ( $\text{NHCOCH}_3$ ), resultando em grupos aminos ( $\text{NH}_2$ ), este processo é conhecido como desacetilação [6]. A desacetilação normalmente é realizada em condições alcalinas uma vez que as ligações glicosídicas presentes na quitina são altamente suscetíveis a hidrólise ácida [6]. O produto obtido desta reação é denominado quitosana quando a média de grupos amino presentes em sua estrutura for superior a 40%. Contudo, a desacetilação da quitosana raramente é completa, o que resulta em um polímero cuja unidade repetitiva é formada por duas unidades básicas como ilustrada figura 2.2.

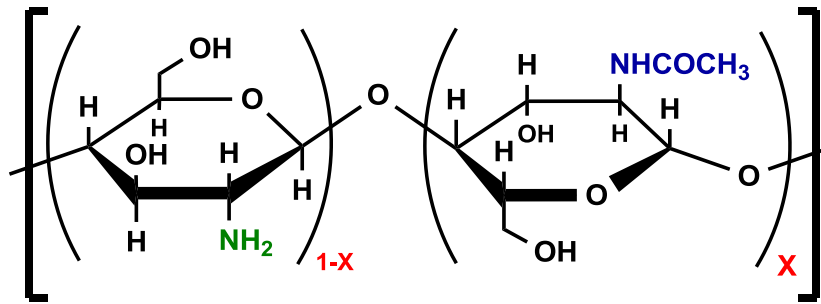


Figura 2.2 Representação da estrutura primária quitosana onde x representa o grau de acetilação.

Sendo assim, a quitosana é classificada como um copolímero onde a média dos grupos acetamidas residuais, ou grau de acetilação ( $\overline{GA}$ ), são decisivos nas propriedades físico-químicas deste material. De fato, o  $\overline{GA}$  é um dos principais critérios para diferenciar quitina e quitosanas comerciais uma vez que as propriedades físico-químicas deste material são fortemente influenciadas por esse parâmetro. A quitosana, por exemplo, é solúvel em soluções diluídas de ácidos ao passo que a quitina só é solúvel em sistema complexos de solventes como N,N-dimetilacetamida/LiCl. Em soluções aquosas de ácidos como clorídrico e acético a quitosana se comporta como um polieletrólito catiônico onde os grupos amino são protonados ( $-NH_3^+$ ) na cadeia polimérica e por repulsão eletrostática há o estiramento da cadeia polimérica [7]. Tal processo é representado na figura 2.3

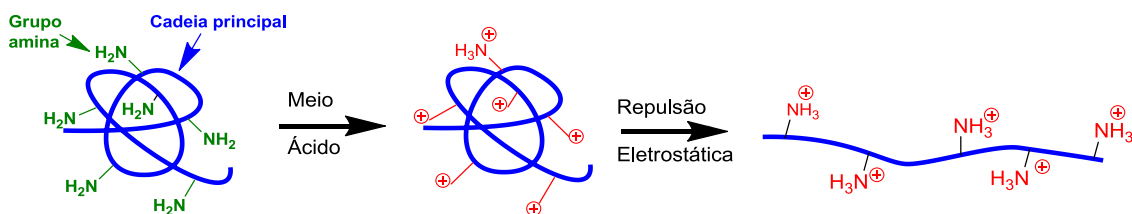


Figura 2.3 Representação esquemática da quitosana como polieletrólito

Características particulares deste material como, biodegradabilidade, biocompatibilidade [8], além de ser atóxico fazem da quitosana um polímero de grande interesse para a pesquisa e desenvolvimento de materiais, com expressivo número de aplicações em diferentes áreas. Outra característica de



interesse na pesquisa deste material é seu efeito antimicrobiano. Esta propriedade, embora ainda não seja completamente compreendida, é observada em inibição de crescimento de colônias de fungos e bactérias.

A quitosana apresenta fortes interações intermoleculares resultantes das ligações de hidrogênio, de modo que sua transição vítrea é dificilmente observada por análises térmicas uma vez que as fortes ligações de hidrogênio inter e intra-moleculares reduzem a mobilidade molecular. Algo semelhante ocorre com a temperatura de fusão da quitosana que só pode ser observada em condições muito bem controladas em laboratório e sem fins práticos. Efeito similar ocorre com a celulose, outro polímero natural onde as ligações de hidrogênio intermoleculares exercem papel fundamental. Dessa forma, a quitosana tem sido frequentemente processada em solução, em geral de ácido acético [1, 5, 6] o que limita sua aplicação.

Atualmente a quitosana tem encontrado espaço em aplicações biológicas devido as suas propriedades de biodegradabilidade, bioatividade, biocompatibilidade e antimicrobiais. Na área de cosméticos a quitosana faz parte de cremes dentais, protetores solares e cremes hidratantes [2]. Nas áreas biomédicas a quitosana é amplamente estudada [9] e tem levado um aumento de sua utilização tanto em engenharia de tecidos quanto em reparos de pele osso e cartilagem. Testes clínicos verificaram que os compostos a base de quitosana apresentavam pouquíssima reação alérgica no corpo humano. [8].

A atividade antimicrobiana da quitosana ainda é muito discutida na literatura, e efetivamente ainda não se conhece o mecanismo de ação na inibição de bactérias. Sabe-se que concentrações baixas de quitosana, inferiores a 1,0% já é suficiente no combate e inibição do crescimento de colônias de bactérias [10, 11].

Sendo assim, a quitosana se apresenta como um material promissor, devido as suas propriedades antimicrobiais ao mesmo tempo em que é desafiador estudar e processar um material com propriedades físicas tão peculiares. No presente trabalho, serão estudadas blendas de quitosana com poli(ácido láctico) empregando poli(álcool vinílico) como agente compatibilizante. A quitosana será empregada como agente funcional, bactericida ativo.

### 2.1.2. Poli (ácido láctico)

O PLA é um poliéster alifático semicristalino, com temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) próxima à 55°C e fusão ( $T_m$ ) a 160°C. A produção deste material pode ser realizada pela polimerização do ácido láctico, que em geral é obtido pela fermentação de açúcares. A figura 2.3 ilustra a estrutura química do PLA e seu precursor.

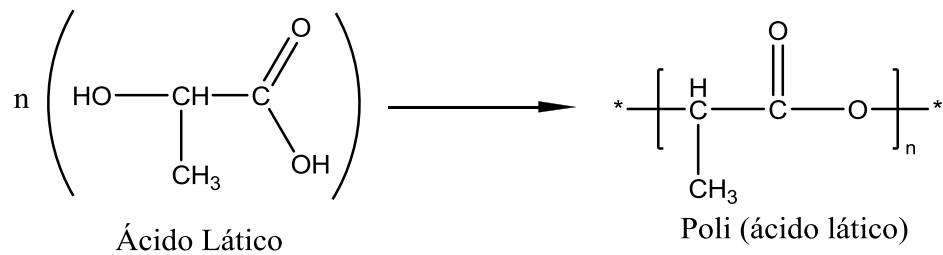


Figura 2.4 Estrutura química do monômero, ácido láctico e do PLA.

Este material apresenta propriedades físicas adequadas para o emprego em artigos moldados, fibras e filmes. Sua bioabsorção e biocompatibilidade despertam grande interesse em pesquisas para aplicações médicas como suturas, liberação controlada de drogas e fixação de fraturas. [12, 13]. Contudo, atualmente o PLA vem sendo empregado de forma intensiva na fabricação de embalagens e fios têxteis [14].

De modo geral, as propriedades mecânicas do PLA são semelhantes ao Poliestireno (PS), o que o tornaria um forte candidato para substituir polímeros convencionais na área de embalagens se não fosse sua baixa alongação na ruptura e o elevado custo em comparação aos polímeros empregados para este fim. Esforços têm sido realizados para melhorar as propriedades mecânicas deste material, como o emprego de plastificantes ou como componente em blendas poliméricas [15-16].

A degradação térmica do PLA ocorre em temperaturas superiores a 200°C e considerando sua temperatura de fusão em torno de 160 °C, pode-se verificar que sua aplicação em blendas com outros polímeros fica limitada a esse estreito intervalo de temperatura.

O processo de biodegradação do PLA é maximizada na presença de umidade e com temperaturas entre 55 – 70°C, já que esse processo envolve a hidrólise do material e o subsequente ataque de microorganismos, processo que são favorecidos em ambientes quentes e úmidos. De maneira geral, o tempo de degradação no ambiente varia entre 6 meses a dois anos dependendo das condições em que o material é submetido [15].

### 2.1.3. Poli(álcool vinílico)

O PVA é um polímero sintético semi-cristalino, solúvel em água que apresenta diversas aplicações práticas devido a sua fácil preparação, elevada resistência química e interessantes propriedades físicas. Estas propriedades garantem ao PVA (também conhecido como PVOH e PVAI) diversas aplicações práticas, como por exemplo no revestimento de papéis, estabilizante para polimerização e indústria de pigmentos [17]. Outra característica que torna o PVA interessante é o fato de que esse polímero é totalmente biodegradável.

Industrialmente, o PVA é obtido pela hidrólise do poli(acetato de vinila) como ilustrado na figura 2.4.

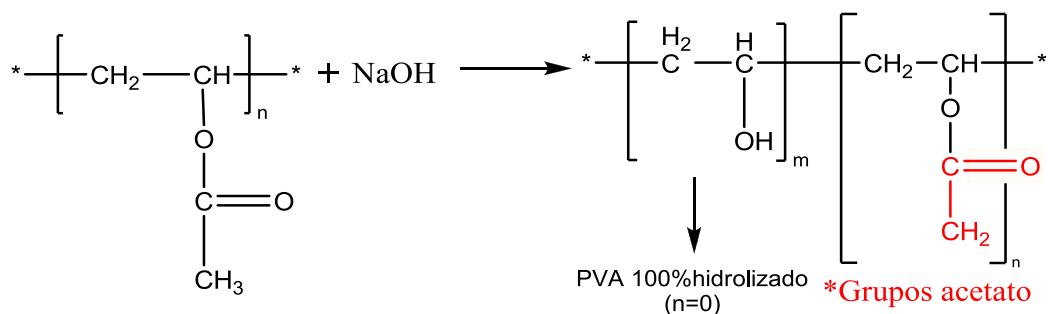


Figura 2.5 Hidrolisação do poli(acetato de vinila) e representação da estrutura química do PVA.

Para um PVA 100% hidrolizado, o elevado número de hidroxilas leva à formação de fortes ligações de hidrogênio, intra- e intermoleculares, dificultando e até impedindo sua solubilização em água. Por outro lado, os grupos acetato residuais em PVAs parcialmente hidrolisados diminui o número de ligações hidrogênio enfraquecendo assim as interações intra- e intermoleculares entre os grupos hidroxila da cadeia polimérica. Portanto, a

presença de uma quantidade adequada de grupos acetato aumenta a solubilidade à baixa temperatura [18], o que aumenta as possibilidades de blendas com outros materiais.

De maneira análoga a quitosana, que pela desacetilação incompleta apresenta duas unidades repetitivas em sua cadeia polimérica, o PVA também apresenta essa característica como resultado da hidrólise parcial dos grupos acetato. Sendo assim o PVA pode ser classificado como um copolímero cujo grau de hidrólise é um fator decisivo nas propriedades físico-químicas deste material. De fato, o grau de hidrólise, juntamente a massa molar são as principais características que distinguem os PVAs comerciais.

Por se atóxico, solúvel em água e apresentar interessantes propriedades físicas, o PVA é uma alternativa interessante como componente em blendas poliméricas. Entretanto o PVA apresenta tipicamente  $T_m \sim 170^\circ\text{C}$  e sua decomposição ocorre a temperaturas próximas a  $200^\circ\text{C}$ . Sendo assim a aplicação do PVA em blendas por mistura no estado fundido fica bastante restrita.

#### 2.1.4. *Plastificantes e Glicerol*

Os plastificantes são aditivos que são incorporados aos materiais poliméricos com o objetivo de modificar as suas propriedades, em específico reduzindo a sua temperatura de transição vítrea e viscosidade do fundido e assim melhorando a sua processabilidade, aumentando a flexibilidade ou a capacidade de dispersar cargas e outros materiais.

Neste trabalho, o glicerol, cuja estrutura química é apresentada na figura 2.6 foi utilizado como agente plastificante com dois objetivos: i) facilitar o processamento do PVA, pela redução da sua temperatura de processamento e ii) facilitar também o processamento da quitosana, que pode também ser plastificada pela substituição de interações hidrogênio inter e intra-moleculares pela interação com as hidroxilas do glicerol. Adicionalmente, o glicerol pode atuar como plastificante também do PLA, resultando em melhor processabilidade das blendas ternárias.

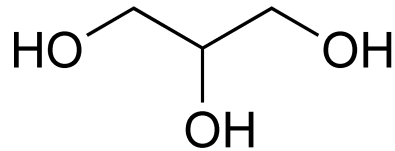


Figura 2.6 Representação da estrutura química do Glicerol

## 2.2. Blendas de PLA/Quitosana

Uma blenda polimérica que combine as propriedades mecânicas do PLA com as características antimicrobiais da quitosana poderia resultar em um material interessante para a indústria de embalagens e têxteis uma vez que esta blenda funcional atuaria no combate ao desenvolvimento de fungos e bactérias responsáveis pela degradação de alimentos e produção de odores. Entretanto, como já foi discutido, a quitosana não apresenta temperatura de fusão compatível com os métodos de processamento por fusão convencionais. Outra barreira se deve a diferença de polaridade entre a quitosana e o PLA que certamente resultará em um sistema de reduzida compatibilidade.

Sébastien F e colaboradores.[3] estudaram o sistema PLA/Quitosana visando obter blendas poliméricas com propriedades antimicrobiais. O método de preparação das blendas foi via solução (ver tópico 2.5) utilizando solução de ácido acético como solvente da quitosana e clorofórmio como solvente para o PLA. Como resultado, foi relatado que os filmes apresentavam baixa qualidade por serem muito heterogêneos e quebradiços. Também foi enfatizada a dificuldade de se obter tais filmes e sua fragilidade. A figura 2.7 ilustra a blenda Quitosana/PLA – 70-30 m/m observada por Microscopia eletrônica de varredura

Pela micrografia apresentada abaixo, é possível notar a baixa interação e adesão neste composto. A baixa interação entre o PLA/Quitosana é esperada pela diferença química e diferença de polaridade que leva a alta imiscibilidade e provável incompatibilidade.

Blendas de PLA/Quitosana obtidas via mistura no estado fundido também são objetos de estudo. Embora seja comumente denominada por “blenda” pela literatura, nesta mistura a Quitosana não é fundida. Sendo assim,

este par comporta-se mais como um compósito, onde a quitosana é incorporada à matriz de PLA como uma carga orgânica.

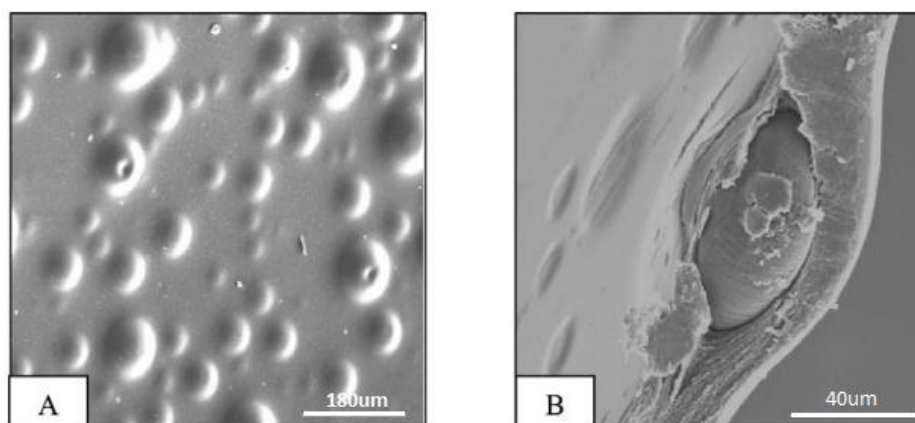


Figura 2.7: Micrografia da Blenda Quitosana/PLA – 70-30 m/m observada via MEV A) superfície 100x e B) secção transversal 600x . Extraído de Sébastien e colaroradores [3].

V.M. Correlo e colaboradores [19] estudaram as propriedades de “blendas”<sup>1</sup> poliméricas de Quitosana em diferentes matrizes de poliésteres alifáticos, obtidas por mistura no estado fundido. Dentre essas matrizes encontra-se o PLA. A composição escolhida foi de PLA-Quitosana 50m/m-50m/m, que foi processada em uma extrusora corrotacional Leistritz com perfil de temperatura de 175/175/175/175/180°C, rotação da rosca: 100 rpm.

Como resultado, para o sistema PLA-Quitosana, há significativa redução na temperatura de fusão observada por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Este efeito foi atribuído às condições mais agressivas de processamento quando comparada as outras matrizes. Essas condições mais severas foram usadas, pois a incompatibilidade inerente entre a quitosana e o PLA prejudica o processo de dispersão que talvez pudesse ser compensada por taxas de cisalhamento e temperaturas mais elevadas. O autor conclui que a redução na temperatura de fusão ocorre, portanto pela degradação do PLA

---

<sup>1</sup> O termo blendas tem sido utilizado na literatura para se referir a mistura de PLA/Quitosana. Entretanto, como não há fusão da quitosana, ela encontra-se dispersa como uma carga orgânica, o que caracteriza esse composto mais como um compósito orgânico do que como uma blenda polimérica..

causada pelas condições mais severas de processamento. Outro fator que é levado em consideração pelo autor é a suscetibilidade do PLA à umidade. A quitosana utilizada em seu trabalho apresentava 7m/m de umidade quantificada via Análise Termogravimétrica (TGA). Esta umidade pode ter atuado como catalisador na degradação do PLA reduzindo assim a temperatura de fusão da “blenda”. Embora Micrografias de MEV para as outras matrizes tenham sido divulgadas, para o PLA em particular essas micrografias não foram apresentadas, mas são descritas como apresentando baixa dispersão e baixa adesão. Esses resultados ajudam a explicar a queda nas propriedades mecânicas observadas também presentes neste trabalho. Uma vez que a diferença química entre PLA e Quitosana são elevados, a baixa interação entre esses materiais leva a uma baixa adesão conseqüentemente há uma redução nas propriedades mecânicas do sistema.

Embora em teoria a mistura de PLA e quitosana possa resultar em um material interessante, a literatura tem mostrado que independente do método de obtenção deste sistema, o resultado é um composto de baixa qualidade e normalmente incompatível. Sendo assim, outros caminhos devem ser explorados para o processamento da quitosana via mistura no estado fundido como proposto neste trabalho.

### **2.3. Blendas de PVA/Quitosana**

Blendas de PVA e Quitosana são obtidas via solução, pela adição de uma solução aquosa de quitosana em solução aquosa PVA

Tanto a quitosana como o PVA são polares e apresentam grupos hidroxilas (-OH) na cadeia polimérica, que podem interagir via ligações hidrogênio. No caso da quitosana ainda há a presença de grupos -NH<sub>2</sub> também passíveis de ligações de hidrogênio. Estes são fatores favoráveis para uma boa compatibilidade entre esses polímeros e até para a miscibilidade do sistema.

Cheng Ho e colaboradores, [5, 6] estudaram as propriedades térmicas de blendas obtidas a partir de PVA-Quitosana via solução com diferentes

concentrações. Tais blendas são descritas com bom aspecto visual, transparência e homogeneidade.

O autor conclui que com o aumento da concentração de quitosana há redução no ponto de fusão observado via DSC. Em análises dinâmico mecânico (DMA) de blendas com composição de PLA-Quitosana 50m/m-%50p, o autor afirma observar duas  $T_g$ s com um pequeno deslocamento, o que caracteriza certa miscibilidade ao sistema. Já nos espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) o espectro das blendas é uma simples combinação dos espectros individuais dos materiais puros. O autor conclui que com o aumento da concentração de quitosana na matriz de PVA, torna-se mais difícil a caracterização da blenda uma vez que os grupos  $-NH_2$  e  $-OH$  resultam em interações tão intensas que impedem a detecção de importantes transições como  $T_g$  e até mesmo da fusão por técnicas como DSC e DMA. Quanto à miscibilidade, o sistema é classificado como parcialmente miscível.

Lewandoska. K e colaboradores, [20] estudaram o mesmo sistema PVA/Quitosana, interessado na miscibilidade e propriedades térmicas deste composto. Para isso o autor preparou blendas com diferentes concentrações e PVAs com diferentes graus de hidrólise. O autor conclui através dos resultados de DSC, que há baixa miscibilidade do sistema e este é inversamente proporcional ao grau de hidrólise do PVA.

Jawalkar S. S. e colaboradores, [21], propõem um modelo teórico que prevê a miscibilidade de Quitosana e PVA desde que o PVA esteja presente na blenda polimérica em teores superiores a 40m/m.

Independente da discussão sobre a miscibilidade deste sistema, os autores concordam que a blenda resultante da mistura de PVA-Quitosana, em todas as composições, resulta em filmes com bom aspecto visual, e com boas propriedades mecânicas além de homogeneidade. Todos esses são indícios de boa interação química, mas não necessariamente de miscibilidade.



## 2.4. Blendas Poliméricas

O desenvolvimento de novos polímeros, geralmente, tem como principal objetivo obter um material com propriedades diferenciadas para satisfazer as condições específicas de sua aplicação. Entretanto, este é um processo demorado e de alto custo o que, muitas vezes, o torna economicamente inviável. Neste contexto, as blendas poliméricas têm se mostrado uma alternativa bastante atraente para o desenvolvimento de materiais com características diferenciadas, uma vez que suas propriedades físicas e químicas podem ser alteradas pela composição da blenda.

Blendas poliméricas são sistemas originários da mistura de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de ligações químicas primárias entre eles. Como adicional cada componente deve contribuir com pelo menos 2% da massa total para que o sistema seja considerado uma blenda [22].

## 2.5. Tipos de Blendas Poliméricas

A classificação de blendas poliméricas pode ser realizada segundo os métodos de obtenção. Sendo assim, há três tipos principais de blendas; por mistura mecânica no estado fundido, por solução, e reticulados interpenetrantes. [21, 23].

As Blendas por mistura no estado fundido, também conhecidas como “*melt blending*” são obtidas pela mistura dos componentes poliméricos em estado fundido ou amolecido. A mistura no estado fundido requer que os componentes sejam submetidos a elevadas temperaturas e cisalhamento. Industrialmente é o método mais aplicado por permitir uma produção em grande escala [22, 23].

Já as blendas por solução são obtidas preparando-se, inicialmente, soluções individuais dos polímeros em um solvente comum, as soluções então são misturadas nas proporções desejadas e agitadas até atingirem um sistema homogêneo. A evaporação do solvente é a etapa final e a mais importante, pois esta é a etapa que contribui diretamente com a qualidade do filme. Frequentemente, a evaporação é realizada em estufas e sob ação de vácuo

visando acelerar o processo e remover o solvente residual. Este tipo de blenda utiliza pequenas quantidades de material, porém apresenta baixa produtividade, o que a torna menos praticada industrialmente, mas de grande interesse para escalas laboratoriais. [22, 23].

Blendas por reticulado interpenetrantes, ou blendas “in situ”, são obtidas por uma mistura polimérica onde os constituintes da blenda se apresentam na forma de reticulados que se interpenetram e originam um único reticulado sem que haja reação química entre eles. Este tipo especial de blenda é utilizado para melhorar a interação entre as fases e a compatibilidade de blendas por solução e por mistura mecânica [22, 23].

#### *2.5.1. Estado de mistura de blendas poliméricas*

Apenas a mistura dos polímeros não garante a formação de uma blenda compatível, ou seja, com as propriedades finais desejadas. Uma característica importante que deve ser considerada ao se tratar de blendas é a miscibilidade dos componentes. [22, 23]. Esta propriedade, conhecida também como grau de interação, determina direta ou indiretamente o comportamento da blenda resultante.

São ditas blendas miscíveis quando os segmentos moleculares de cada componente se misturam intimamente sem que haja segregação entre as moléculas, ou seja, a mistura é homogênea mesmo a escalas moleculares. Em blendas imiscíveis, existe a separação dos constituintes. A interação entre os segmentos moleculares passa a ocorrer predominantemente na região de interface das fases presentes. Ainda há um estado intermediário denominado miscibilidade parcial, ou seja, existem regiões onde moléculas de uma fase não se misturam intimamente e regiões onde a mistura é uma única fase [22, 23]. A figura 2.8 representa esquematicamente os três estados de mistura descritos anteriormente.

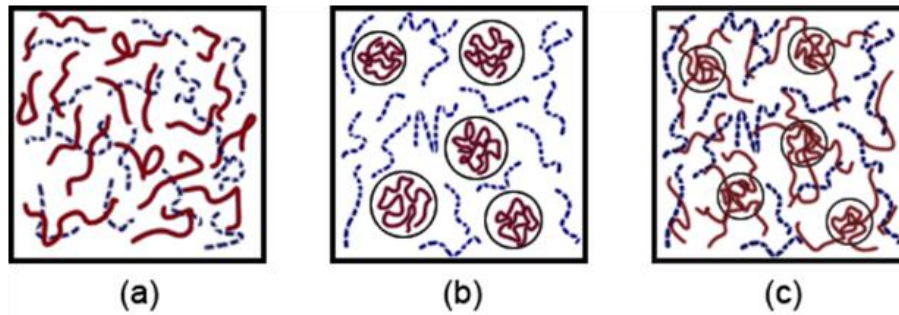


Figura 2.8: Morfologia de uma blenda constituída por um polímero A (linha contínua) e um polímero B (linha tracejada), (a) miscíveis, (b) imiscíveis e (c) parcialmente miscíveis. Figura recriada com referencia em [22].

Outro termo importante, ao se tratar de blendas, é a compatibilidade. Este é um conceito mais relativo que a miscibilidade e mais abrangente. A compatibilidade representa o estado de mistura onde as propriedades finais da blenda estão de acordo com os valores desejados.

O comportamento de equilíbrio de fases em mistura de polímeros amorfos é regido pela energia livre de mistura, representada pela equação de energia livre de Gibbs (equação 2.1):

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

Onde  $\Delta G_m$  representa a variação molar da energia livre de mistura,  $\Delta H_m$  é a variação molar da entalpia de mistura,  $T$  a temperatura absoluta e  $\Delta S_m$  é a variação molar da entropia de mistura.

Para um sistema polimérico, a expressão resulta em três possíveis situações:

1. Para energias de misturas positivas ( $\Delta G_m > 0$ ), têm-se um sistema instável havendo assim imiscibilidade com duas ou mais fases.
2. Quando não há variações de energia ( $\Delta G_m = 0$ ), o sistema estará em equilíbrio dinâmico, ou seja, é uma situação de equilíbrio, porém a estabilidade do sistema é determinada pela equação 2.2.

3. No caso de um sistema onde a energia livre na mistura é menor que o referencial ( $\Delta G_m < 0$ ), tem-se um sistema termodinamicamente favorável constituído de uma única fase, portanto, miscível.

$\Delta G_m < 0$  garante que o sistema seja miscível, porém, não necessariamente estável. O mesmo ocorre para o caso de  $\Delta G_m = 0$  onde a estabilidade do sistema ocorre quando a relação 2.2 deve é satisfeita:

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2.2)$$

Onde  $\phi$  é a fração volumétrica do componente 1. Esta equação representa a estabilidade do sistema para determinadas condições de contorno.

Em sistemas poliméricos,  $\Delta G_m$  depende essencialmente de  $\Delta H_m$  que reflete diretamente a interação molecular dos polímeros. Para polímeros de alta massa molar,  $\Delta S_m \rightarrow 0$ . Assim, para que a miscibilidade ocorra ( $\Delta G_m < 0$ ), a interação entre os polímeros deve ser elevada, desta forma, a maioria das blendas poliméricas são termodinamicamente imiscíveis. Entretanto, com a diminuição da massa molar o valor de  $\Delta H_m$  passa a ter maior importância como no caso do PVA utilizado neste trabalho ( $M_w = 9000 - 10000$  g/mol)

A energia livre de mistura é um fator dependente da composição da blenda e da temperatura de mistura. A figura 2.9 ilustra tal dependência para três temperaturas aleatórias em um diagrama de equilíbrio de fases para mistura.

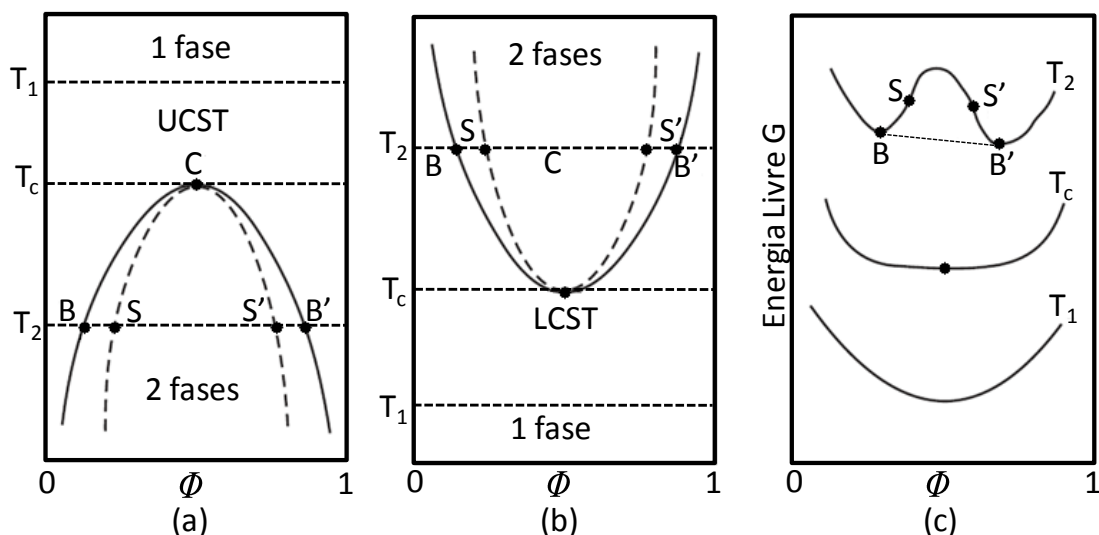


Figura 2.9: Diagrama de equilíbrio de fases: (a) UCST, (b) LCST e (c) dependência da energia livre de mistura de acordo com a composição e temperaturas acima e abaixo do valor crítico.[23]

Em  $T_1$ , as condições de miscibilidade são satisfeitas para todas as composições, desta forma, independente da composição adotada para tal temperatura, a blenda resultante será miscível e apresentará uma única fase. Para  $T_2$ , a região compreendida entre B e B' não satisfazem a relação 2.2, uma vez que a energia livre nesta região torna-se mais elevada, desta forma a blenda torna-se instável e há separação de fases nesta região.  $T_c$  pode ser considerado um ponto intermediário que corresponde à temperatura limite para a estabilidade (ou instabilidade) da blenda a uma dada composição. A curva binodal é a região de todos os pontos entre B e B' e representa o comportamento de equilíbrio das fases. Já a os pontos de inflexão S e S' em  $T_2$  determinam a curva espinodal, que se relaciona com a cinética de separação das fases no sistema. [23].

Outro fator que tem forte influencia sobre a miscibilidade de blendas poliméricas, é a cristalinidade. Polímeros cristalinos, nunca são totalmente cristalinos apresentando regiões amorfas e cristalinas. Logo este tipo de polímero por si só já apresentam um sistema com duas fases. Quando este tipo de polímero é utilizado em blendas poliméricas, não espera-se obter uma blenda completamente miscível uma vez que parte-se de componentes que já

apresentam fases distintas mesmo antes da mistura. O maior desafio em constituir blendas poliméricas compatíveis com componentes cristalinos é a presença de inúmeras interfaces geradas pela presença de várias fases. As interfaces são regiões de alta energia e atuam como concentradores de tensões.

Grande parte da termodinâmica de blendas poliméricas é estritamente aplicada para sistemas ideais onde os componentes não apresentam cristalinidade.

Neste trabalho, porém, a blenda polimérica é complexa. Cada um dos três componentes é semi-cristalino e a rigor, são copolímeros. Esses fatores dificultam o estudo termodinâmico e o aprofundamento em fatores importantes como a cristalinidade.

#### *2.5.2. Microrreologia de blendas poliméricas*

A microrreologia é uma área da reologia que visa correlacionar às propriedades reológicas macroscópicas, em especial, a viscosidade e a elasticidade do fundido, para um sistema disperso com uma descrição detalhada de mudanças em elementos de volume durante o fluxo. Sendo assim, a microrreologia torna-se uma importante ferramenta para o estudo de blendas, pois esta permite correlacionar as características reológicas da mistura, com a morfologia final da blenda. [22, 23].

Einstein foi o primeiro pesquisador a investigar teoricamente a deformação e quebra de gotas em meio líquido. Estendendo suas pesquisas, Taylor investigou tal fato de maneira teórica e empírica. Uma maneira de compreender o comportamento em fluxo de uma blenda polimérica é através da dispersão de uma gota de um líquido newtoniano em uma matriz também newtoniana, o que resulta em campos deformacionais bem definidos. A figura 2.10 ilustra, segundo a teoria de Taylor, a deformação de uma gota sob fluxo cisalhante e fluxo hiperbólico respectivamente.

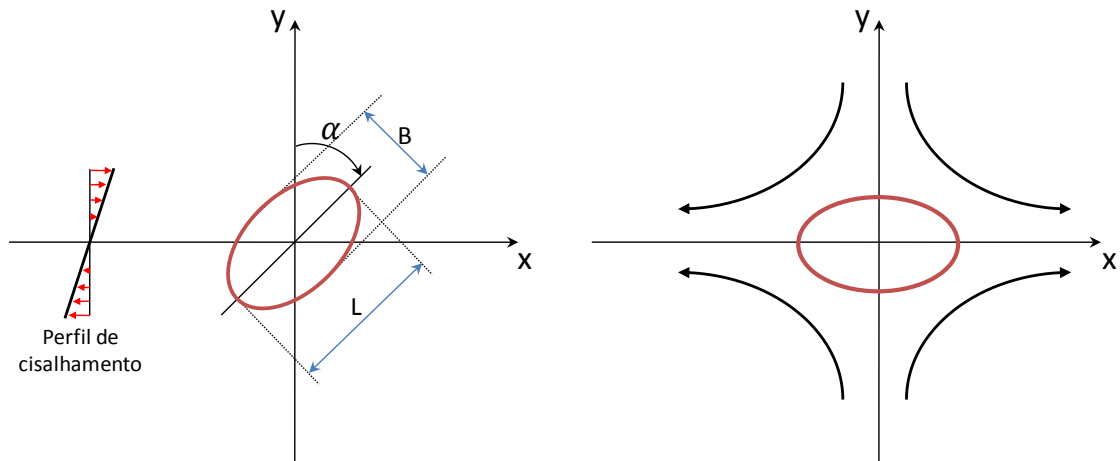


Figura 2.10: Representação da deformação de gotas segundo a teoria de Taylor (a) em fluxo cisalhante e (b) Plano de fluxo hiperbólico. Figura recriada com referencia em [23].

Em seus estudos, Taylor observou que para baixas taxas de deformação, em ambos os fluxos, o comportamento é influenciado por dois fatores:

1. Pela razão de viscosidade ( $\lambda$ ) entre a gota dispersa e a matriz que é dada por;  $\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m}$ , onde  $\eta_d$  e  $\eta_m$  são as viscosidades da fase dispersa e da matriz respectivamente.
2. Do número de Weber (ou número de capilar)  $W_e = \frac{\sigma_{12}d}{\nu}$  onde  $\sigma_{12} = \eta_m \dot{\gamma}$  é a tensão cisalhante,  $\dot{\gamma}$  é taxa de cisalhamento,  $d$  é o diâmetro da gota e  $\nu$  a tensão interfacial.

Ainda em condições de baixas taxas de cisalhamento, o ângulo de orientação ( $\alpha$ ) a deformidade (D) podem ser calculados respectivamente pelas equações 2.3 e 2.4

$$\alpha = \frac{\pi}{4} \quad (2.3)$$

$$D = \frac{L-B}{L+B} \approx E = \frac{\sigma_{12}d}{\nu} \frac{(19\lambda+16)}{(16\lambda+16)} \quad (2.4)$$

Onde  $E$  é um número adimensional que para pequenas deformações, estabelece a condição crítica para a quebra da gota  $E \geq 1$ . Por sua vez,  $L$  e  $B$  são parâmetros geométricos do esferóide já apresentados na figura 2.11.

Tomotika, citado por Utaki [24] investigou o mecanismo de dispersão de um líquido em outro segundo a teoria de crescimento de instabilidade capilar de Rayleigh em uma fibra newtoniana em um fluido newtoniano. Esta teoria sugere que uma espécie de microfibrila é formada pelo líquido disperso e torna-se instável devido à subseqüentes distorções e a diminuição da coesão das moléculas devido ao comprimento da fibrila. Quando esta coesão não pode ser mais mantida, a fibrila se rompe formando uma linha de pequenas partículas.

A instabilidade senoidal da fibrila, onde são definidos, a amplitude de distorção ( $A$ ), o comprimento de onda o raio inicial ( $R_0$ ), o raio médio da fibrila ( $\bar{R}$ ) de instabilidade senoidal ( $\Lambda$ ) são ilustrados na figura a seguir.

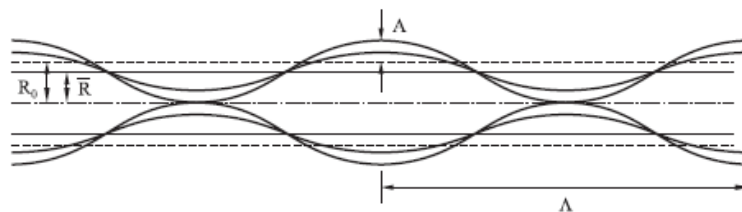


Figura 2.11: Instabilidade senoidal da fibrila segundo a teoria de Rayleigh[24].

Nas condições estabelecidas, a amplitude de distorção ( $A$ ), deve crescer exponencialmente com o tempo, assim, o rompimento das fibrilas ocorrerá se o tempo de mistura for suficiente para superar o tempo de ruptura, ou ainda se a amplitude de distorção da fibrila for maior que o seu próprio raio médio.

Rumscheidt e Mason observaram que a quebra das gotas podem ser correlacionadas diretamente com a razão de viscosidade onde quatro situações são esperadas:

1. Se  $\lambda \leq 0,2$ , há a quebra das gotas maiores que originam as pequenas partículas.
2. Para  $0,2 \leq \lambda \leq 0,7$ , a equação da teoria de Taylor é obedecida.



3. Se  $0,7 \leq \lambda \leq 3,7$ , ocorre à formação das fibrilas, podendo se romper pelo mecanismo de instabilidade capilar.
4. Sendo  $\lambda \geq 3,7$ , a gota original não se rompe mesmo a altas taxas de cisalhamento.

Através de tais trabalhos, conclui-se que o comportamento microrreológico de um sistema de líquidos newtonianos e bifásicos, auxilia a entender o processo de formação da fase dispersa em uma blenda produzida pelo processamento de extrusão.

Nas etapas iniciais da extrusão o processo de fusão ocorre o que resulta na mistura de líquidos. Durante esta etapa, o polímero apresenta uma região de fundido e um leito sólido definido por uma interface sólido/líquido constituindo assim o modelo de fluxo de fundido [24]. As regiões de fundido são submetidas a diversas forças resultantes do processo como as geradas pelo fluxo de arraste e contra pressão. Desta forma, as “gotas” da fase dispersa vão sendo quebradas, ou cominuídas, durante a mistura. Entretanto, é intuitivo que quanto menor a gota resultante, mais difícil será quebra - lá, assim o processo de quebra continua durante a mistura até atingir um raio mínimo.

Deve-se considerar também o fato que durante a mistura do fundido, partículas da fase dispersa, podem se unir devido a colisões na cinética de mistura e originar uma gota de volume maior. Este evento é conhecido como coalescência [23]. Desta forma, a mistura no estado fundido, resulta em um raio médio de partículas, que dependem de equilíbrio dinâmico entre as partículas que são rompidas e das que coalescem.

Na condição de equilíbrio, o diâmetro médio, ou diâmetro de equilíbrio pode ser obtido pela equação 2.7:

$$d_{eq} = \frac{24P_r v}{\pi} \left( \frac{\phi_d}{\eta_d \dot{\gamma} - E_{dk} \frac{4}{\pi} P_r \phi_d} \right) \quad (2.7)$$

Onde  $\eta_d$  é a viscosidade da fase dispersa,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento,  $E_{dk}$  energia para romper a partícula ou gota,  $v$  é a tensão interfacial,  $d$  é o

diâmetro da partícula,  $P_r$  probabilidade de colisão e  $\phi_d$  fração volumétrica dispersa.

A equação a cima prevê que o diâmetro de equilíbrio da gota é diretamente proporcional a concentração de fase dispersa, a tensão interfacial, e inversamente a tensão de cisalhamento ( $\tau = \eta\dot{\gamma}$ ).

### **3. Materiais e Métodos**

Para o desenvolvimento deste trabalho, os seguintes materiais foram utilizados:

- Quitosana: Quitosana comercial Galena com grau de desacetilação de 85%, fornecido pela empresa.
- Poli(acido láctico): PLA 2002d: NaureWorks®, é uma resina termoplástica semicristalina derivada de fontes renováveis especificamente designada para extrusão ou termomoldagem.
- Poli(álcool vinílico): com massa molar,  $M_w = 9.000 - 10.000$  g/mol, 80% hidrolizado. Fornecido pela Sigma-Aldrich número n°:360627.

#### **3.1. Blendas poliméricas de PLA/PVA/Quitosana**

A blenda ternária proposta não pode ser obtida diretamente por mistura no estado fundido uma vez que a quitosana não pode ser processada diretamente no estado fundido, ao contrário do PLA e do PVA, sendo o último processado na presença de um plastificante como o glicerol. Em função da impossibilidade de processar a quitosana diretamente por fusão, a estratégia adotada no presente trabalho constituiu em preparar inicialmente uma blenda de PVA/quitosana por meio do processo de solução, a partir da mistura de soluções aquosas desses componentes e subsequente secagem. Essa blenda por sua vez foi dispersa por fusão no PLA. O objetivo do processo proposto é separar as cadeias de quitosana, usando para isso o PVA. Em uma segunda etapa esse sistema agora termoplástico, foi disperso no PLA.

#### **3.2. Preparação das blendas de PVA/Quitosana e PLA/PVA/Quitosana.**

##### *3.2.1. Preparação das blendas de PVA/Quitosana*

O PVA foi solubilizado em água destilada na concentração de 1% em massa. Para isso o PVA sólido foi adicionado à água destilada e agitado por

meio de agitador magnético por 4 horas. A solução de quitosana foi preparada pela dispersão da quitosana sólida em água destilada e uma vez obtida uma dispersão homogênea foi adicionado ácido acético glacial suficiente para resultar em uma solução com 1% de ácido acético. O glicerol foi utilizado como plastificante dessas blendas, para isso foi adicionado glicerol diretamente nas soluções aquosas em proporções tais que resultasse em uma concentração da ordem de 10 % em relação a massa de PVA/Quitosana.

As blendas foram obtidas pela misturas das soluções aquosas de quitosana e PVA, de modo a se obter blendas finais com a composição apresentada na Tabela 3.1.

As misturas foram homogeneizadas em um agitador magnético por 6 horas. A solução obtida foi então levada à secagem em uma estufa a 38°C por 72 horas e em seguida a uma segunda secagem sob ação de vácuo por 24 horas a 50°C. Por fim as blendas binárias obtidas foram moídas criogenicamente. O pó obtido foi novamente seco sob ação de vácuo por 24 horas a 50°C para a retirada da umidade. A tabela 3.1 apresenta a composição das blendas binárias obtidas.

Tabela 3.1: Nomenclatura e composição das blendas binárias PVA/Quitosana.

Nomenclatura	Concentração de PVA (m/m)	Concentração de Quitosana (m/m)	Concentração de Glicerol (m/m)
<b>Binária 1</b>	82	9	9
<b>Binária 2</b>	68,3	22,7	9
<b>Binária 3</b>	45,5	45,5	9

### 3.2.2. *Preparação das blendas de PLA/PVA/Quitosana*

As blendas de PLA/PVA/Quitosana foram preparadas com concentrações fixas onde a matriz polimérica (PLA) correspondeu a 75m/m da blenda e a fase dispersa (sistema PVA/Quitosana) aos 25m/m restantes. A

figura 3.1 apresenta de forma esquemática o processo adotado para a preparação das blendas de PLA/PVA/Quitosana, desde a preparação das blendas binárias por solução até a preparação das blendas ternárias por fusão.

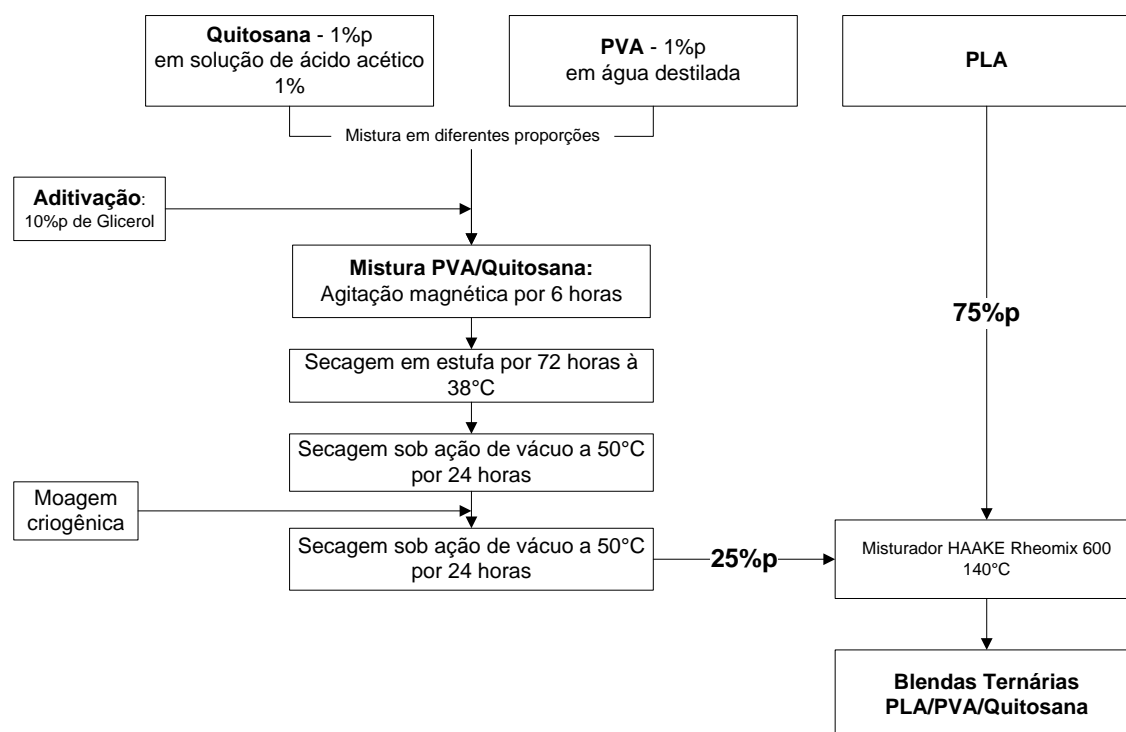


Figura 3.1: Diagrama da metodologia para a obtenção das blendas de PLA/PVA/Quitosana.

A tabela 3.2 apresenta a nomenclatura e composição das blendas ternárias obtidas a partir da mistura do composto de PVA/Quitosana a matriz de PLA.

As misturas blendas ternárias ocorreram em reômetro de torque Haake modelo Rheomix 600 com rotores do tipo *roller rotors*. Para isso, o pó obtido na moagem das blendas binárias de PVA/Quitosana foi misturado aos peletes de PLA. Este sistema então foi processado no reômetro por 4 minutos á 140°C e rotação de 80rpm.

Tabela 3.2: Nomenclatura e composição das blendas ternárias de PLA/PVA/Quitosana.

Nomenclatura	Concentrações m/m			
	PLA	PVA	Quitosana	Glicerol
Ternária1	75	20,5	2,3	2,2
Ternária 2	75	17,1	5,7	2,2
Ternária 3	75	11,37	11,4	2,2

### 3.2.3. Blendas de PLA/Quitosana

Como objetivo de comparar os resultados, do novo método de processamento, e das “blendas” de PLA/Quitosana obtidas diretamente por fusão, preparou-se blendas de PLA/Quitosana misturando os componentes diretamente em um reômetro de torque. As composições das blendas são apresentadas na tabela 3.3

Tabela 3.3: Nomenclatura e composição das blendas e PLA/ Quitosana.

Nomenclatura	Concentrações m/m	
	PLA	Quitosana
PLA/Qui1	97,7	2,3
PLA/Qui2	94,3	5,7
PLA/Qui3	88,6	11,4

## 3.3. Caracterização

### 3.3.1. Reometria de Torque

A determinação das condições de processamento e preparação das blendas poliméricas foi utilizado um reômetro de torque Haake modelo Rheomix 600, com volume da câmara de 69 cm<sup>3</sup>. O reômetro operou com 70% do volume da câmara de mistura, temperatura de 140°C e rotação de 80 rpm. O tempo total de mistura foi de 4 minutos visando simular a situação de mistura em extrusoras.

### 3.3.2. *Reometria capilar*

Foi utilizado um reômetro capilar da marca Instron modelo 4467 com capilar de comprimento (l): 1,03 mm e diâmetro (d): 0,03mm. As condições de ensaio foram temperatura de 140°C e taxas de cisalhamento entre 5 e 100s<sup>-1</sup>.

### 3.3.3. *Calorimetria exploratória diferencial (DSC)*

Neste estudo, a técnica de DSC foi aplicada para a obtenção de dados quanto às transições térmicas das blendas poliméricas, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ). Para a determinação da  $T_g$  foi utilizado à temperatura mediana da transição, determinada traçando-se uma tangente a linha que define a mudança de capacidade calorífica e tomando-se a temperatura na sua porção intermediária. Essa temperatura será denominada  $T_g^{1/2}$ . As medidas foram realizadas em um equipamento da marca TA modelo QS100 em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50ml/min. Porta amostras de alumínio foram usados para suportar as amostras de massa de 9 mg. Uma massa também de 9 mg de alumínio foi incorporada a amostra de referencia do DSC para minimizar o efeito de variação de temperatura nos termopares pela diferença de massas das amostras.

O procedimento térmico ocorreu em um ciclo com 4 etapas; (i) resfriamento até -50°C, (ii) aquecimento até 200°C com taxa de 10°C/min; (iii) resfriamento até -50°C; (iv) aquecimento até 200°C com taxa de 10°C/min.

### 3.3.4. *Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

Os espectros foram realizados em um equipamento Nicolet Nexus 470 equipado com um acessório de reflectância atenuada Specular-ATR com cristal de seleneto de zinco com incidência de feixe de 45°, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 64 corridas por espectro. As amostras apresentavam espessura de 0,15 a 0,5 mm.

### 3.3.5. *Análise Termogravimétrica (TGA)*

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento da marca TA modelo Q50, no intervalo de temperatura ambiente (25°C) até 800°C com uma taxa de aquecimento de 20°C/min sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 40 ml/min. Um cadinho de platina comportou cerca de 20 mg de amostra durante as análises.

### 3.3.6. *Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)*

As amostras para DMA foram obtidas por meio de prensagem a quente em um molde de aço inoxidável com dimensões de 26mm x 8mm x 1 mm aquecidas a 160°C e submetidas a uma carga de prensagem de 4 toneladas por 40 segundos.

Os testes de DMA foram realizados em um equipamento marca TA modelo Q800 com procedimento de resfriamento à -80°C e aquecimento até 100°C a taxa de 2°C/min. As garras utilizadas foram do tipo tensão de filmes e a frequência foi de 1 Hz.

### 3.3.7. *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na superfície de fratura frágil das amostras obtidas em nitrogênio líquido. Os corpos de prova das blendas ternárias PLA/PVA/Quitosana foram submetidos à extração em solução de ácido acético 1% a 60 °C por 24 horas para extração da fase dispersa PVA/Quitosana. O Microscópio utilizado foi da marca Philips modelo XL-30.

### 3.3.8. *Extrusão*

O processamento por extrusão foi realizada para as blendas que apresentaram os melhores resultados no processamento via reômetro de torque. A mistura foi realizada em uma extrusora de bancada B&P Process Equipment and Systems modelo MP19 dupla rosca co-rotacional com



diâmetro de 19 mm e relação  $L/D = 25$ . A velocidade de rotação foi de 80 rpm e o controle de dosagem foi analisado por meio da vazão e do torque registrados no próprio equipamento. O perfil de temperatura das zonas de aquecimento na extrusora foi de; Zona 1: 130°C, Zona 2: 130°C, Zona 3: 135°C, Zona 4: 135°C, Zona 5: 140°C.

## **4. Resultados**

A apresentação dos resultados foi dividida em duas etapas. Inicialmente serão apresentados os resultados referentes ao estudo das blendas binárias PVA/Quitosana. Em uma segunda etapa, serão apresentados os resultados do processo de obtenção e caracterização das blendas ternárias de PLA/PVA/Quitosana.

### **4.1. Blendas Binárias PVA/Quitosana**

#### *4.1.1. Análise termogravimétrica*

A análise termogravimétrica para as blendas de PVA/Quitosana foram realizadas a fim de verificar a concentração de solventes residuais bem como a estabilidade térmica das blendas que posteriormente foram dispersas em PLA. A estabilidade térmica é importante para auxiliar na escolha correta das condições de processamento e prevenir possível degradação dos materiais.

A figura 4.1 apresenta as curvas térmicas de TGA e sua respectiva derivada (DTG) para os materiais puros utilizadas neste trabalho.

Através da figura 4.1, é possível observar que os materiais têm boa estabilidade térmica até temperaturas próximas a 250°C. No caso do glicerol a perda de massa ocorre rapidamente a partir de 180°C devido à volatilização desse material. Também é possível observar que o glicerol apresenta perda de ~8% até 150°C. Perdas de massa em tal faixa de temperatura são atribuídas a compostos voláteis, tais como água presente na amostra. De maneira semelhante, a Quitosana apresenta uma perda de ~10m/m na mesma faixa de temperatura de 25 - 150°C. Essa perda também é atribuída à presença de umidade devido ao caráter hidrófilo da Quitosana.

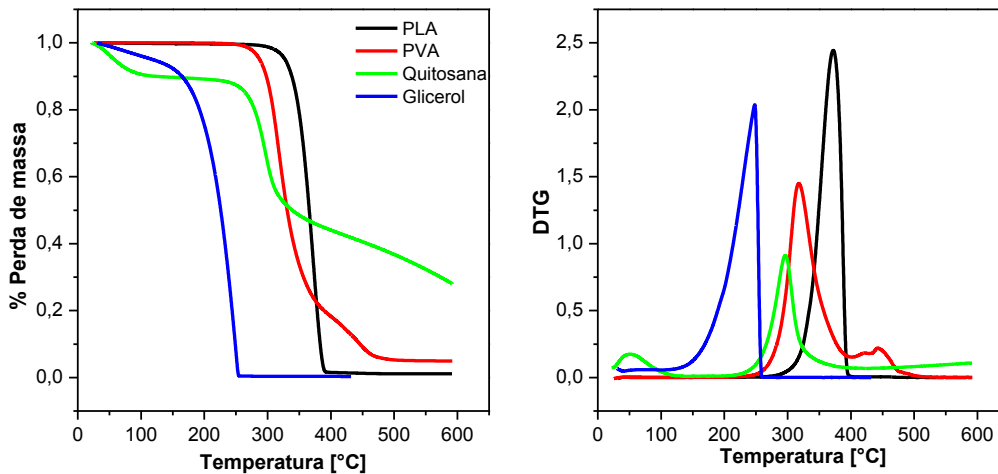


Figura 4.1: Curvas térmicas obtidas por TGA para os materiais puros.

O PVA apresenta uma perda de massa que inicia-se a 260°C referente a degradação deste material. Em especial, este material apresenta uma segunda perda de massa a partir de 400°C. Esta segunda perda é atribuída a decomposição dos subprodutos gerados pela primeira perda de massa a 260°C. Segundo Hay [25], a degradação térmica do PVA pode levar à produção de aldeídos e alcanos nos finais de cadeia quando o material encontra-se no estado fundido. E isto poderia levar à formação de éster vinílico.

As curvas de TGA para as blends PLA/Quitosana com diferentes concentrações podem ser observadas na figura 4.2 a seguir.

As curvas de TGA dos sistemas de PVA/Quitosana revelam 3 faixas de perda de massa. A primeira ocorre na faixa entre 50-250°C. Esta região é a mesma faixa onde ocorre a volatilização do Glicerol. Nesta região além da perda de Glicerol, ocorre a perda de umidade e do resíduo de ácido acético (150°C). Embora a perda de massa até 150°C tenha sido atribuída a solventes residuais e umidade não é possível observar e quantificar com exatidão esses componentes uma vez que o pico de perda de massa do Glicerol ocorre em uma faixa próxima e de maneira muito mais intensa. Uma evidência disso pode ser observada na DTG da blend binária 3. Esta é a blend que contém maior concentração de quitosana (50% em massa).

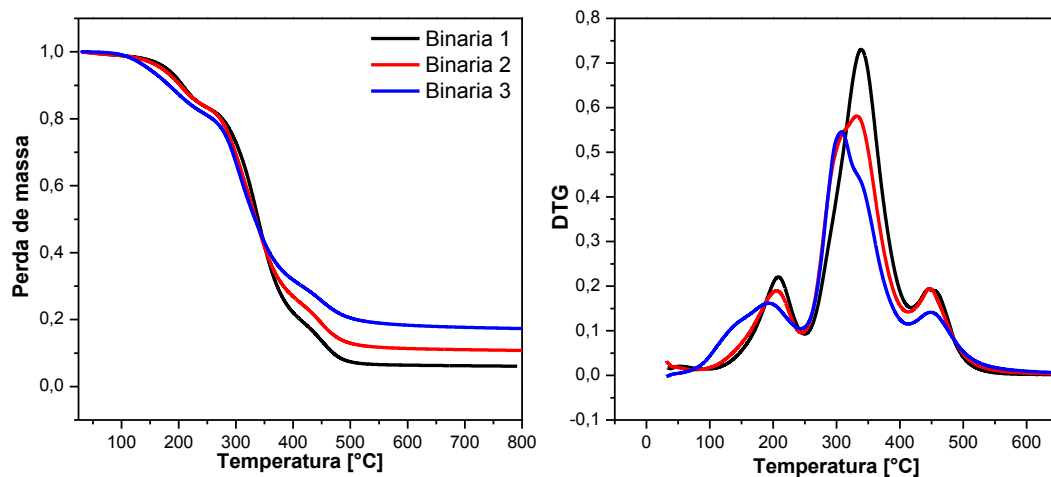


Figura 4.2: Curvas térmicas obtidas por TGA para o sistema PVA/Quitosana contendo o percentual de 10m/m (blenda 1); 25m/m (blenda 2) e 50m/m de quitosana (blenda 3).

A presença de maior concentração de quitosana resulta em maior caráter hidrófilo da blenda além de maior concentração de resíduo de solvente ácido. Como resultado, é observado o alargamento da região onde ocorre a primeira perda de massa para a blenda 3, referente a degradação de glicerol, eliminação de resíduos de ácido acético e umidade.

A segunda região de perda de massa estende-se desde 250 a 400°C. Esta região corresponde à degradação da quitosana (que se inicia em 250°C) e do PVA (que se inicia em 260°C).

A terceira região de perda é referente à decomposição dos subprodutos da degradação térmica do PVA como já discutido anteriormente.

Portanto a temperatura de processamento utilizada para a preparação das blendas ternárias está baseada em considerações da estabilidade térmica obtidas por TGA (~160°C).

#### 4.1.2. Calorimetria exploratória diferencial

As Curvas de DSC para o PVA e Quitosana bem como das blendas PVA/Quitosana plastificadas são apresentadas na figura 4.3

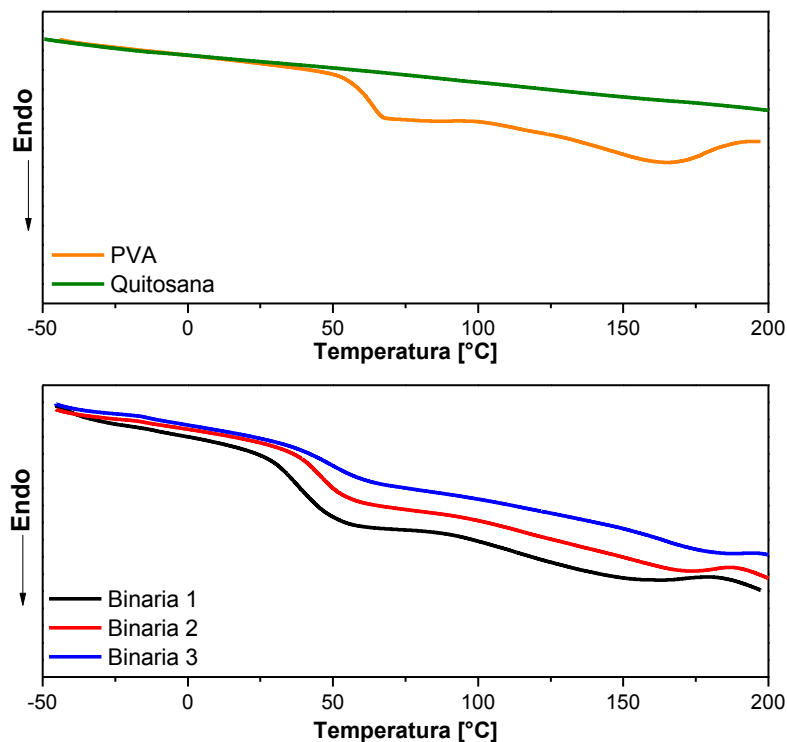


Figura 4.3: Curvas da segunda varredura de DSC para o PVA e Quitosana e para blendas de PVA/Quitosana

A curva de DSC da quitosana não apresenta nenhuma transição detectável pelo DSC. Em função das fortes interações de hidrogênio intermoleculares a temperatura de transição vítrea e de fusão ocorrerá em temperaturas muito elevadas, em geral superiores a própria temperatura de decomposição.

O PVA apresenta  $T_g$  bem definida ( $\sim 61^\circ\text{C}$ ). A fusão deste material é observada por um vale largo na curva da figura 4.3, tendo seu máximo em  $\sim 166^\circ\text{C}$ .

Para as blendas binárias apresentadas, é possível observar que houve uma significativa redução da  $T_g$ . As novas temperatura observadas são 44, 46, 49,3°C para as blendas 1, 2 e 3 respectivamente. Tal fato indica a atuação do Glicerol como plastificante.

Com o aumento da proporção de quitosana na composição da blenda, aumenta a dificuldade para a detecção da  $T_g$ . A temperatura de fusão é

deslocada para valores superiores proporcionalmente ao teor de quitosana. Também é possível observar o efeito do plastificante reduzindo a temperatura de fusão da blenda binária 1 para 159°C. Para as blendas 2 e 3 a temperatura de fusão é observada em 172 e 183°C respectivamente.

As informações mais relevantes coletadas pelas análises térmicas estão resumidas na tabela a seguir:

Tabela 4.1: Transições térmicas e umidade caracterizados para os materiais puros e para as blendas PVA/Quitosana.

<b>AMOSTRA</b>	<b>T<sub>g</sub><sup>1/2</sup><sub>(dsc)</sub></b>	<b>T<sub>m</sub></b>	<b>Degradação</b>	<b>Umidade</b>
<b>PVA</b>	61,4°C	165,6	260°C	0
<b>Quitosana</b>	-	-	250°C	10%
<b>Binária 1</b>	44°C	159°C	249,5°C	2,5%
<b>Binária 2</b>	46°C	172°C	245,7°C	3%
<b>Binária 3</b>	49,3°C	183°C	242,1°C	5,5%

A obtenção do percentual em massa de umidade foi realizada através da perda observada entre 25°C- 150°C nas curvas de TGA.

#### 4.1.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A figura 4.4 representa os espectros de infravermelho para os materiais puros e blendas de PVA/Quitosana.

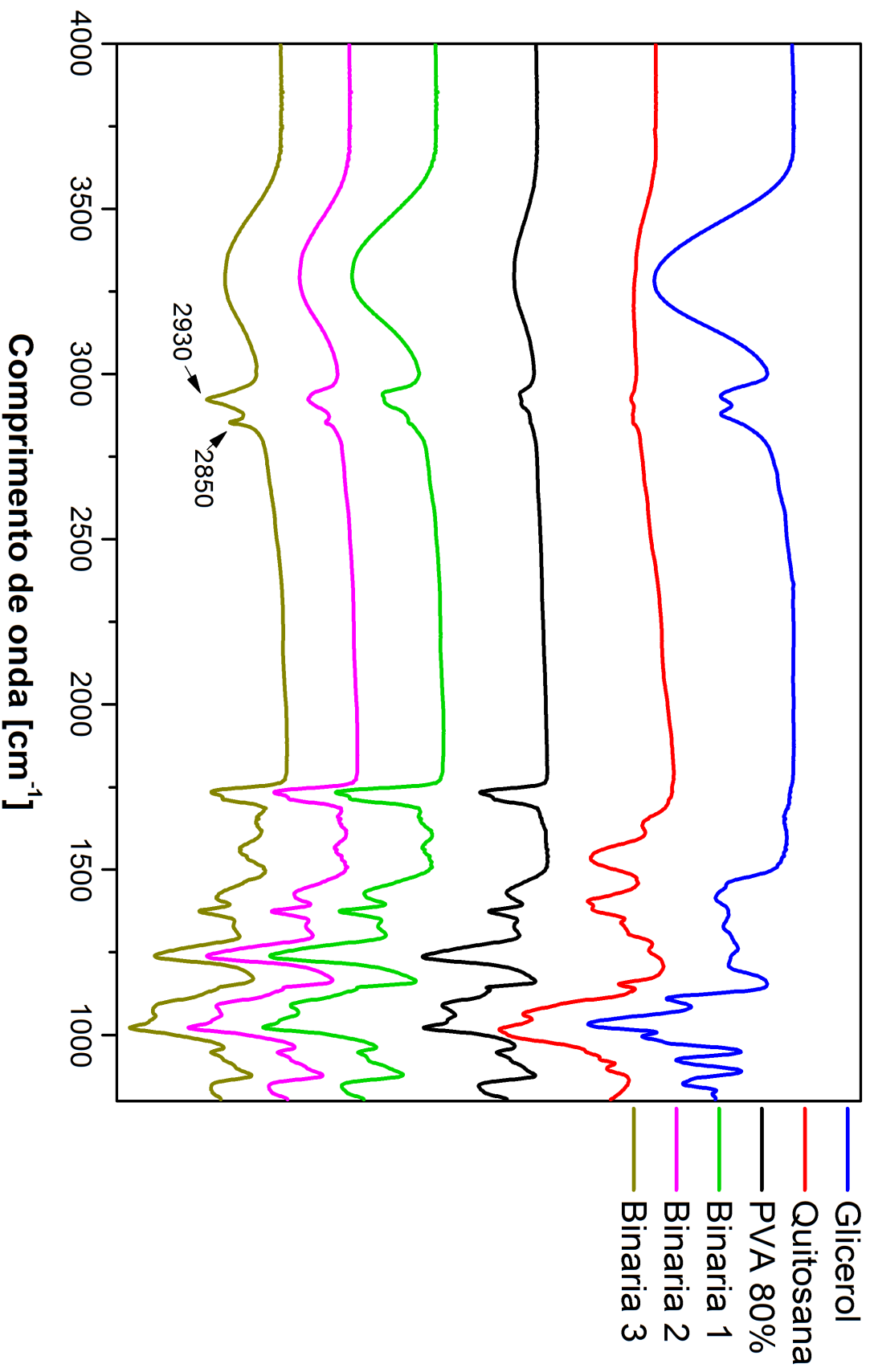


Figura4.4: Espectro de infravermelho para os materiais puros e blendas de PVA/Quitosana.

Através do espectro de FTIR por reflectância, é possível observar que os espectros das blendas poliméricas são basicamente uma soma dos espectros dos materiais puros. Entretanto pode-se observar que os picos presentes nas bandas de 2930 – 2850  $\text{cm}^{-1}$ , referentes à  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}$ , respectivamente, são melhor definidos nas blendas poliméricas, efeito que se intensifica para o pico em 2850 $\text{cm}^{-1}$  referente ao C-H para as blendas com maiores concentrações de quitosana. Para a região entre 1800  $\text{cm}^{-1}$  à 800  $\text{cm}^{-1}$ , tem-se maiores detalhes na figura 4.5 que apresenta o espectro ampliado nesta faixa.

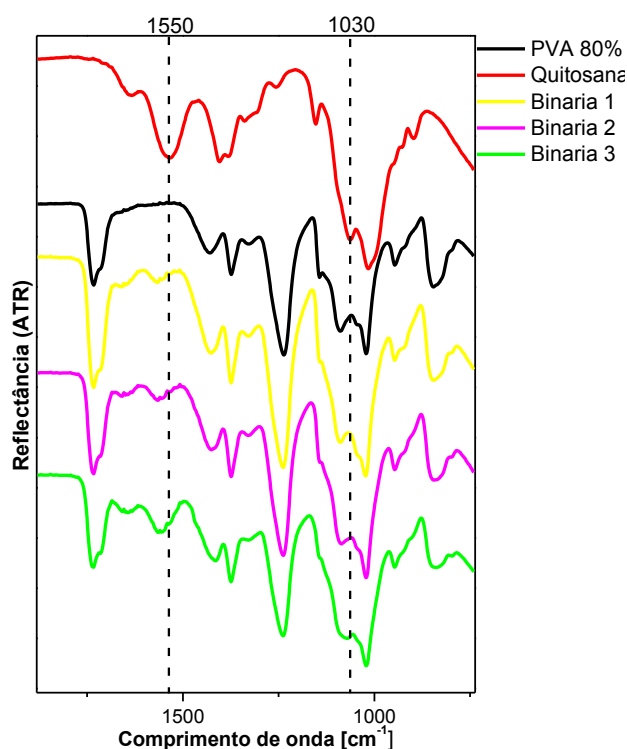


Figura 4.5: Espectro de FTIR ampliado para os materiais puros e blendas de PVA/Quitosana

Com a ampliação do espectro, fica claro o deslocamento da banda de absorção em 1550  $\text{cm}^{-1}$  referente à amina da Quitosana. Este deslocamento é um indicativo de que a amida da quitosana apresenta interações em nível molecular diferente na blenda do que na quitosana em estado puro. Esse tipo de deslocamento pode ser um indicativo de miscibilidade uma vez que em uma blenda imiscível os espectros das blendas deveriam ser as somas dos

espectros de cada componente isolado [26]. Provavelmente, esses grupos estão interagindo com os grupos hidroxilas do PVA e do Glicerol o que resulta em um sistema com boa interação. Também era esperado que bandas de absorção referentes aos grupos  $-OH$  apresentassem deslocamento. No entanto, muitas regiões de absorção de infravermelho das hidroxilas estão em bandas onde a superposição com picos de absorção de outros grupos resultando em uma sobreposição dos picos. A banda em  $1030\text{cm}^{-1}$ , por exemplo, referente ao  $-C-OH_{(s)}$  é bem definido na Quitosana, ao ser observado na blenda polimérica, ele se une a banda bem definida em  $1190\text{cm}^{-1}$  referente ligação C-O. O mesmo resultado é observado por Chen [5] que atribui um deslocamento à essa banda.

Os espectros de FTIR fornecem, portanto, indícios de que o sistema Quitosana PVA apresenta interação química no nível molecular.

Um resultado interessante, que embora não tenha sido estudado profundamente é o efeito da incorporação de Glicerol na composição desta blenda binária. O objetivo desse procedimento experimental foi verificar a influência da quantidade de plastificante (glicerol) na miscibilidade do sistema PVA/Quitosana e facilitar o processamento da blenda por fusão. No caso do PVA o processamento por fusão é em geral realizado na presença de plastificantes, que tem como objetivo reduzir a temperatura de processamento e impedir a degradação térmica do material [27-28]. Para esse experimento, preparou-se a composição de 50m/m quitosana / 50m/m PVA e nesta foi adicionada diferentes concentrações de glicerol em uma faixa de 5 – 40m/m da massa total dos polímeros. O preparo dos filmes seguiu o procedimento descrito em 3.2.1. As blendas obtidas foram então caracterizados via FTIR. Não foram observadas evidências de mudança do grau de mistura deste sistema como é possível observar nos espectros de FTIR da figura 4.6. Porém, ao tentar se determinar o teor máximo de plastificante, foi possível obter amostras com concentrações de Glicerol de até 200% em relação à massa de PVA/Quitosana. Nessa situação o sistema passa a ser denominado não mais como blenda, mas sim géis de PVA/Quitosana. Esse resultado é interessante, já que para a formação de um gel é necessário que ocorra forte interação



química. A figura 4.6 apresenta os espectros de FTIR para os Géis de PVA/Quitosana.

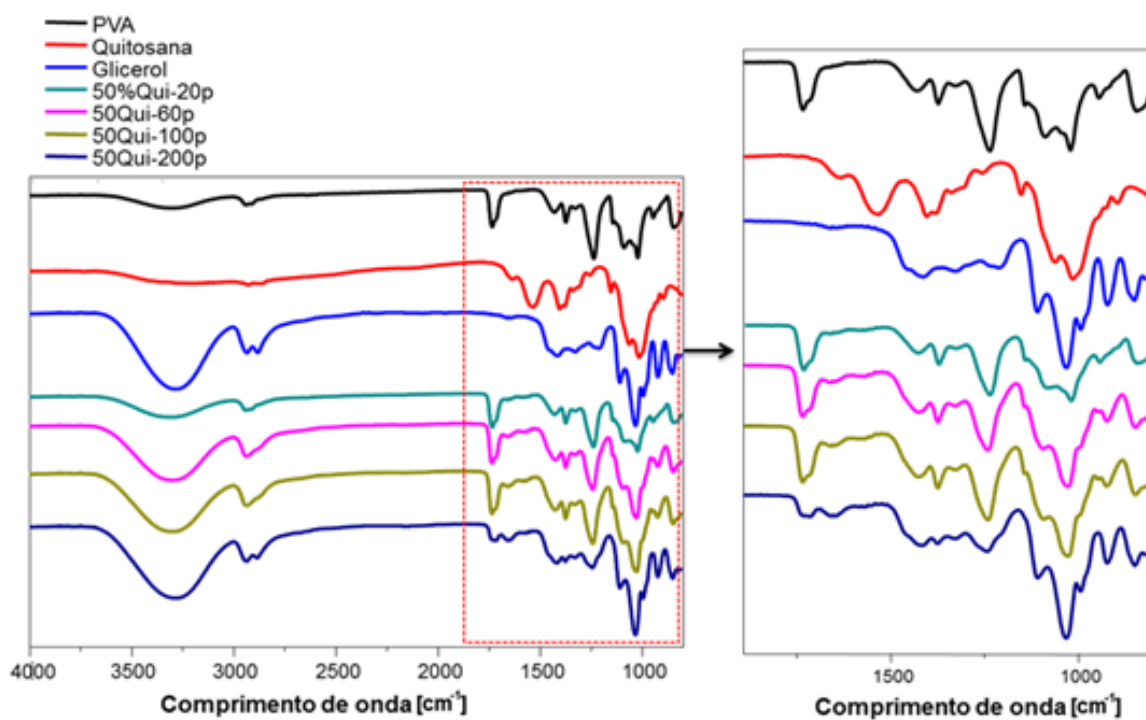


Figura 4.6: Espectros de FTIR para os géis de PVA/Quitosana.

#### 4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 4.7 apresenta as morfologias da superfície de fratura frágil observadas por MEV do PVA e Quitosana puros.

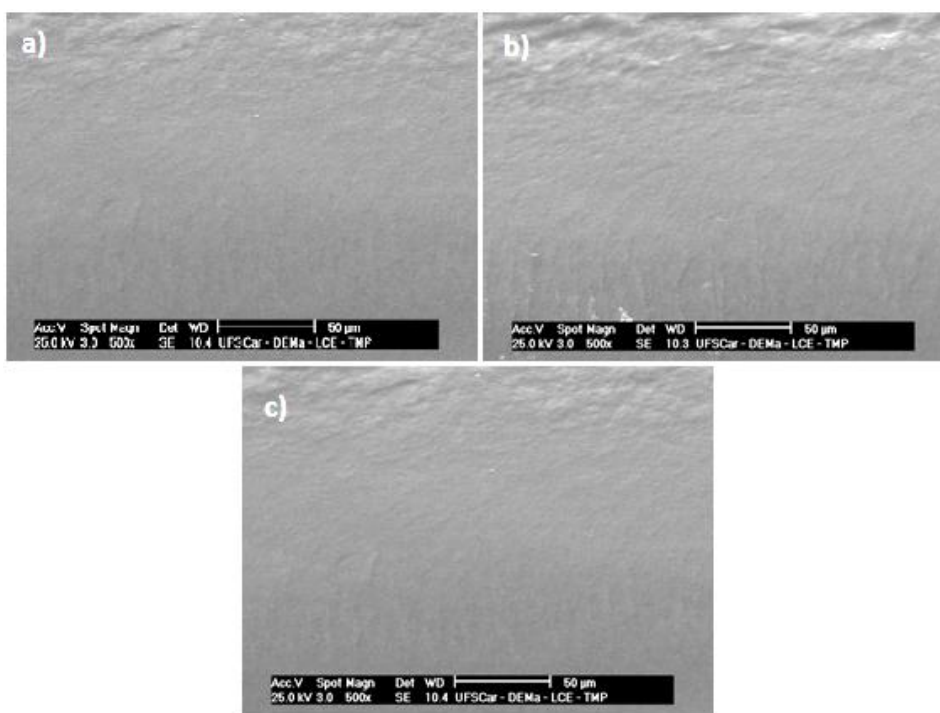


Figura 4.7: Micrografia das superfícies de fratura frágil (fraturadas em N<sub>2</sub> líquido) observadas por MEV para as blendas, a) Binária 1 b) Binária 2 c) Binária 3.

A observação das superfícies de fratura criogênica apresentadas na figura 4.7 não revela fases distintas ou a presença de descolamentos interfaciais. Esse resultado corrobora com o resultado das análises de FTIR no sentido de que as blendas PVA/quitosana constituem um sistema miscível onde ocorre interação química no nível molecular. Entretanto, não é possível afirmar a presença ou não de fases distintas uma vez que não foi realizado um tingimento ou extração de fases. A presença de certa rugosidade que é observada com maior efeito no “topo” das imagens pode ser atribuída à efeitos de preparação das amostras durante a criofratura ou mesmo ao fato de que o PVA apresenta uma certa cristalinidade.

#### 4.1.5. Reometria Capilar

A reometria capilar foi utilizada com o propósito de verificar o comportamento reológico da fase dispersa (PVA/Quitossana) e da matriz de

PLA. Na figura 4.8 são apresentas as curvas de tensão em função da taxa de cisalhamento para as blendas binárias e PLA obtidas por reometria capilar a 140°C.

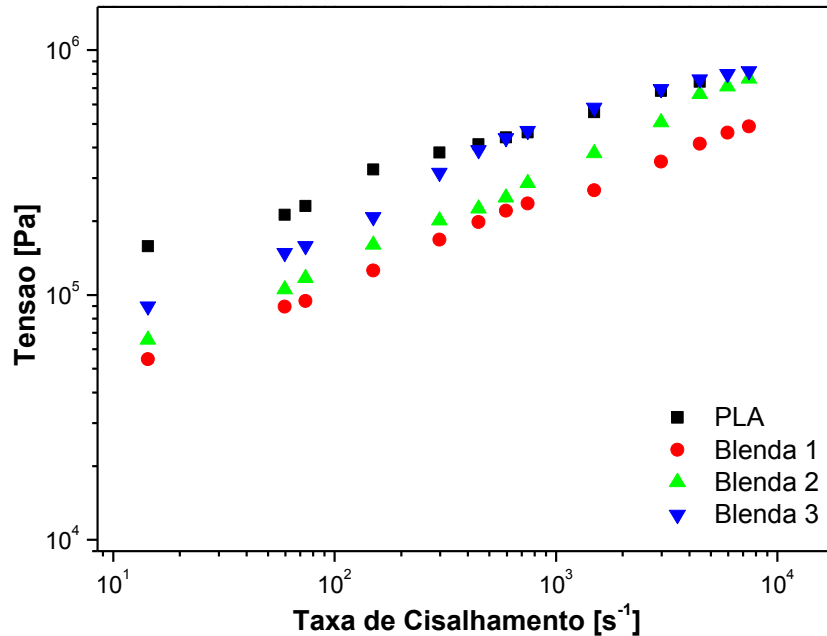


Figura 4.8: Gráficos de Tensão versus taxa de cisalhamento para as 3 composições da fase dispersa e da matriz polimérica de PLA.

A relação linear de tensão versus taxa de cisalhamento obtida para os materiais da figura 4.8 indica que os materiais apresentam comportamento de fluídos descritos pelo modelo de lei das potências. Esse comportamento é descrito segundo a equação;  $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ , onde  $\tau$  é a tensão,  $\eta$  a viscosidade e  $n$  o índice de pseudo plasticidade[29]. No modelo de lei das potências, a viscosidade  $\eta$  pode ser expressa pela relação;  $\eta = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$ , onde  $m$  é a consistência e  $n$  é o índice de pseudoplasticidade. Portanto, é possível observar que as inclinações das curvas são próximas, o que representa índices de pseudoplasticidades próximos. A tabela 4.2 apresenta os valores de  $n$  para as blendas testadas.

Tabela 4.2: Valores de índice de pseudoplasticidade para o PLA e blendas de PLA/Quitossana.

Amostra	n
PLA	0,28
Binária 1	0,35
Binária 2	0,38
Binária 3	0,40

A figura 4.9 apresenta curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as diferentes composições da fase dispersa e para o PLA, obtidas por reometria capilar a 140°C.

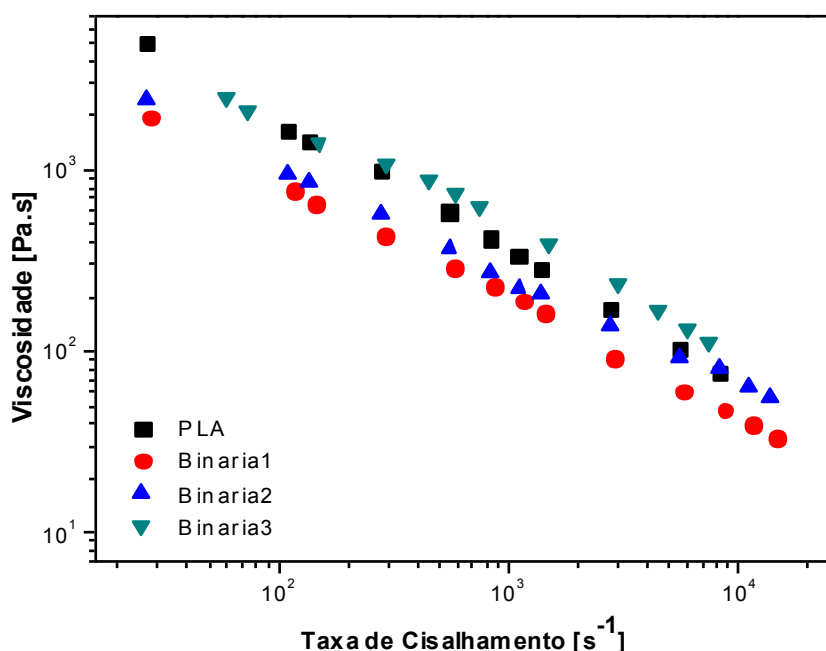


Figura 4.9: Gráficos de viscosidade versus taxa de cisalhamento para as composições da fase dispersa e da matriz polimérica de PLA.

Através da figura 4.9 é possível observar que tanto a matriz polimérica quanto as diferentes composições das blendas PLA/Quitossana apresentam comportamento pseudoplástico onde a viscosidade do material diminui com o aumento da taxa de cisalhamento.

A figura 4.10 apresenta um gráfico de razão de viscosidade entre as diferentes composições da fase dispersa e a matriz em função da taxa de cisalhamento.

De acordo com a teoria de Taylor [24], quando a razão de viscosidade de um fluido newtoniano disperso em outro fluido também newtoniano estiver entre 0,7 e 3,7, espera-se que sob fluxo cisalhante a fase dispersa se alongue e se rompam por mecanismos de instabilidade capilar. Entretanto, cabe ressaltar que para a obtenção das blendas ternárias foi utilizado o processamento via reômetro de torque onde há a presença de fluxos elongacionais e o efeito de coalescência de partículas, situações não abordadas neste modelo.

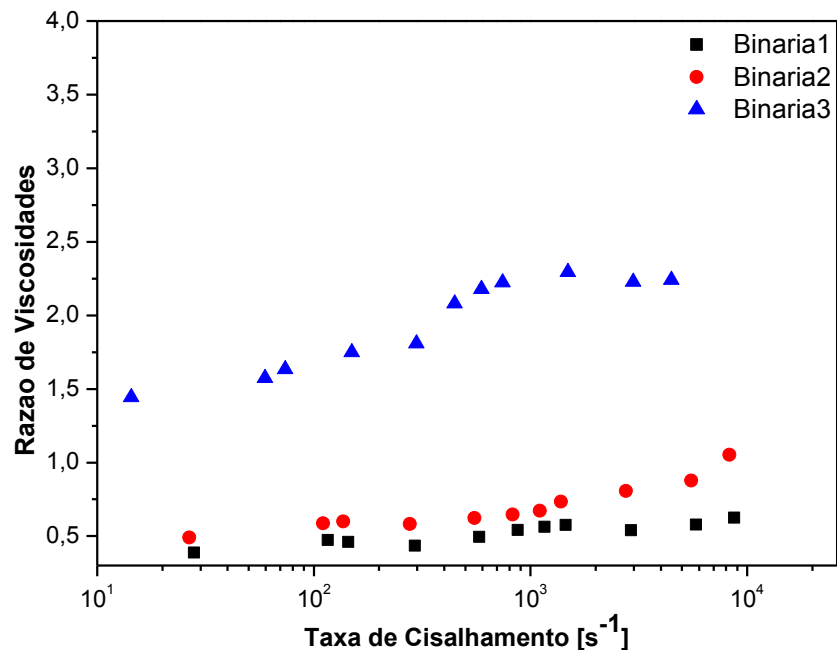


Figura 4.10: Razão de Viscosidades entre as diferentes composições da fase dispersa e o PLA em função da Taxa de cisalhamento.

Com base nos gráficos obtidos via reometria capilar, espera-se que as blendas de PLA/PVA/Quitossana fossem compostas por uma fase dispersa esférica com tamanho reduzido e tivessem uma boa dispersão na matriz uma vez que a razão de viscosidades encontrada para as blendas de PVA/Quitossana encontram-se dentro do intervalo estimado pelo modelo de

Taylor. Entretanto esses resultados foram parcialmente confirmados pelas análises de Microscopia eletrônica de Varredura nas blendas ternárias.

O presente tópico abordou os resultados obtidos para blendas de PVA/Quitosana. O sistema aqui caracterizado foi então incorporado aos peletes de PLA e processados no reômetro de torque resultando nas blendas ternárias. Os resultados obtidos para o composto PLA/PVA/Quitosana processados por fusão são apresentados a seguir:

## **4.2. Blendas de PLA/PVA/Quitosana**

### *4.2.1. Reometria de Torque*

Os pós obtidos pela moagem de cada uma 3 composições das blendas binárias, foram então misturados aos peletes de PLA na proporção fixa de 75m/m PLA e 25m/m da fase dispersa (PLA/Quitosana). Deste modo, obtiveram-se 3 composições ternárias.

As condições de processamento foram determinadas baseando-se em informações sobre o processamento de PLA e Quitosana no estado fundido encontrado no trabalho de V.M. Correlo [19], bem como a estabilidade térmica do PLA e PVA. [30-31.].

A temperatura de processamento foi de 140°C, rotação de 80rpm e tempo de residência de 4 minutos. Embora o tempo de residência para a mistura seja de 4 minutos, realizou-se um experimento de reometria de torque para 10 minutos visando acompanhar a estabilidade da mistura em longos períodos de processamento. A figura 4.11 apresenta as curvas de torque e temperatura do fundido em função do tempo de processamento para o PLA e para as composições ternárias.

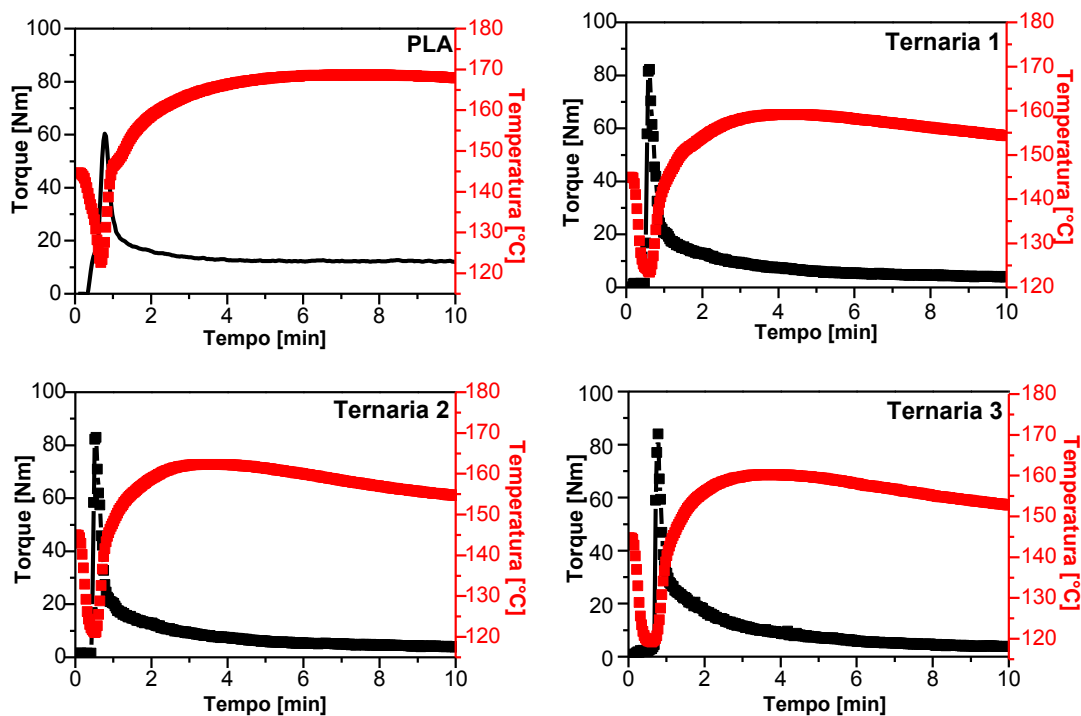


Figura 4.11: Variação de torque e temperatura do fundido em função do tempo de mistura em reômetro de torque à 140°C e 80rpm para o PLA e composições ternárias.

Embora o tempo de mistura dos compostos ternários seja de quatro minutos, realizou-se esse experimento com tempo de mistura de 10 minutos para acompanhar o comportamento dos materiais em longos períodos de processamento e sua degradação durante o processo.

Comparando-se os resultados, pode-se observar que o PLA apresenta um valor de torque de pico inferior ao dos compostos ternários. Esse torque mais elevado nas blendas era esperado mediante a dificuldade de se processar a Quitosana e o PVA mesmo que com a presença de plastificante. Entretanto o torque resultante de 80Nm é compatível com os métodos de processamento no estado fundido como extrusão por exemplo.

A estabilidade do torque após a fusão dos materiais é uma informação importante que pode ser observadas nas curvas de reometria de torque. O equilíbrio do torque em um material fundido é um indício de que a viscosidade é mantida constante; ou seja, o material não é degradado termicamente de maneira agressiva reduzindo abruptamente sua massa molar.

Pode-se observar que o PLA apresenta boa estabilidade e atinge o equilíbrio de torque no quarto minuto de processamento. Já os compostos ternários exibem constante queda na viscosidade, mesmo com a queda na temperatura do fundido, evidenciando sua degradação durante o processo.

As temperaturas do fundido que podem ser observadas na figura 4.11 é o resultado da combinação da temperatura de processamento ajustável (140°C) e do aquecimento viscoso, proporcional a viscosidade e taxa de cisalhamento. Pode-se observar que em todas as composições, essa temperatura não foi superior a 165°C. Isso porque um dos mecanismos de degradação da matriz de PLA é o processo de transesterificação esse processo é acelerado em temperaturas superiores a 180°C. Portanto escolheu-se a temperatura de 140°C para o processamento, pois a essa é a menor temperatura conseguida que combina boas condições de processamento e temperaturas do fundido inferiores a 165°C em todas as composições ternárias.

As amostras processadas por 4 minutos foram levadas a um molde de alumínio com dimensões de 70x35x0,5 mm e submetido a prensagem a 160°C e 4 toneladas por 30 segundos. A amostra obtida foi então caracterizada

#### 4.2.2. *Análise Termogravimétrica*

As curvas de TGA bem como as respectivas derivadas (DTG) das blendas ternárias de PLA/PVA/Quitosana são apresentados na figura 4.12.

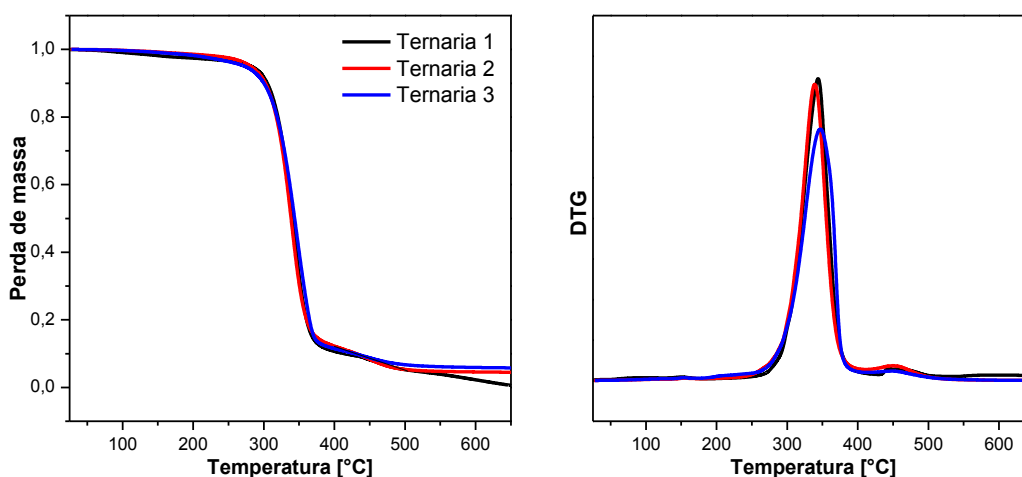


Figura 4.12: Curvas de TGAs e DTG para as blendas de PLA/PVA/Quitosana.



É possível observar que as blendas ternárias obtidas apresentaram duas perdas de massa bem definidas. Não é possível observar a perda de massa referente à presença de glicerol (que ocorre a partir de 180°C) em nenhum dos casos. A primeira perda refere-se à estabilidade térmica propriamente dita e ocorre a aproximadamente 254°C. Esta temperatura é aproximadamente a mesma para as três composições. Este é um indício de que o Glicerol foi de fato incorporado na blenda polimérica. A segunda perda de massa que tem início em ~400°C é referente aos subprodutos da degradação do PLA.

#### 4.2.3. Calorimetria exploratória diferencial.

As curvas de DSC para os materiais puros e para as Blendas ternárias de PLA/PVA/Quitosana obtidas por fusão são apresentadas na figura 4.13.

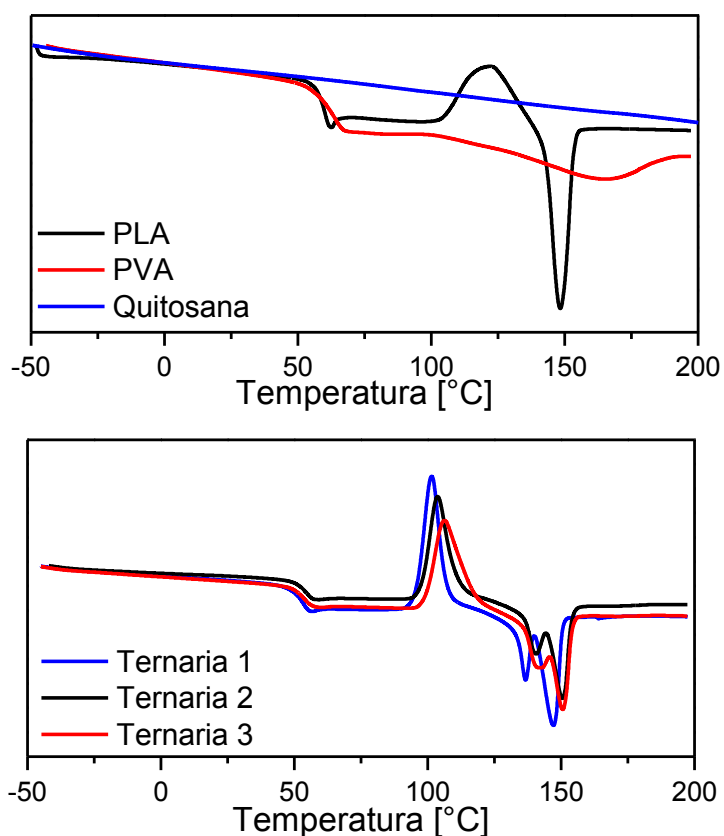


Figura 4.13: Curvas da segunda varredura de DSC para os materiais puros e para as Blendas ternárias de PLA/PVA/Quitosana

A curva de DSC do PLA indica uma  $T_g$  bem definida a  $58^\circ\text{C}$ . Ele também apresenta cristalização durante o aquecimento, evidenciado pelo pico exotérmico em  $120^\circ\text{C}$ . O vale de fusão é bem definido e ocorre a  $148^\circ\text{C}$ .

Nas blendas ternárias, pouco se pode dizer sobre modificações observadas nas  $T_g$ s. Embora seja observada apenas uma única  $T_g$  o que seria o indício de uma blenda polimérica miscível, contudo os valores de  $T_g$ s do PVA e do PLA são muito próximos um do outro, não sendo possível distingui-los separadamente. As temperaturas de transição vítrea apresentaram pequena redução em relação PLA, sendo que a maior variação foi para a blenda 3 com o valor pouco expressivo de  $-5^\circ\text{C}$ .

Já quanto à temperatura de cristalização, os resultados foram mais expressivos. É possível observar que com a presença da fase dispersa, o pico de cristalinidade tornou-se mais intenso e estreito. Com a diminuição do teor de PVA e aumento do teor de quitosana nas blendas 2 e 3, esse pico tornou-se menos intenso porém mais largo. Esse efeito foi atribuído a presença de PVA uma vez que esse tipo de efeito não foi observado nas blendas PLA/Quitosana (ver seção 4.2.4). Uma evidência adicional da atuação do PVA como agente indutor e facilitador da cristalização do PLA é encontrada na região entre  $80-170^\circ\text{C}$  da figura 4.13 onde há fusão da blenda polimérica. Nesta faixa de temperatura são evidenciados 2 eventos endotérmicos. Para a blenda ternária 1 por exemplo, o primeiro vale ocorre a  $137^\circ\text{C}$ . Este vale apresenta menor intensidade, portanto ele deve estar relacionado à cristalinidade da fase dispersa. Logo não só o PVA atua como agente facilitador da cristalização do PLA, como o PLA atua de maneira mútua na cristalização do PVA presente na fase dispersa uma vez que esse vale agora é bem definido, ao contrário do observado nos resultados de DSC da blenda binária isolada. Com a diminuição do teor de PVA das blendas ternárias 2 e 3, esse vale também é reduzido dando indícios de que o primeiro evento de fusão é relacionado ao PVA. Neste caso, a temperatura de fusão observado na blenda binária 1 descrito em 4.1.3 que foi de  $\sim 160^\circ\text{C}$ , agora encontra-se reduzido a  $137^\circ\text{C}$ . Isso ocorre, provavelmente, pela imiscibilidade inerente entre o PVA e a matriz polimérica de PLA. O segundo evento de fusão observado na figura 4.12 é

atribuído ao PLA devido a profundidade do evento e sua ocorrência a temperaturas quase coincidentes a fusão do PLA puro (148°C).

#### 4.2.4. Análise térmica dinâmico-mecânica

A técnica de DMA foi utilizada com o objetivo de determinar o comportamento mecânico das blendas em função da temperatura, com ênfase na investigação da miscibilidade e compatibilidade das lendas ternárias de PLA/PVA/Quitosana.

As curvas de tangente de perdas,  $\tan \delta$ , obtidas por DMA para os materiais puros e para as blendas ternárias 1,2 e 3, são apresentadas na Figura 4.14.

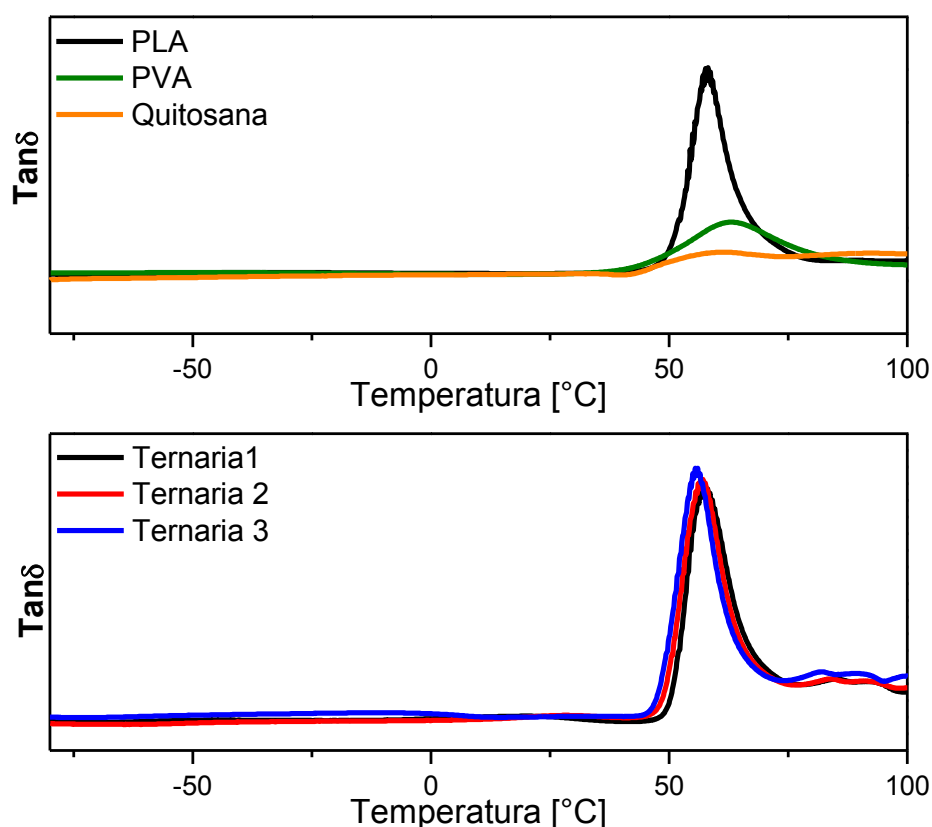


Figura 4.14: Curvas de tangente de  $\delta$  para PLA, PVA, Quitosana e para as blendas ternárias obtidas por fusão.

A amostra de Quitosana caracterizada por esta técnica trouxe complicações experimentais para a preparação do corpo de prova. Como os filmes para este teste precisam apresentar espessuras consideráveis (maiores

que 0,5mm) encontrou-se dificuldade em se obter filmes por solução com espessura elevada ao mesmo mantê-la constante por toda a extensão da amostra. Por outro lado mesmo com o preparo dos corpos de prova e com a análise de DMA, a observação de transições térmicas da quitosana é complicada em virtude de suas propriedades físicas. A pequena variação observada em 50°C está associada a um efeito de contração do corpo de prova.

Tanto o PVA quanto o PLA apresentam  $T_g$ s bem definidas em 58 e 63 °C respectivamente. De maneira análoga aos resultados encontrados no DSC, os gráficos de  $\tan\delta$  obtidos pelos ensaios de DMA ilustrados na figura 4.13 revelam uma única  $T_g$  para os compostos ternários. Ao contrario do que o resultado pode sugerir a blenda ternária de PLA/PVA/Quitosana não é miscível, fato comprovado pelos resultados microscopia eletrônica de varredura (ver 4.2.5). Sendo assim, a técnica de DMA não apresenta sensibilidade o suficiente para captar a presença das  $T_g$ s destes materiais nesta blenda polimérica.

As curvas de módulo elasticidade,  $E'$  das blendas ternárias são apresentadas na figura Figura 4.15: Gráficos de  $E'$  em função da temperatura obtida via DMA para os materiais puros e a blendas ternárias obtidas por fusão.

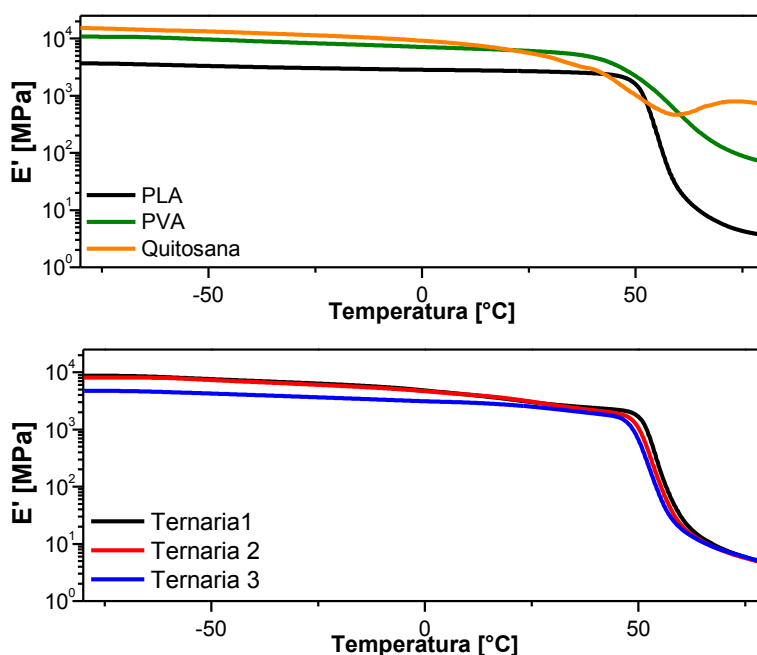


Figura 4.15: Gráficos de E' em função da temperatura obtida via DMA para os materiais puros e a blendas ternárias obtidas por fusão

As três blendas apresentaram comportamento similar para as curvas de E' em função da temperatura. Esse resultado pode ser também considerado uma evidência da boa compatibilidade do sistema. Contudo, a observação das curvas dos componentes puros não é muito diferente, o que também justifica o resultado obtido.

As principais transformações térmicas bem como a presença de resíduos de solventes para os compostos ternários encontram-se resumidos na tabela 4.3.

Tabela 4.3 : Transições térmicas e voláteis caracterizados para os materiais puros e para as blendas ternárias

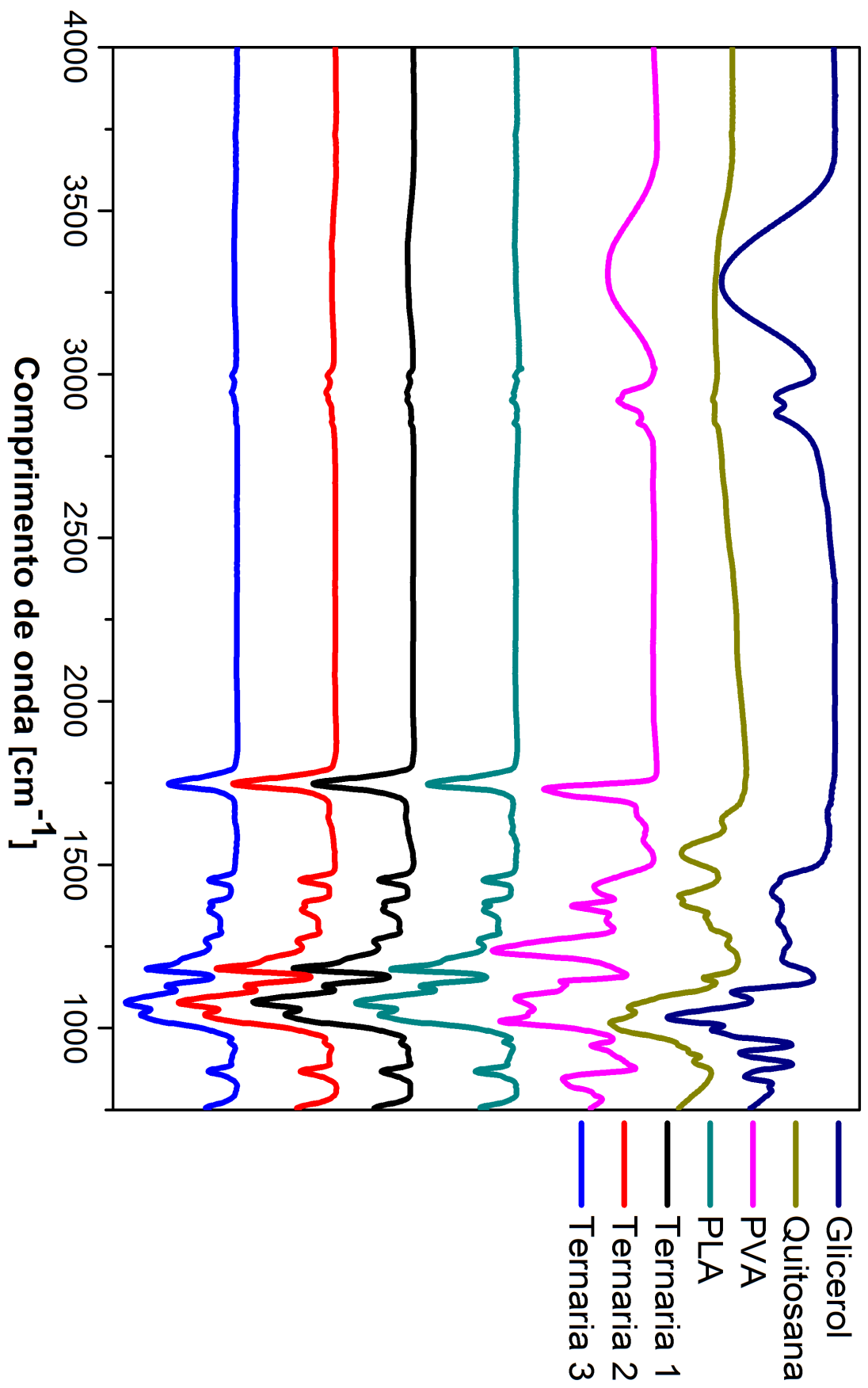
AMOSTRA	T <sub>g</sub> <sup>1/2</sup> <sub>(dsc)</sub>	T <sub>g(DMA)</sub>	T <sub>m</sub>		Degradação	Voláteis
PLA	58°C	58°C	148°C		260°C	0
PVA	61°C	63°C	166°C		220°C	0
Quitosana	-	-	-		210°C	10%
Glicerol	-	-	-		150°C	7,6%
			T <sub>m1</sub>	T <sub>m2</sub>		
Ternária 1	53°C	58°C	137°C	147°C	254°C	<1%
Ternária 2	54°C	57°C	141°C	151°C	258°C	<1%
Ternária 3	55°C	56°C	142°C	156°C	256°C	<1%

A obtenção do percentual em massa de umidade foi realizada através da perda observada entre 25°C- 150°C nas curvas de TGA.

#### 4.2.5. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A figura 4.16 apresenta o espectro de infravermelho para os materiais puros e para as blendas ternárias. Através dos espectros apresentados na figura 4.16, é possível observar que os compostos ternários, ao contrário das blendas binárias, não apresentam modificações quando comparadas ao espectro do PLA puro.





A figura 4.17 apresenta a região entre  $750\text{-}1800\text{cm}^{-1}$  ampliada.

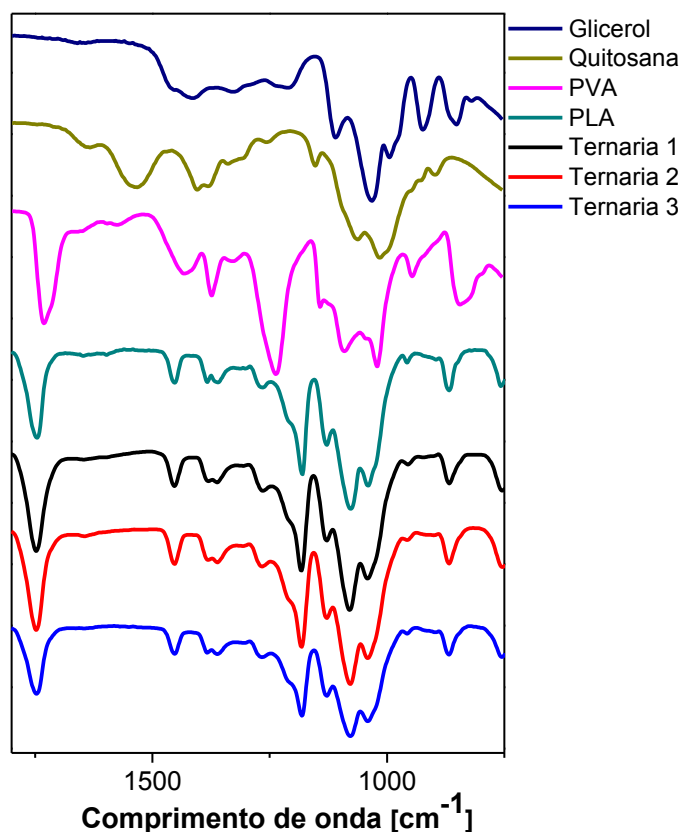


Figura 4.16: Espectro de FTIR ampliado para os materiais puros e compostos ternários.

#### 4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 4.18 apresenta as micrografias de MEV para as blendas ternárias obtidas por fusão. Em a), b) e c), são apresentadas as morfologias das amostras criogênico fraturadas e da morfologia com a extração da fase dispersa para as amostras ternárias 1, 2 e 3 respectivamente.

Para as amostras ternárias 1 e 2 é possível observar que não há presença clara de interfaces neste sistema o que indica boa interação química e a fusão de fato da matriz e da fase dispersa, resultado contrário obtido por Sébastien [3] quando estudou o sistema PLA/Quitosana. A presença de fases e sua dispersão se torna evidente com a extração da fase dispersa.



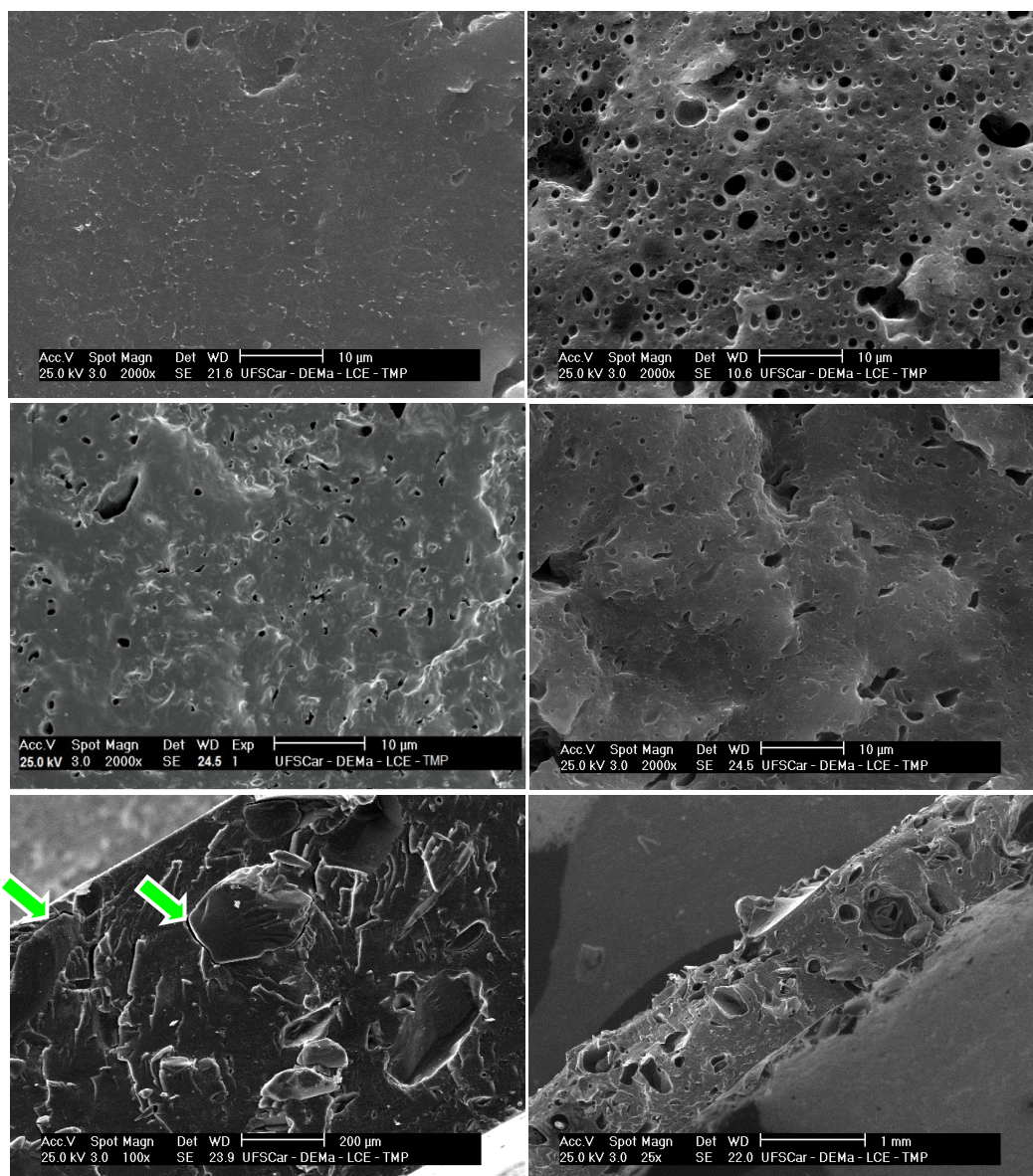


Figura 4.17: Micrografias de MEV para as blendas ternárias 1, 2 e 3

A blenda ternária 1 apresentou razão de viscosidades de 0,4. De acordo com Taylor, há boa dispersão e as partículas se apresentam em formato esférico. Esta previsão é, portanto comprovada pelos resultados de MEV. A dispersão observada na a blenda 2 não foi tão satisfatória quanto a observada na blenda 1. Observa-se também, que há um predomínio de partículas com formato alongado, evidenciando que a taxa de cisalhamento não foi suficiente para promover a cominuição da fase dispersa.

Portanto, o método proposto neste trabalho mostrou-se bastante satisfatório e, até onde se sabe, é o primeiro registro onde a quitosana é, de fato, incorporada a blendas poliméricas por fusão.

Pode-se observar que a amostra 3, onde há menor teor de PVA e maior teor de Quitosana na fase dispersa, ocorre descolamento nas regiões interfaciais, indicadas pelas setas em verde, indicando que a dispersão das blendas de PVA/Quitosana é altamente dependente do teor de PVA. Comparando-se as morfologias das blendas 1, 2, e 3 pode-se concluir que o PVA interfere de maneira decisiva no formato, tamanho e distribuição da fase dispersa na blenda polimérica evidenciando seu papel de compatibilizante deste sistema.

Os resultados também apontam a necessidade de um teor mínimo de PVA ente 75- 80m/m em relação à Quitosana para que haja, de fato, a fusão da fase dispersa. Entretanto, o sistema PVA/Quitosana é sensível a variáveis que são inerentes aos materiais, como massa molar, grau de desacetilação e grau de hidrólise. Esses fatores podem ser estudados e otimizados para que o sistema apresente o maior teor possível de quitosana e o menor de PVA.

### **4.3. Sistema PLA/Quitosana**

Com o objetivo de determinar o comportamento do sistema PLA/quitosana, pela incorporação da quitosana diretamente ao PLA, foram realizadas misturas desses polímeros em um reômetro de torque nas mesmas condições das blendas ternárias. Os resultados são apresentados na Figura 4.19.

#### *4.3.1. Reometria de Torque*

A seguir, são apresentadas as curvas de torque e temperatura do fundido em função do tempo de residência para misturas de PLA/Quitosana.

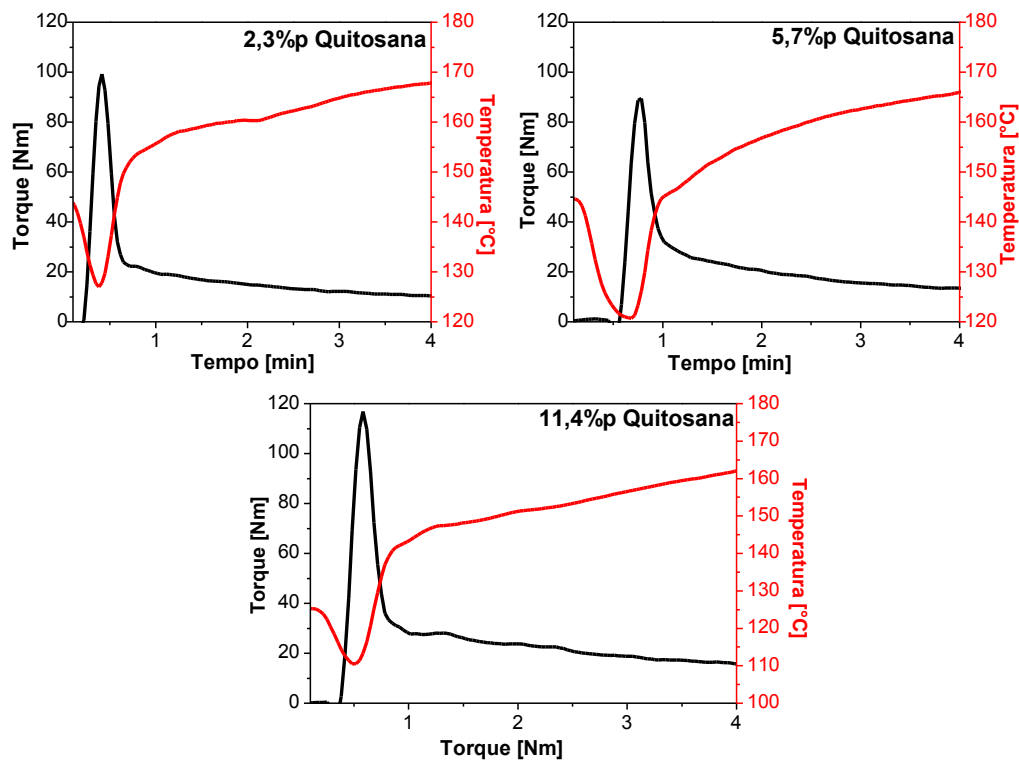


Figura 4.18: Curvas de reometria de torque para as misturas de PLA/Quitosana nas proporções de 2,3m/m; 5,7m/m e 11,4m/m de quitosana

É possível verificar na figura 4.19 que com a variação da concentração de quitosana não há alterações significativas no comportamento das misturas. De um modo geral, o comportamento da curva de torque com o tempo de mistura é muito semelhante nos três casos. É possível observar que o torque mínimo atingido em 4 minutos é crescente com o aumento de quitosana. Este comportamento é esperado uma vez que a quitosana não funde e atua como uma carga. Este torque também mais elevado que nas curvas das blendas ternárias, indica, portanto, uma possível degradação do sistema ternário causado por resíduo de ácido acético, proveniente do processo de dissolução da quitosana.

#### 4.3.2. Calorimetria exploratória diferencial.

As curvas de DSC das blendas PLA/quitosana são apresentadas na figura 4.20.

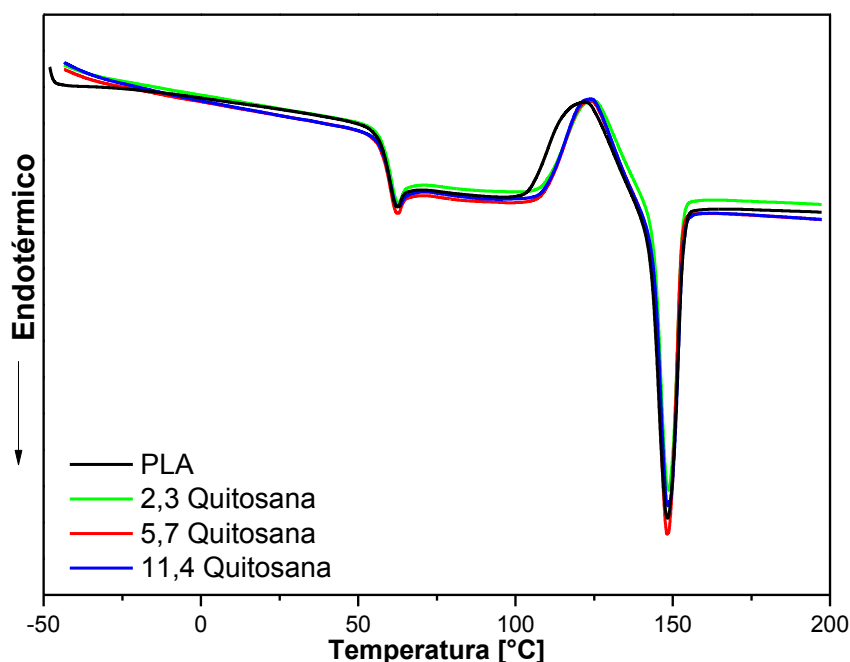


Figura 4.19: Curva de DSC para PLA e misturas de PLA/Quitosana.

Observa-se através da figura 4.20, que ao contrário do sistema ternário, a mistura direta de quitosana não apresenta mudanças significativas no sistema indicando a quitosana está presente de fato como uma carga orgânica

Correlo et al [19] observou que ao incorporar 50m/m de Quitosana em PLA via mistura no estado fundido, houve redução na temperatura de início de cristalização a frio de 107°C para o PLA puro para 89°. Ele atribuiu esse efeito a degradação do PLA causada pela presença de umidade na quitosana e condições agressivas de processamento. Este resultado indica que as condições de processamento adotadas neste trabalho são suficientes para prevenir o PLA quanto a degradação causada por presença de água uma vez que este efeito não foi observado em 4.20. Entretanto, o sistema ternário PLA/PVA/Quitosana, que segue as mesmas condições, apresenta indícios de degradação. Este resultado ilustra, portanto, que o resíduo de ácido acético tem papel importante na degradação do PLA.

#### 4.3.3. Análise térmica dinâmico-mecânica

Figura 4.21 e 4.22 apresentam as curvas de  $E'$  e tangente de  $\delta$  obtidas por DMA para PVA, PLA, blendas ternárias e mistura PLA/quitosana.

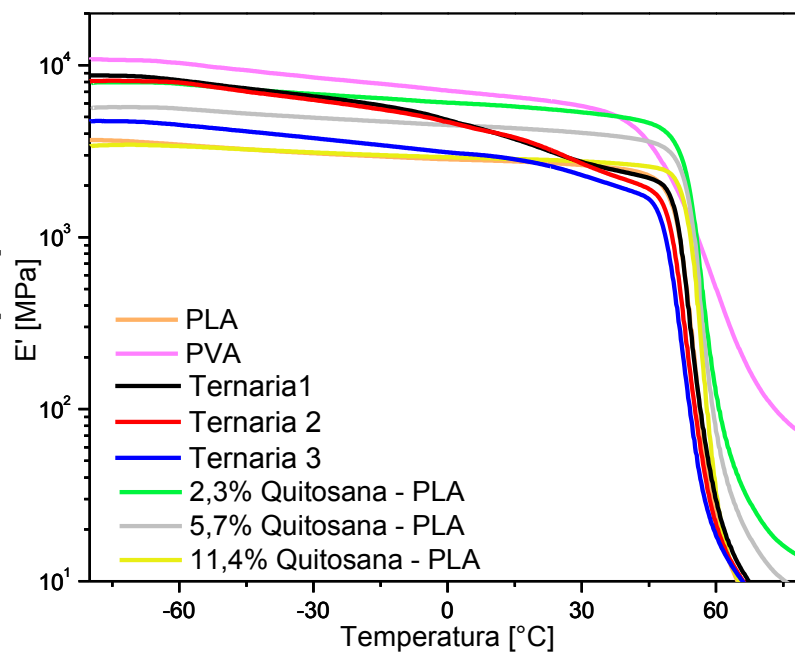


Figura 4.20: Curvas de  $E'$  obtidas por DMA para PVA, PLA, blendas ternárias e mistura PLA/quitosana

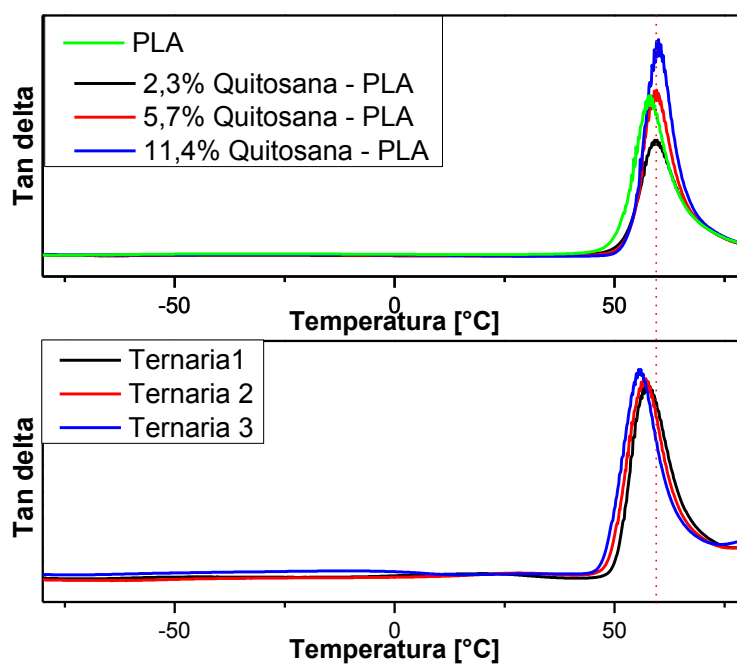


Figura 4.21: Curvas de tangente de  $\delta$  obtidas por DMA para, PLA, blendas ternárias e mistura PLA/quitosana

Pode-se observar que não há mudanças significativas no comportamento das misturas em função do aumento do teor de quitosana. As principais transições

térmicas para as blendas ternárias e compostos de PLA/quitosana são apresentados na tabela 4.4

Tabela 4.4: Transições térmicas e voláteis caracterizados para os materiais puros, blendas Ternárias e compostos PLA/Quitosana

AMOSTRA	$T_g^{1/2}$ (d sc)	$T_{g(DMA)}$	$T_m$	Degradação	Voláteis	
PLA	58°C	58°C	148°C	260°C	0	
PVA	61°C	63°C	165°C	220°C	0	
Quitosana	-	-	-	210°C	10%	
			$T_{m1}$	$T_{m2}$		
Ternária 1	53°C	57°C	136°C	147 °C	254 °C	<1%
Ternária 2	54°C	57°C	140°C	150°C	257°C	<1%
Ternária 3	54°C	55°C	142°C	156°C	256°C	<1%
2,3%Qui-PLA	59°C	59°C	148°C	275°C	-	
5,7%Qui-PLA	59°C	60°C	148°C	275°C	-	
11,4%Qui-PLA	59°C	60°C	148°C	275°C	-	

A obtenção do percentual em massa de umidade foi realizado através da perda observada entre 25°C- 150°C nas curvas de TGA.

Através da tabela 4.4 pode-se observar que as propriedades térmicas do PLA são pouco afetadas pela incorporação direta de quitosana. O mesmo não ocorre para as blendas ternárias indicando, de fato, que o método de processamento proposto neste trabalho é satisfatório quanto a incorporação de quitosana a matriz de PLA dentro das condições de processamento e materiais aqui utilizados.

#### 4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografia de microscopia eletrônica de varredura das blendas PLA/quitosana são apresentadas na figura 4.23.

Pelas micrografias apresentadas em 4.23 pode-se observar a baixa interação do PLA e quitosana. As setas em verde apontam para a região de interface onde é possível observar o fenômeno de descolamento. Este fato

mostra que o processamento das blendas utilizando o PVA como compatibilizante resultou em melhoras na interface dentro de determinadas composição da fase dispersa.

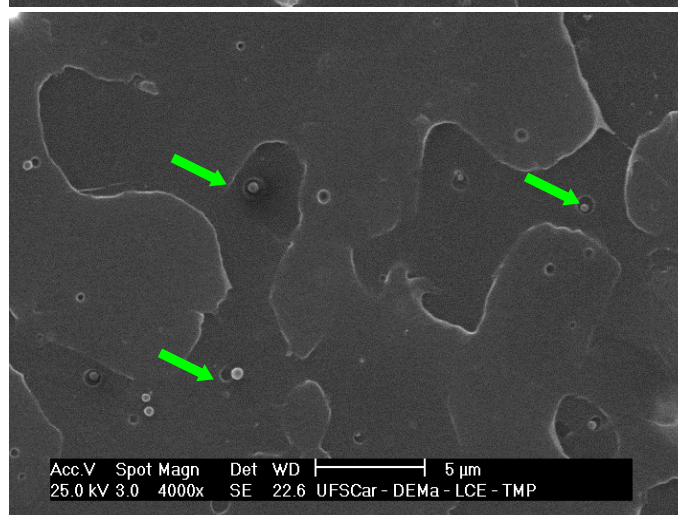
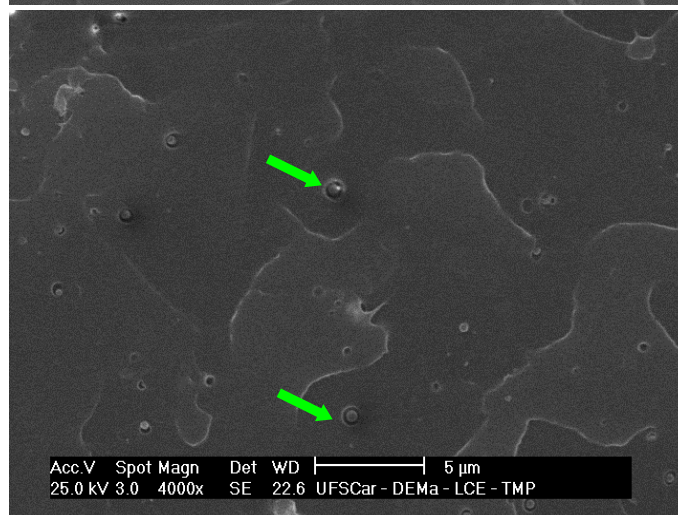
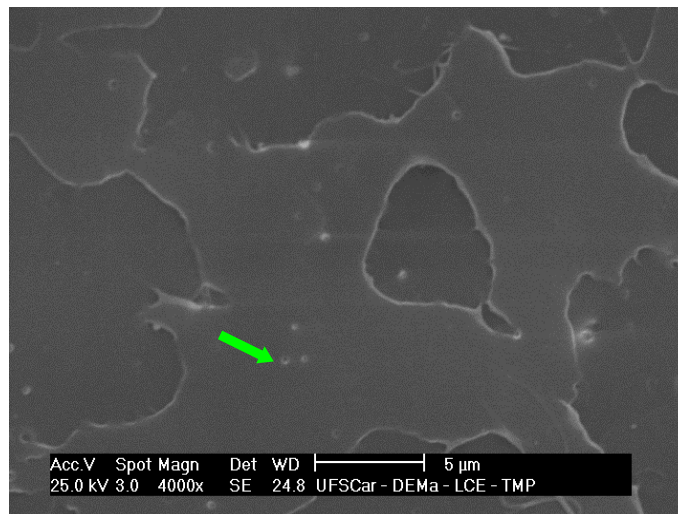


Figura 4.22: Micrografias obtidas via MEV para a) 2,3%Qui-PLA, b) 5,7%Qui-PLA e c) 11,7 %Qui-PLA

#### **4.4. Extrusão / Injeção das blendas ternárias de PLA/PVA/Quitosana**

Em função dos resultados obtidos para as blendas ternárias processadas em reômetro de torque, escolheu-se a composição da blenda ternária 1 (PLA/PVA/quitosana/Glicerol - 75/20,5/2,3/2,2), para a realização de ensaios de extrusão e injeção.

Esta composição não apresentou problemas durante o processamento por extrusão. Procedeu-se então para o processamento por injeção. Nesta etapa observou-se que os corpos de provas obtidos apresentavam baixas propriedades mecânicas. A resistência a tração, por exemplo, não pode ser quantificado pela célula de carga de 50 KN disponível para o ensaio. Esta deficiência foi atribuída a degradação térmica do sistema ternário ao ser submetido aos processos de extrusão e injeção.

A degradação térmica do PVA por si só é complexa e tem sido objeto de estudo na literatura [31 - 32]. Portanto, o estudo dos mecanismos de degradação do sistema ternário estão longe de serem triviais e do escopo deste trabalho. Entretanto, sabe-se que a presença de ácido acético atua como catalizador na degradação do PVA [32].

A degradação do PLA pode ocorrer pelo processo de transesterificação e é catalizada pela presença de água e/ou de ácido. Esta reação tem início a temperaturas próximas a 180°C [30].

Em nosso sistema, a quitosana é um componente hidrófilo e apresenta resíduos de ácido acético utilizado no preparo das blendas por solução. Portanto, acredita-se que os resíduos ácidos e a presença de umidade são os principais responsáveis pela degradação do PVA, mas principalmente da matriz polimérica reduzindo as propriedades mecânicas da blenda PLA/PVA/quitosana.

Alguns experimentos foram realizados a fim de verificar essa hipótese como serão descritos a seguir.



## 4.5. Secagem do sistema PVA/Quitossana

### 4.5.1. Secagem do sistema a 80°C por 3 horas

A mudança do procedimento de secagem de 50°C por 24H para 80°C por 3 horas apresentou blendas com menor teor de umidade identificado por TGA como ilustra a figura 4.24. O processo de secagem a 80°C ocorreu em um período curto, pois foi observado que as blendas binárias apresentavam um escurecimento mesmo a temperaturas mais baixas, submetidas a períodos mais longos de exposição. Esse escurecimento é indício de processo de degradação térmica e mostram que a presença de resíduos ácidos tem acelerado o processo de degradação do PVA presente nestas blendas.

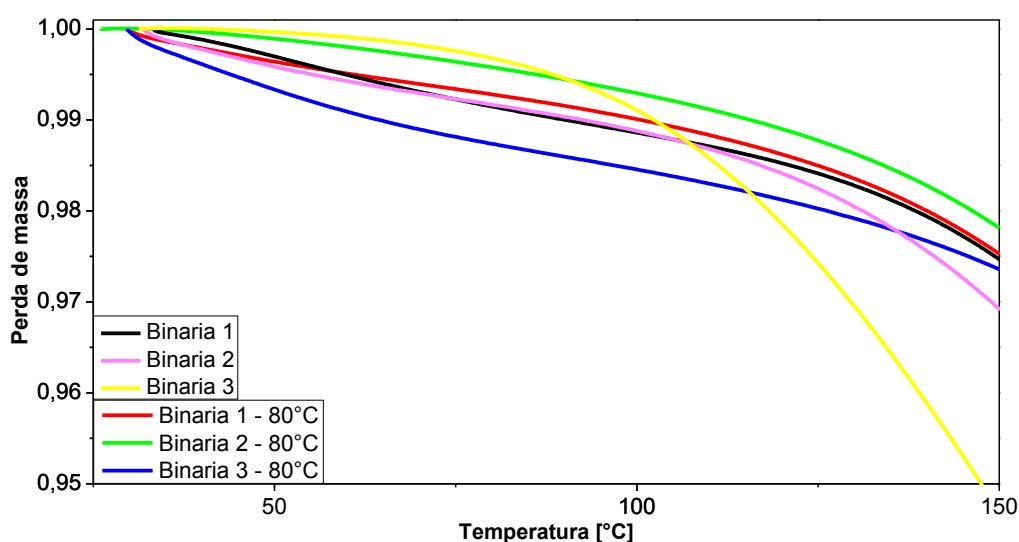


Figura 4.23: Curvas de TGA para as blendas ternárias secas pelos diferentes processos.

Para melhor visualização os dados referentes à umidade e degradação são apresentados na tabela a seguir, pode-se observar, portanto, que a redução mais considerável ocorreu na blenda binária 3.

Tabela 4.5: Valores de umidade e degradação térmica observados para as blendas binárias pelos diferentes métodos de secagem.

<b>AMOSTRA</b>	<b>Degradação</b>	<b>Umidade</b>
<b>Binária 1</b>	249,5°C	2,5%
<b>Binária 2</b>	245,7°C	3%
<b>Binária 3</b>	242,1°C	5,5%
<b>Binária 1 – 80°C</b>	246,4°C	2,1%
<b>Binária 2 – 80°C</b>	243,6°C	2,5%
<b>Binária 3 – 80°C</b>	235°C	2,6%

A figura 4.25 apresenta as curvas de DSC para as blendas ternárias obtidas a partir da dispersão do sistema PVA/Quitossana secas a 80°C.

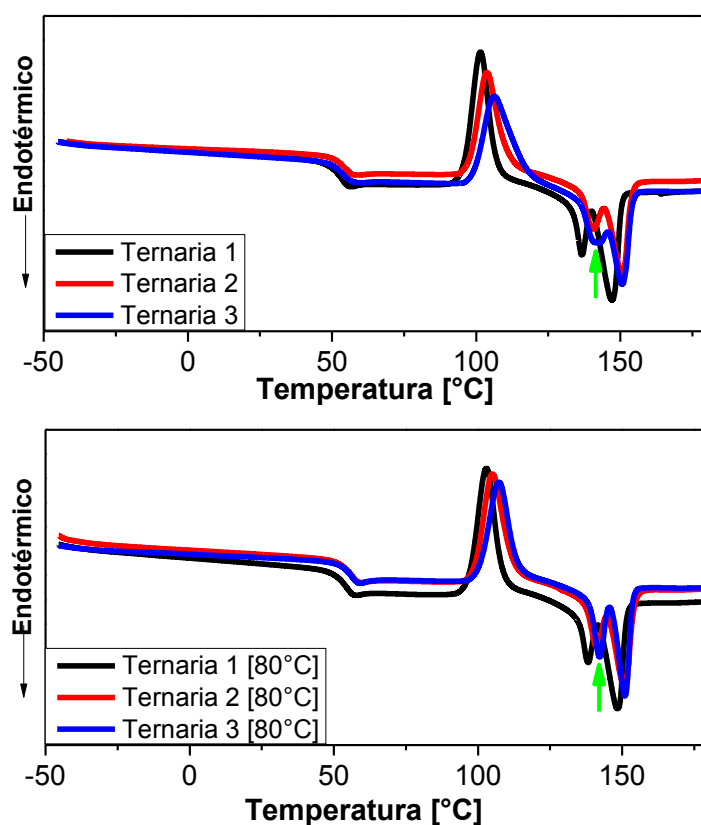


Figura 4.24: Curvas de DSC para as blendas binárias obtidas a partir da mistura do sistema PVA/Quitossana seco a 50°C por 24h e a 80°C por 3 horas.

Observa-se que com o refinamento do processo de secagem, não há mudanças muito significativas no sistema quando comparamos os diferentes processos de secagem. Entretanto, há uma melhor definição do vale de fusão a 140°C bem como um aumento do pico de cristalização a frio principalmente para a blenda obtida da incorporação da fase dispersa 3, onde o efeito da secagem foi mais eficaz.

Através da técnica de DMA também é possível observar que não há significativas modificações quanto a  $T_g$  dessas blends como ilustrado na figura 4.26

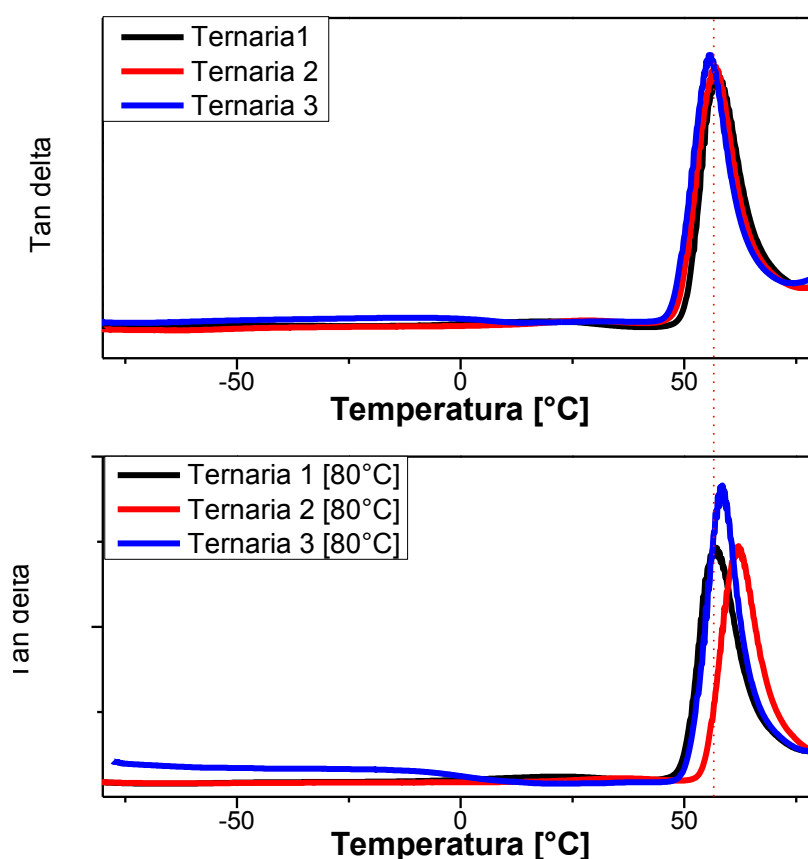


Figura 4.25: Curvas de DMA para as blends binárias obtidas a partir da mistura do sistema PVA/Quitosana seco a 50°C por 24h e a 80°C por 3 horas

Testes envolvendo a incorporação de 0,5%*m/m* de carbonato de cálcio durante o processamento dos sistemas ternários também foram realizados. A idéia foi utilizar o carbonato de cálcio como agente para capturar os resíduos

de ácido acético durante o processamento. Entretanto, não foram observadas mudanças em relação às transições térmicas, presença de umidade ou mudanças no espectro de FTIR. Por outro lado, foi observado um significativo clareamento nas misturas que continham carbonato. Este resultado é mais um indício de que a perda nas propriedades mecânicas pode ser advento da degradação da matriz polimérica pela presença de resíduos.

## 5. Conclusões

O principal objetivo do trabalho, a obtenção de blendas envolvendo quitosana por fusão foi atingido. A dispersão da quitosana no PVA mostrou-se eficaz abrindo uma nova perspectiva para a produção de blendas envolvendo polímeros como a quitosana. Até onde temos conhecimento, essa é a primeira blenda de quitosana obtida por fusão.

Com o desenvolvimento deste trabalho, foi possível comprovar que o sistema PVA/Quitosana apresenta, de fato, boa interação química independentemente do teor dos componentes. As análises de FTIR mostraram que a interação destes componentes ocorre provavelmente via ligações de hidrogênio devido aos grupos  $-OH$  e  $NH_2$ . Processos de secagem envolvendo tempos e temperaturas variadas resultaram em escurecimento das amostras, o que indica degradação térmica mesmo a temperaturas baixas ( $60^\circ C$ ) em virtude da presença de resíduos de ácido acético.

A miscibilidade deste sistema é algo difícil de ser avaliado em virtude de variáveis intrínsecas desses materiais como, como grau de desacetilação e grau de hidrólise, além da dificuldade de ser observar as transformações térmicas da quitosana pelas técnicas utilizadas..

O glicerol teve papel fundamental na melhora da processabilidade das blendas de PVA/Quitosana, sendo este um plastificante comum ao PLA, PVA e quitosana

O processamento das diferentes composições da fase dispersa mostrou que há uma relação mínima entre os teores de PVA e quitosana para que haja uma boa dispersão. Para os materiais e condições de processamento aqui

estudados, teores mínimos de 80m/m de PVA são necessários para a dispersão da blenda PVA/Quitosana.

As análises de DSC mostraram que a cristalização a frio do sistema ternário é fortemente afetado pelo teor de PVA na fase dispersa.

As baixas propriedades mecânicas reduzidas obtidas após a injeção revelam ocorreram em função da suscetibilidade à hidrólise do PLA. Os testes pela incorporação de carbonato de cálcio, e refinamento no processo de secagem resultaram em blendas ternárias de melhor qualidade, reforçando a hipótese da degradação da matriz polimérica pela ação de solventes residuais.

## **6. Sugestões para trabalhos futuros**

- Estudar as variáveis que afetam a miscibilidade e/ou compatibilidade das blendas PVA/Quitosana obtidas por solução.
- Estudar o efeito de cristalinidade e de resíduos de solventes no sistema PVA/Quitosana
- Investigar o processo de degradação das blendas binárias e propor meios para evitá-lo
- Verificar a relação máxima de incorporação da fase dispersa em PLA
- Verificar a viabilidade do método de processamento aqui desenvolvido para outras matrizes e sistemas similares.
- Estudar a degradação do PLA pela presença de água e resíduos ácidos.



## 7. Referências

---

- [1] KUMAR, M.N.V. **Reactive & Functional Polymers**, v. 46, p. 1-27, 2000.
- [2] NAM, C. W.; KIM, Y. H.; KO, S. W. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 1620-1629, 2001.
- [3] SÉBASTIEN, F.; STÉPHANE, G.; COPINET, A.; COMA, V., **Carbohydrate Polymers**, v. 65, p. 185-193, 2006.
- [4] DRUMRIGHT, R.E.; GRUBER, P.R.; HENTON, D. E. **Advanced Materials**, v. 12, p. 1841-1846, 2000.
- [5] CHEN, C.-H.; Wang, F.-Y. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, p. 1086–1092, 2007.
- [6] CHEN, R.H.; HWA, H.-D. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, p. 353-358, 1996.
- [7] SIGNINI, R.; DESBRIÈRES, J.; CAMPANA, S. P. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, n. 4, p. 351-357, 2000;
- [8] BERGER, J.; REIST, M.; MAYER, J.M.; FELT, O.; PEPPAS, N.A.; GURNY, **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 57, p. 19-34, 2004.
- [9] EUGENE K.; LEE, Y. **Biomaterials**, v. 24, p. 2339-2349, 2003.
- [10] PURNAMA, D.; MASATOSHI, I. **Meat Science**, v. 38, n. 2, p. 243-254, 1994.
- [11] HONG, K.N.; *et al.* **International Journal of Food Microbiology**, v. 74, p. 65-72, 2002.



- 
- [12] MATHUR, N. K.; NARANG, C. K. **Journal of Chemical Education**, v. 67, p. 938-942, 1990.
- [13] CHUANG, W. Y.; *et al.* **Biomaterials**. v. 20, p. 1479-1487, 1999.
- [14] BURCZAK, K.; GAMIAN, E.; KOCHMAN, A. **Biomaterials**. v. 17, p. 2351-2356, 1996
- [15] GARLOTTA, D. J. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, p. 63-84, 2001.
- [16] KULINSKI, Z.; PIORKOWSKA, E.; GADZINOWSKA, K., **Biomacromolecules**., v.7, p. 2128-2135, 2006.
- [17] CHANG, F.; KANG, S.C. **Polymer Bulletin**, v. 62, p. 91–98, 2009.
- [18] MARTIN, O.; AVÉROUS, L. **Polymer**, v. 42, p. 6209-6219, 2001.
- [19]CORRELO, V.M.; *et al.* **Materials Science and Engineering**, v. 403 p. 57–68, 2005.
- [20] LEWANDOWSKA, K.; *et al.* **Thermochimica Acta**, v. 493, p. 42-48, 2009.
- [21] JAWALKAR S. S.; *et al.* **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 2431-2439, 2007.
- [22] HAGE, E.; PESSAN, L.A. **Aperfeiçoamento em tecnologia de Polímeros, Módulo 7; Blendas poliméricas**. São Carlos 2001. Pg 142. Apostila. Universidade Federal de São Carlos.
- [23] PAUL, D.R.; NEWMAN, S. **Polymers Blends**. New York: Academic Press Inc, v.1, (1978).

---

[24] UTRACKI, L.A.; SHI, Z.H.; **Polymer Engineering and Science**, v. 32, p. 1824-1833, 1992.

[25] HOLLAND, B.J; HAY, J.N. **Polymer**, v. 42, p. 2207-2211, 2002.

[26] COLTHUP. N.B., Introduction to Infrared and Raman. Academic press international edition 1964.

[27] E. I. Du Pont de Nemours and Company. James Newton Coker. **Melt extrudable polyvinyl alcohol compositions**. US 3997489, 25 Nov. 1974, 14 Dez 1976.

[28] Air Products and Chemicals, Inc. F. Lennart Marten, Amir Famili, James F. Nangeroni. **Melt extrudable polyvinyl alcohol pellets having reduced maximum melt temperature and reduced gel content**. US 5137969. 1 Set. 1989, 11 Ago. 1992.

[29] BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M.A. Reologia de Polímeros Fundidos , São Carlos, EDUFSCAR, FAPESP, 2000, 196p.

[30] ZOU, H. *et al.* **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**.; v. 97, p. 929-935, 2009.

[31] HOLLAND, B. J; HAY, J. N. **Polymer**, v. 43, p. 2207-2211, 2002.

[32] HOLLAND, B. J; HAY, J. N. **Polymer**, v. 42 p. 6775-6783 (2002).