

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Idejan Padilha Gross

**ESTUDO DE VARIÁVEIS QUE MODIFICAM A
CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DO PLA
EM BLENDS PLA/PVAL E PLA-g-MA/PVAL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Alfredo T. N. Pires

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da
UFSC.

Gross, Idejan Padilha
ESTUDO DE VARIÁVEIS QUE MODIFICAM A CINÉTICA DE
CRISTALIZAÇÃO DO PLA EM BLENDA PLA/PVAL E PLA-g-MA/PVAL
/ Idejan Padilha Gross ; orientador, Alfredo Tibúrcio
Nunes Pires - Florianópolis, SC, 2015.
76 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Química. 3. Polímeros. 4. Cinética de
cristalização. 5. Blandas poliméricas. I. Pires, Alfredo
Tibúrcio Nunes. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Idejan Padilha Gross

**ESTUDO DE VARIÁVEIS QUE MODIFICAM A
CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DO PLA
EM BLENDS PLA/PVAL E PLA-g-MA/PVAL**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Química.

Florianópolis, 24 de fevereiro de 2015.

Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alfredo T. Nunes Pires
Orientador

Prof. Dr. Thiago Ferreira da Conceição
UFSC – Campus Florianópolis

Prof. Dr. Guilherme M. de Oliveira Barra
UFSC – Campus Florianópolis

Prof. Dr. Johnny De Nardi Martins
UFSC – Campus Blumenau

Prof. Dr. Ismael Casagrande Bellettini
UFSC – Campus Blumenau

Este trabalho é dedicado às pessoas mais importantes em minha vida, e que mais amo, meus pais Ideraldo e Antonia, e minha namorada Tamara.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Alfredo T. N. Pires pela excelência na orientação e amizade em todos os anos de trabalho em conjunto. Muito obrigado!

A todos os colegas de trabalho que compõem o grupo POLIMAT pela ajuda e incentivo.

A Marly da Silveira Soldi pelo treinamento nas análises térmicas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa.

A todos que de forma direta ou indireta colaboraram para conclusão deste trabalho.

RESUMO

A busca por materiais biodegradáveis tem sido intensificada nos últimos anos com o objetivo de reduzir impactos ambientais. O poli(vinil álcool) (PVAL) e o poli(ácido lático) (PLA) são polímeros biodegradáveis amplamente produzidos. Uma alternativa para a obtenção de um material com propriedades diferentes dos polímeros puros é a preparação de blendas poliméricas. O presente trabalho avaliou o efeito do enxerto de anidrido maleico (MA) na cadeia polimérica do PLA na morfologia de blendas PLA-g-MA/PVAL, em comparação às blendas PLA/PVAL, bem como a influência do processamento, do enxerto e da presença de PVAL na cinética de cristalização isotérmica do PLA. A reação de enxerto foi realizada em reômetro de torque e o produto caracterizado por espectroscopia de UV-Vis, sendo ácido maleico o grupo funcional enxertado. As blendas PLA/PVAL e PLA-g-MA/PVAL foram preparadas por extrusão, em diferentes composições. Uma análise morfológica comparativa dos sistemas PLA/PVAL e PLA-g-MA/PVAL mostrou uma mudança na forma dos domínios de PVAL, de domínios esféricos para domínios fibrilares de dispersão regular nas blendas com componente enxertado, sugerindo uma estabilização da interface entre os dois polímeros. Efeitos significativos do processamento na cinética de cristalização, com base nos parâmetros cinéticos de Avrami, foram associados à diminuição do emaranhamento das cadeias, devido ao cisalhamento dos materiais no processamento. Os resultados mostraram que o PVAL pode atuar como agente de nucleação e que a taxa de cristalização aumentou com a área superficial dos domínios. Em quantidades elevadas, o PVAL atuou inibindo o efeito causado pelo processamento. O enxerto também apresentou influência no mecanismo de nucleação, bem como na forma dos cristais, que passaram da forma esferulítica (PLA) para hexagonal (PLA-g-MA).

Palavras-chave: Poli(ácido lático), poli(vinil álcool), anidrido maleico, cinética de cristalização

ABSTRACT

The search for biodegradable materials has been intensified in recent years in order to reduce environmental impacts. Poly(vinyl alcohol) (PVAL) and poly(lactic acid) (PLA) are widely produced biodegradable polymers. An alternative to materials with intermediate properties in relation to neat polymers is the formulation of polymer blends. The present study evaluated the effect of maleic anhydride (MA) graft on the PLA polymeric chain in the morphology of PLA-g-MA/PVAL blends compared to PLA/PVAL blends, as well as the effect of processing, graft, and the presence of PVAL in the isothermal crystallization kinetics of PLA. The graft reaction was performed in a torque rheometer, the product was characterized by UV-Vis spectroscopy, and the maleic acid was the grafted functional group. Blends of PLA/PVAL and PLA-g-MA/PVAL were prepared through extrusion of the materials at different compositions. A comparative morphological analysis of the systems PLA/PVAL and PLA-g-MA/PVAL shows that there was a change in the form of PVAL domains, from spherical to fibrillar domains of regular dispersion in blends with a grafted component, suggesting some interface stabilization between the polymers. Significant processing effects in the crystallization kinetics, based on the Avrami kinetic parameters, were associated to a reduction of chain entanglement due to a high shearing of the materials in the processing. The results shows that the PVAL can act as a nucleating agent, and the crystallization rate increases with the surface area of the PVAL domains. PVAL acted by inhibiting the processing effect in blends of high PVAL proportion. The graft also showed an influence on the nucleation mechanism, as the PLA-g-MA presented a hexagonal spherulitic shape (PLA).

Keywords: Poly(lactic acid), poly(vinyl alcohol), maleic anhydride, crystallization kinetics

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de polimerização do PLA.....	26
Figura 2: Fórmula estrutural da unidade de repetição do PVAL	28
Figura 3: Fórmula estrutural do anidrido e ácido maleico	29
Figura 4: Esquema de reação de enxerto de anidrido maleico na cadeia polimérica do PLA.....	29
Figura 5: Esquema ilustrando interação por ligação de hidrogênio entre o PLA e PVAL.....	30
Figura 6: Esquema de lavagem e controle via espectroscopia UV-Vis.....	38
Figura 7: Espectros de absorção UV-Vis para o anidrido e ácido maleico em DMF, destacando o deslocamento de <i>cut-off</i> da DMF.....	41
Figura 8: Esquema ilustrando a estabilização do híbrido de ressonância da DMF pelo ácido maleico	43
Figura 9: Espectros de absorção UV-Vis para o anidrido e ácido maleico, PLA e PLA-g-MA em DMF.	44
Figura 10: Grupo funcional enxertado na cadeia polimérica do PLA.....	44
Figura 11: Esquema ilustrativo da interação entre o PLA-g-MA e o PVAL por ligações de hidrogênio.	45
Figura 12: Espectros de UV-Vis para diferentes concentrações de ácido maleico em DMF.....	46
Figura 13: Curva de calibração para o ácido maleico em DMF.....	47
Figura 14: Curva de absorção da espécie extraída em função do tempo de lavagem das amostras de PLA-g-MA	48
Figura 15: Espectro de infravermelho do óleo obtido após o processo de lavagem.....	49
Figura 16: Reação de esterificação do anidrido maleico com etanol	50
Figura 17: Curvas de DSC para as amostras 100/0, 100/0 ext, 100/0 reo, 100/0 G e 100/0 G ext.....	51

Figura 18: Ajuste não linear dos dados experimentais ao modelo de Avrami para estudo do efeito do processamento	52
Figura 19: Efeito do processamento do PLA sobre a taxa de cristalização	53
Figura 20: Efeito do processamento sobre o parâmetro n do modelo de Avrami	54
Figura 21: Microscopia óptica por luz polarizada para as amostras 100/0 G e 100/0 reo cristalizadas à 120 °C.....	55
Figura 22: Micrografias ópticas das blendas PLA/PVAL e PLA-g-MA/PVAL	58
Figura 23: Curvas de DSC obtidas para as blendas PLA/PVAL e para amostras 100/0 e 100/0 ext	59
Figura 24: Ajuste não linear dos dados experimentais ao modelo de Avrami ...	60
Figura 25: Gráfico mostrando o comportamento de k em função da composição das blendas PLA/PVAL.....	62
Figura 26: Gráfico mostrando o comportamento do parâmetro n em função da composição das blendas PLA/PVAL.....	63
Figura 27: Curvas de DSC obtidas para as blendas PLA-g-MA/PVAL e para amostras 100/0 G e 100/0G ext	64
Figura 28: Ajuste não linear dos dados experimentais ao modelo de Avrami para as blendas PLA-g-MA/PVAL e para as amostras 100/0 G e 100/0G ext	65
Figura 29: Gráfico mostrando o comportamento de k em função da composição das blendas PLA-g-MA/PVAL.....	66
Figura 30: Gráfico mostrando o comportamento do parâmetro n em função da composição das blendas PLA-g-MA/PVAL.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de absorvância medidos em 272 nm, grau de enxerto e rendimento reacional.	47
Tabela 2: Grau de cristalinidade das amostras do sistema PLA-g-MA/PVAL .	60
Tabela 3: Grau de cristalinidade das amostras do sistema PLA-g-MA/PVAL.	64

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

PLA	–	Poli(ácido láctico)
PVAL	–	Poli(vinil álcool)
MA	–	Anidrido maleico
PD	–	Peróxido de dicumil
PLA-g-MA	–	Poli(ácido láctico) enxertado
PET	–	Poli(tereftalato de etileno)
TPS	–	Amido termoplástico
PVA	–	Poli(vinil acetato)
PLLA	–	Poli(L-ácido láctico)
DMF	–	Dimetilformamida
100/0	–	Amostra de PLA
100/0 ext	–	Amostra de PLA processado na extrusora
100/0 reo	–	Amostra de PLA processado no reômetro
100/0 G	–	Amostra de PLA enxertado
100/0 Gext	–	Amostra de PLA enxertado processado na extrusora

PLA/PVAL – Blendas de PLA e PVAL

- 95/5 – Blenda PLA/PVAL na proporção 95/5
- 90/10 – Blenda PLA/PVAL na proporção 90/10
- 80/20 – Blenda PLA/PVAL na proporção 80/20
- 70/30 – Blenda PLA/PVAL na proporção 70/30

PLA-g-MA/PVAL – Blendas de PLA-g-MA e PVAL

- 95/5 G – Blenda PLA-g-MA/PVAL na proporção 95/5
- 90/10 G – Blenda PLA-g-MA/PVAL na proporção 90/10
- 80/20 G – Blenda PLA-g-MA/PVAL na proporção 80/20
- 70/30 G – Blenda PLA-g-MA/PVAL na proporção 70/30

FTIR	–	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
DSC	–	Calorimetria diferencial de varredura
ΔH_c	–	Varição de entalpia de cristalização
ΔH_m	–	Varição de entalpia de fusão
ΔH_m^o	–	Varição de entalpia de fusão para o PLA 100% cristalino
w_{PLA}	–	Fração mássica de PLA
w_{PVAL}	–	Fração mássica de PVAL
X_c	–	Fração cristalizada em relação ao grau de cristalinidade final
X_c^t	–	Grau de cristalinidade da amostra em um tempo específico
X_c^∞	–	Grau de cristalinidade final da amostra (em tempo infinito)
k	–	Constante de Avrami correspondente à taxa de cristalização
n	–	Expoente de Avrami

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	21
1.1 OBJETIVOS	23
1.1.1 Objetivo Geral.....	23
1.1.2 Objetivos Específicos	23
2. REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	25
2.1.1 Poli(ácido láctico).....	25
2.1.2 Poli(vinil álcool) (PVAL)	27
2.3. ANIDRIDO MALEICO	28
2.4. BLENDA PLA/PVAL	30
2.5. CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO	31
3. METODOLOGIA.....	35
3.1 MATERIAIS	35
3.2. MODIFICAÇÃO DO PLA COM ANIDRIDO MALEICO	35
3.3. IDENTIFICAÇÃO DO GRUPO FUNCIONAL ENXERTADO E DETERMINAÇÃO DO GRAU DE ENXERTO.....	36
3.3.1. Identificação do grupo funcional enxertado	36
3.3.2 Determinação do grau de enxerto.....	36
3.4. EXTRAÇÃO DO ANIDRIDO MALEICO RESIDUAL.....	38
3.5. OBTENÇÃO DAS BLENDA PLA/PVAL E PLA-g-MA/PVAL	39
3.6. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS BLENDA	39
3.7. CINÉTICAS DE CRISTALIZAÇÃO ISOTÉRMICA	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1. ENXERTO DE ANIDRIDO MALEICO NA CADEIA POLIMÉRICA DO PLA	41
4.1.1. Identificação do grupo funcional enxertado	41
4.1.2. Determinação do grau de enxerto.....	45
4.2. EXTRAÇÃO DO ANIDRIDO MALEICO RESIDUAL.....	48
4.2.1. Acompanhamento do processo de lavagem	48
4.2.2. Caracterização do extrato	48
4.3 O EFEITO DO PROCESSAMENTO NA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DO PLA	50
4.4. BLENDA PLA/PVAL e PLA-g-MA/PVAL	57
4.4.1. Análise da morfologia das blendas	57
4.4.2. Cinéticas de cristalização	59
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
7. REFERÊNCIAS.....	73

1. INTRODUÇÃO

A exploração dos polímeros *commodities*, tais como polietileno, poliestireno e polipropileno, deve-se ao baixo custo e tecnologia consolidada de produção, além das condições de processamento, das propriedades mecânicas e de barreira adequadas para sua utilização como embalagens descartáveis.

Todavia, a reciclagem de materiais poliméricos envolve o reprocessamento destes materiais. O reprocessamento destes materiais poliméricos promove a redução da massa molar devido à degradação térmica. Quando os materiais poliméricos passam por muitos ciclos de reprocessamento as propriedades mecânicas, ópticas e de barreira se modificam por efeito da degradação térmica. Esta modificação das propriedades macro e microscópicas dos materiais poliméricos com os ciclos de reprocessamento dificulta a reciclagem destes materiais, gerando ao fim da vida útil do material um resíduo, que no caso dos polímeros não biodegradáveis acima citados pode levar centenas de anos para se decompor totalmente nas condições ambientes.

O cenário atual de produção em massa, e conseqüentemente da geração exacerbada de resíduos não biodegradáveis, tem motivado a pesquisa pelo desenvolvimento de materiais biodegradáveis.

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados como de fontes renováveis ou não renováveis. O poli(ácido láctico) (PLA) e o poli(vinil álcool) (PVAL) são os polímeros biodegradáveis mais amplamente produzidos, exemplos de polímero biodegradável de fonte renovável e não renovável, respectivamente (SIN, RAHMAT e RAHMAN, 2013).

A obtenção de blendas poliméricas tem sido utilizada como artifício para busca por materiais com propriedades intermediárias às dos polímeros puros. Todavia, muitas vezes os componentes da blenda são imiscíveis e as interfaces podem atuar como pontos de fissura e modificar as propriedades mecânicas. Uma estratégia para modificar esta característica é enxertar grupos funcionais específicos em um dos componentes da blenda, com o propósito de aumentar as interações de interface entre tais, aproximando-se seus parâmetros de solubilidade.

HUNEULT e LI, (2008) estudaram a utilização de anidrido maleico (MA) como agente compatibilizante de blendas de amido termoplástico (TPS) com PLA, atuando na interface entre os componentes. Os autores mostraram que as blendas compatibilizadas continham domínios de PLA com tamanho entre 1 e 5 μm e 5 e 30 μm nas blendas com e sem compatibilizante, respectivamente. Também foi

observado um aumento de 100 a 200 % na deformação até a ruptura indicando um aumento da compatibilidade entre o TPS e o PLA..

Para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis com propriedades específicas, faz-se necessário estudar os princípios e fenômenos físico-químicos relacionados com estas propriedades, estabelecendo modelos teóricos que permitam prever comportamentos do material em função da microestrutura.

CAI, J. *et al.* (2011) estudaram a cinética de cristalização do PLA em blendas de TPS/PLA, com intuito de compreender como o TPS pode afetar a cinética de cristalização do PLA. Segundo os autores, a análise do processo de cristalização de polímeros, permitindo o desenvolvimento de materiais com propriedades desejadas, é importante no campo da física de polímeros, sendo o estudo da cinética de cristalização essencial, pois contribui para avaliar o processo de cristalização do polímero.

Dentro deste contexto, o presente trabalho visa avaliar a influência do enxerto de MA na cadeia polimérica do PLA sobre a morfologia de blendas PLA-g-MA/PVAL, em comparação as blendas PLA/PVAL, bem como avaliar a influência do enxerto, do processamento e do PVAL sobre a cinética de cristalização do PLA nestas blendas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Obter blendas de PLA/PVAL e PLA-g-MA/PVAL em diferentes composições por extrusão e estudar a influência do PVAL, do processamento e do enxerto de MA na cinética de cristalização do PLA e PLA-g-MA nas blendas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Enxertar anidrido maleico na cadeia polimérica do PLA, em estado fundido, utilizando o reômetro de torque;
- Caracterizar o produto da reação de enxerto no que se refere à identificação do grupo funcional enxertado e determinação do grau de enxerto.
- Obter blendas poliméricas de PLA/PVAL e PLA-g-MA/PVAL em diferentes proporções mássicas, por extrusão;
- Avaliar a morfologia das blendas por microscopia óptica comparando os sistemas PLA/PVAL e PLA-g-MA/PVAL;
- Investigar os efeitos do processamento e do enxerto de anidrido maleico na cinética de cristalização do PLA;
- Investigar o efeito do PVAL na cinética de cristalização do PLA nos sistemas PLA/PVAL e PLA-g-MA/PVAL.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

A biodegradação de um polímero pode ser considerada como uma mudança das propriedades físicas e químicas, bem como um decréscimo da massa molar do polímero em consequência da formação de produtos de baixa massa molar sob a influência de microorganismos, tanto em condições aeróbicas quanto anaeróbicas, auxiliada por reações químicas abióticas tais como fotodegradação, oxidação e hidrólise (WANG XL, YANGAND KK e WANG YZ, 2003).

Materiais biodegradáveis têm sido usados em diversas áreas, tais como a agricultura e a medicina, bem como na produção de embalagens biodegradáveis para alimentos. Polímeros biodegradáveis podem ser classificados quanto à sua obtenção, como naturais ou sintéticos. Os polímeros biodegradáveis sintéticos, por sua vez, podem ser classificados entre os de fonte renovável ou não renovável (VROMAN e TIGHZERT, 2009).

Os polímeros biodegradáveis derivados de fontes renováveis apresentam uma vantagem ambiental em relação aos polímeros biodegradáveis de fontes não renováveis, uma vez que nos polímeros biodegradáveis que provém de fontes renováveis há um equilíbrio entre a emissão de CO₂ gerada na degradação com o CO₂ consumido na fotossíntese (RAY e BOUSMINA, 2005).

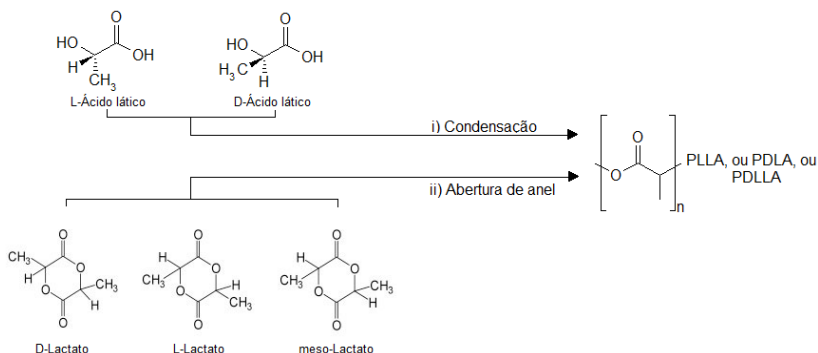
2.1.1 Poli(ácido láctico)

O poli(ácido láctico) é um poliéster biodegradável, termoplástico, de fonte renovável e destaca-se por apresentar algumas propriedades comparáveis aos polímeros de origem petroquímica (JONOOBI, HARUN, *et al.*, 2010).

As mais amplas aplicações do PLA atualmente são como materiais para embalagens de alimentos e para aplicação biomédica, além de ser utilizado por algumas grandes empresas para aplicações diversas. Por exemplo, a Toyota utiliza na produção de *spare covers* e tapetes internos de alguns carros. O PLA pode ser sintetizado por duas rotas (Figura 1), a partir da polimerização por: i) condensação do ácido láctico, ii) abertura de anel lactato (SIN, RAHMAT e RAHMAN, 2013). Considerando que tanto o ácido láctico como o lactato apresentam estereoisomeria devido a presença de carbono quiral, o produto

resultante da polimerização apresenta unidades de repetição com configurações relacionadas a isomeria dos compostos de partida.

Figura 1: Esquema de polimerização do PLA



O poli(L-ácido láctico) (PLLA) e poli(D-ácido láctico) (PDLA) podem ser sintetizados a partir dos monômeros opticamente puros levogiro (L) ou dextrogiro (D), respectivamente. Quando na polimerização tem-se nos componentes de partida uma mistura de estereoisômeros, resultam cadeias poliméricas constituídas por unidades de repetição com diferentes configurações espaciais, distribuídas aleatoriamente ao longo da cadeia (PDLA), (SARASUA *et. al.* 2005)

Fenômenos físico-químicos, tal como a cristalização do PLA, podem ser afetados pela pureza óptica do polímero. Segundo alguns autores (SARASUA *et. al.* 1998, HUANG *et. al.* 1998), o grau de cristalinidade é reduzido com a pureza óptica do PLA. A estereoquímica das unidades de repetição tem influencia direta no processo de cristalização do PLA. Acima de 93% do isômero L o PLA pode ser semicristalino, enquanto para teores de 50 – 93% do isômero L o PLA é amorfo (AURAS, *et. al.* 2004).

Poli(ácido láctico) de grau comercial, em geral, são copolímeros de PLLA e PDLA, produzidos a partir dos monômeros de configuração L e D/L, respectivamente. A razão de enantiômeros afeta propriedades tais como temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea, propriedades mecânicas e de barreira, bem como grau de cristalinidade. (MARTIN e AVEROUS, 2001). Dependendo das condições de cristalização o PLLA cristaliza em uma das três formas: α

(ortorrômbica), β (ortorrômbica) ou γ (pseudo-ortorrômbica), sendo a forma α mais estável (HOOGSTEEN *et. al.* 1990).

Neste trabalho, utilizou-se o PLA Ingeo 3251-D da NatureWorks, polímero não opticamente puro e segundo o fabricante com baixo teor do isômero D.

O PLA apresenta propriedades de barreira semelhantes a alguns polímeros de origem petroquímica, como uma boa alternativa de barreira a aromas, dióxido de carbono, oxigênio e vapor de água, sendo os valores de permeabilidade ligeiramente maiores do que para polímeros como o PET (HUNEAULT e LI, 2007) (PATI, MENTANA, *et al.*, 2010).

Devido às propriedades mecânicas, o PLA é visto como um potencial substituto de alguns polímeros usuais não biodegradáveis. Contudo a cinética de cristalização relativamente lenta deste polímero pode ser uma desvantagem no que diz respeito às aplicações industriais. No processo de injeção de polímeros semicristalinos é de fundamental importância considerar a cinética de cristalização, uma vez que a etapa de cristalização do polímero é essencial para definir as propriedades da peça injetada (D'ÁVILLA, *et. al.* 1997).

A cinética de cristalização do PLA pode ser modificada pela adição de agentes de nucleação, que também influenciam na morfologia cristalina e comportamento reológico (REEFA *et al.*, 2014). Muitas vezes, a adição de um componente em uma matriz polimérica pode causar efeitos sobre a cinética de cristalização modificando parâmetros como a taxa de cristalização, mecanismo de cristalização e dimensão de crescimento do cristal. Parâmetros estes que podem influenciar na morfologia e distribuição dos cristais na matriz, que por sua vez tem influência direta nas propriedades mecânicas e de barreira.

A análise do comportamento de cristalização permite compreender os princípios e fenômenos físico-químicos que influenciam neste comportamento, permitindo desenvolver materiais com propriedades previamente requeridas (CAI, J. *et al.*, 2011).

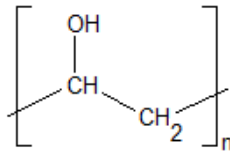
2.1.2 Poli(vinil álcool) (PVAL)

O PVAL é um polímero biodegradável de origem petroquímica e, portanto, o custo de produção deste polímero é função do preço do óleo cru. A partir do etileno são produzidos os monômeros de vinil acetato para a polimerização e obtenção do poli(vinil acetato) (PVA), que por

sua vez é hidrolisado para obtenção do PVAL (SIN, RAHMAT e RAHMAN, 2013).

A estrutura da unidade de repetição do poli(vinil álcool) é apresentada na Figura 2.

Figura 2: Fórmula estrutural da unidade de repetição do PVAL



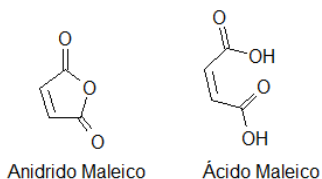
Devido à solubilidade, biodegradabilidade, transparência, propriedades de barreira, filmes de PVAL produzidos por fusão através de extrusão são cada vez mais utilizados como materiais de embalagem (YEH, J. *et al.*, 2008). Além disto, o PVAL apresenta propriedades mecânicas promissoras para tal aplicação, limitadas por sua elevada higroscopicidade, característica a qual faz com que as propriedades mecânicas de filmes de PVAL sejam função da umidade relativa à que estão expostos.

2.3. ANIDRIDO MALEICO

O anidrido maleico é um composto orgânico cuja reação de hidrólise forma ácido maleico. As estruturas do anidrido e ácido maleico são apresentadas na Figura 3.

O anidrido maleico é amplamente utilizado como agente compatibilizante em blendas imiscíveis. Essa compatibilização é favorecida pelo aumento de interações interfaciais associadas às ligações de hidrogênio entre os oxigênios do anidrido maleico e o polímero. O número e intensidade das ligações de hidrogênio são ainda maiores quando o anidrido maleico é hidrolisado (tal hidrólise ocorre naturalmente, sendo dependente da umidade do ar e do aumento da temperatura) gerando o ácido maleico que possui dois grupamentos ácidos carboxílicos (NEWMAN, 1978).

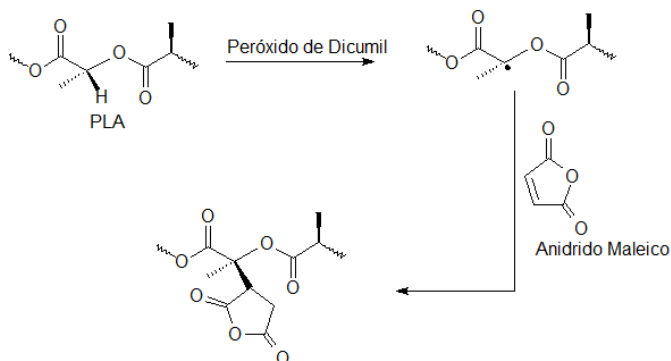
Figura 3: Fórmula estrutural do anidrido e ácido maleico



CARLSON, NIE, *et al.* (1998) estudaram a reação de enxerto de MA na cadeia polimérica de PLA por extrusão reativa e concluíram que para ocorrer o enxerto é necessário adicionar um iniciador de reação (peróxido de dicumil - PD), gerando um radical livre na cadeia do PLA que reage com o MA para formar o PLA-g-MA, conforme o esquema de reação química apresentado na Figura 4. Os autores verificaram que a adição de 2 % de MA em massa de PLA conduz a um enxerto de 1 % de MA em relação à massa de PLA.

Portanto, o enxerto de anidrido maleico em polímeros hidrofóbicos mostra-se uma alternativa interessante para compatibilização de blendas entre polímeros hidrofóbicos e polímeros hidrofílicos.

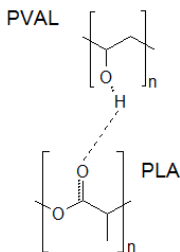
Figura 4: Esquema de reação de enxerto de anidrido maleico na cadeia polimérica do PLA



2.4. BLENDA PLA/PVAL

Os grupos hidroxilas no PVAL podem interagir com o PLA por ligações de hidrogênio com os grupos éster, conforme ilustrado na Figura 5. Estas interações específicas podem induzir a miscibilidade total ou parcial entre o PLA e o PVAL (SHUAI X. *et al.* 2001).

Figura 5: Esquema ilustrando interação por ligação de hidrogênio entre o PLA e PVAL



Contudo, diversos estudos tem reportado a imiscibilidade dessas blendas. TSUJI H. e MURAMATSU H., 2001, observaram a separação de fases em blendas de PLLA/PVAL, que em composições ricas em PLLA ou PVAL formaram domínios contínuos na blenda.

Cálculos de dinâmica molecular de polímeros fundidos com aproximações termodinâmicas aplicados para predizer o comportamento da miscibilidade de blendas PLLA/PVAL, mostraram que para a composição 1:9 (mol PLLA : mol PVAL) o parâmetro de interação foi menor do que o parâmetro crítico de interação, predizendo a miscibilidade para essa composição, considerando cadeias de baixa massa molar (*Characterization of Polymer Blends*, 2014).

Em busca de aumentar a interação entre o PLA e o PVAL, uma estratégia interessante é enxertar grupos funcionais específicos na cadeia macromolecular do PLA a fim de promover um aumento das interações específicas entre os polímeros.

2.5. CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

A cristalização é um processo extremamente importante, afetando propriedades físicas dos polímeros. Geralmente, as propriedades físicas de polímeros termoplásticos, tais como propriedades térmicas e mecânicas são consideravelmente influenciadas pela estrutura cristalina e morfologia, que podem ser manipuladas pela mudança nas condições de cristalização (SANTIS, PANTANI e TITOMANLIO, 2011).

O fenômeno físico-químico da cristalização é dirigido por dois principais fatores, a nucleação e o crescimento dos cristais.

A nucleação é geralmente referida como a formação de núcleos estáveis passíveis de crescimento para dadas condições externas. Quando formados espontaneamente a partir de agregados da cadeia polimérica que excedem um tamanho crítico diz-se que o mecanismo de nucleação é homogêneo, todavia, nucleações também podem ocorrer na superfície de partículas sólidas tais como impurezas, superfície de fibras e domínios imiscíveis. Também é comum classificar o processo de nucleação de acordo com a dependência deste fenômeno com a temperatura, como mecanismo de nucleação térmico (função das flutuações de temperatura) ou atérmico, função de outros fatores, (Advanced Polymeric Materials, 2003).

Devido à formação de núcleos sobre sítios preferenciais, tais como fronteiras de fase ou impurezas, a energia efetiva de superfície na nucleação heterogênea é menor, diminuindo a barreira de energia livre necessária para que um núcleo alcance o tamanho crítico, em relação à nucleação homogênea. A nucleação homogênea ocorre com maior dificuldade e a energia livre demandada para formação de um núcleo que atinja um tamanho crítico é muito maior do que na nucleação heterogênea, uma vez que envolve a formação de uma interface no seio de um sistema homogêneo. A nucleação heterogênea é do ponto de vista cinético, mais favorável do que a nucleação homogênea, uma vez que a energia livre de Gibbs demandada para formação de um núcleo de tamanho crítico é significativamente menor, em virtude da diminuição da energia de superfície ocasionada pela nucleação sobre fronteiras de fase ou na superfície de impurezas presentes na amostra.

A nucleação heterogênea pode acelerar o processo de cristalização, uma vez que decorre de um pequeno superesfriamento ocasionado pela presença núcleos heterogêneos reduzindo a energia livre necessária para formação de um núcleo crítico de cristalização (PAN et al. 2011).

Outro exemplo de mecanismo de nucleação é conhecido como *self-seeding*, neste mecanismo, a presença de cristais residuais que podem resistir à fusão nominal do polímero, influem na cinética de cristalização, através da atuação destes resíduos cristalinos como núcleos heterogêneos de cristalização (Muellerleile, J.T. *et al.*, 1993).

O modelo de Avrami para cristalização isotérmica é amplamente utilizado para descrever o fenômeno de cristalização em polímeros. A equação de Avrami é apresentada no item 3.7 da metodologia (Equação 4) e descreve a fração cristalizada em relação ao grau de cristalinidade final da amostra em função do tempo à uma temperatura constante, onde através do ajuste dos dados experimentais ao modelo é possível obter as constantes k e n .

O modelo de Avrami é baseado em importantes suposições e simplificações acerca do sistema (JENA e CHATURVEDI, 1992), sendo elas:

- A nucleação ocorre aleatoriamente e homoganeamente distribuída ao longo de todo material não cristalizado;
- A taxa de crescimento dos cristais independe da amplitude da transformação;
- O crescimento dos cristais ocorre na mesma taxa em todas as direções de crescimento.

Uma simples análise dimensional da equação de Avrami possibilita o entendimento do significado físico do parâmetro k , como a taxa de cristalização do processo, visto que este parâmetro possui unidade recíproca de tempo.

O parâmetro n , comumente denominado expoente de Avrami depende do mecanismo de nucleação e da dimensão de crescimento dos cristais (OZAWA T., 1971). Alguns autores reportam que o parâmetro n depende também do mecanismo de crescimento dos cristais, por exemplo, crescimento linear ou controlado por difusão devido à alta concentração de impurezas (SAEIDLOU *et al.*, 2012).

Decréscimos de uma unidade no expoente de Avrami podem ser associados a uma mudança no mecanismo de nucleação térmica para atérmica (WUNDERLICH, B., 1976) (WENIG W. H., e FIEDEL W., 1990). Decréscimos no parâmetro n podem ser reflexos da mudança para um mecanismo de nucleação atérmica heterogênea (SALAMONE J. C., 1996).

A adição de agentes de nucleação reduz o tempo de indução da nucleação e aumenta o número de sítios primários de nucleação. Agentes de nucleação podem ser classificados como físicos ou químicos. Um agente químico de nucleação é aquele que induz a nucleação através de uma reação química, enquanto o agente físico de nucleação induz a nucleação por meio de um fenômeno físico. (SAEIDLOU *et al.*, 2012).

3. METODOLOGIA

As etapas experimentais foram divididas da seguinte forma:

- i) Modificação do PLA com anidrido maleico em reômetro de torque;
- ii) Identificação do grupo funcional enxertado e determinação do grau de enxerto;
- iii) Extração do anidrido maleico residual;
- iv) Obtenção das blendas PLA/PVAL e PLA-g-MA/PVAL;
- v) Caracterização morfológica das blendas;
- vi) Cinéticas de cristalização isotérmica.

3.1 MATERIAIS

Para as etapas experimentais realizadas foram utilizados os seguintes materiais:

- Poli(ácido láctico) - PLA (Ingeo 3251D) $M_w = 79000 \text{ g mol}^{-1}$ (determinado em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa POLIMAT);
- Poli(vinil álcool) - PVAL (Selvol 203S);
- Anidrido maleico - MA (Marca Vetec (lote 0905407);
Peróxido de dicumil 98% - PD (Marca Aldrich)
(lote 04323HJ)
- Etanol absoluto - EtOH (Marca Vetec)
(lote DCBB6557)
- Dimetilformamida – DMF 99,8% (Marca Vetec)
(lote DCBB6203)

3.2. MODIFICAÇÃO DO PLA COM ANIDRIDO MALEICO

Para a reação de enxerto, 50g de PLA juntamente com 1,5g de MA e 0,25g de PD foram adicionados ao reômetro de torque modular da marca Thermo Scientific modelo HAAKE PolyLab QC, na temperatura de 170 °C e velocidade rotacional de 30 rpm. Após 5 min da estabilização do torque a amostra foi retirada. Devido à capacidade máxima do equipamento este procedimento teve que ser realizado seis vezes para obtenção de aproximadamente 300 g de PLA-g-MA.

As condições reacionais empregadas para obtenção do PLA-g-MA no presente trabalho, bem como a proporção entre os reagentes foram otimizadas em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa POLIMAT. A temperatura de 170 °C foi utilizada por ser uma temperatura suficiente para promover a fusão dos reagentes, possibilitando a mistura. Utilizou-se a estabilidade do torque como parâmetro para definir o tempo reacional, pois a técnica indica que com a estabilização do torque ocorre um equilíbrio difusional.

3.3. IDENTIFICAÇÃO DO GRUPO FUNCIONAL ENXERTADO E DETERMINAÇÃO DO GRAU DE ENXERTO

3.3.1. Identificação do grupo funcional enxertado

A identificação do grupo funcional enxertado foi por espectroscopia UV-Vis. Foram preparadas soluções de anidrido e ácido maleico em dimetilformamida em diferentes concentrações. O espectro de absorção UV-Vis do PLA foi obtido em solução de DMF. Para obtenção do espectro do PLA-g-MA, 2,0 g deste material foram lavadas por 24h em 30 mL de etanol para retirada do anidrido maleico que não reagiu. Em seguida, a amostra foi filtrada e mantida em capela para evaporação do solvente. Uma fração da amostra foi dissolvida em DMF, para obtenção do espectro de absorção de UV-Vis.

As análises de espectroscopia UV-vis foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Zuzi modelo 4255/50, na faixa de comprimento de onda de 250 a 350 nm com intervalo de leitura de 1 nm.

3.3.2 Determinação do grau de enxerto

Os resultados obtidos no item anterior permitiram a identificação do grupo funcional enxertado e para a determinação do grau de enxerto foi obtida uma curva de calibração da espécie identificada. Soluções de ácido maleico foram então preparadas em diferentes concentrações e a curva de calibração é apresentada no item resultados e discussão.

Para a determinação do grau de enxerto foi necessário extrair do material reacional o anidrido maleico que não reagiu. Portanto, amostras de PLA-g-MA foram coletadas aleatoriamente e lavadas por 24 h e 48 h em duplicata para determinação do grau de enxerto.

A partir dos dados obtidos foi possível obter a massa de ácido maleico enxertada no PLA calculando-se, portanto, o grau de enxerto

(G_E) a partir da equação (1) e o rendimento reacional a partir da equação (2).

$$G_E = \frac{m_{\text{ácido maleico}}}{m_{\text{PLA-g-MA}} - m_{\text{ácido maleico}}} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

$$R = \frac{116.(m_{\text{ácido maleico}})}{98.(m_{\text{MA adicionada}})} \times 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Na equação (2), os valores 116 e 98, indicam as massas molares do ácido e anidrido maleico, respectivamente. Esta consideração deve ser feita para o cálculo do rendimento reacional em função da massa de anidrido maleico adicionada no início do processo reacional ($m_{\text{MA adicionada}}$).

Após a reação no reômetro de torque, o material foi moído, e quatro amostras de PLA-g-MA com massa de 2,0 g cada foram coletadas aleatoriamente, duas destas amostras foram lavadas por 24 h, e duas por 48h, ambas em 30 mL de etanol. Após a lavagem, as amostras foram filtradas e mantidas em capela.

Após secas, uma fração de cada uma das amostras foi coletada e dissolvida em DMF, diluindo-se adequadamente para obtenção do espectro UV-Vis

Os espectros de absorção das amostras lavadas por 24h e 48h foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 250 a 350 nm, com intervalo de leitura de 1 nm, para obtenção do valor de absorbância no comprimento de onda característico da absorção do ácido maleico, a fim de se determinar o grau de enxerto.

- Lavagem por 48h seguida de dissolução/precipitação

Para verificar a eficácia do tempo de lavagem na remoção do anidrido maleico que não reagiu, coletou-se uma fração de uma das amostras lavadas por 48h e dissolveu-se em DMF. Após a completa solubilização o PLA-g-MA foi precipitado a partir da adição de um não solvente (etanol), com o objetivo de precipitar o polímero, deixando assim as moléculas menores em solução, e garantindo a remoção total do anidrido maleico residual. O precipitado obtido foi nomeado como 48-App. Após seco o precipitado foi dissolvido em DMF e diluído

adequadamente para obtenção do espectro de absorção UV-Vis nas condições previamente descritas para determinação do grau de enxerto.

3.4. EXTRAÇÃO DO ANIDRIDO MALEICO RESIDUAL

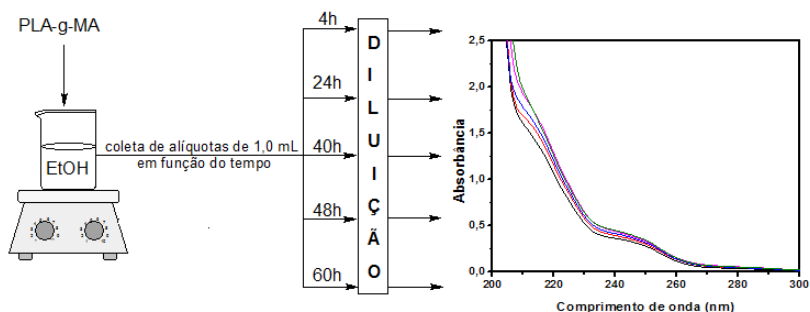
Após a reação de enxerto em reômetro de torque, o anidrido maleico que não reagiu com o PLA, foi retirado antes da preparação das blendas poliméricas. Para extrair o anidrido maleico residual após a reação de enxerto, foi necessária uma lavagem do material com etanol, um solvente do anidrido maleico e não solvente do PLA. A Figura 6 apresenta o esquema do processo de lavagem e acompanhamento da extração. A lavagem de 180 g de material foi realizada em dois experimentos independentes, denotados por EXP1 e EXP2.

Em um primeiro experimento (EXP1), 100 g de PLA-g-MA foram lavadas com 1,5 L de etanol absoluto, enquanto em um segundo experimento (EXP2), 80 g de PLA-g-MA foram lavadas com 1,2 L de etanol. Ambos os experimentos foram realizados mantendo-se a mesma proporção PLA-g-MA/etanol, sob vigorosa agitação mecânica, procedendo-se a lavagem por 60 h.

A lavagem foi acompanhada por espectroscopia UV-Vis. Para tanto, alíquotas de 1,0 mL do etanol da lavagem foram coletadas em função do tempo de lavagem (4 h, 24 h, 40 h, 48 h e 60 h).

As alíquotas coletadas foram diluídas, adicionando-se 1,0 mL de etanol absoluto. Em seguida, 100 μ L desta solução foram adicionados a 3,0 mL de etanol absoluto, para obter o espectro de absorção UV-Vis na faixa de 200 a 350 nm, com intervalo de leitura de 1,0 nm.

Figura 6: Esquema de lavagem e controle via espectroscopia UV-Vis



Após o processo de lavagem, uma fração do etanol utilizado para extração do resíduo que não reagiu foi evaporada em capela, para obtenção do extrato e caracterizado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), utilizando-se um espectrofotômetro de infravermelho da marca Shimadzu modelo IR-Prestige 21.

3.5. OBTENÇÃO DAS BLENDA PLÁ/PVAL E PLÁ-g-MA/PVAL

As blendas poliméricas PLÁ/PVAL e PLÁ-g-MA/PVAL foram obtidas através da extrusão de 50 g de material, utilizando-se uma extrusora monorroscas de bancada (CSI Max Extruder) com L/D igual a 4 e duas zonas de aquecimento, na temperatura de 190 °C e velocidade de rotação igual a 30 rpm. A temperatura de processamento utilizada foi escolhida por ser uma temperatura mínima para fusão de ambos os componentes da mistura, evitando degradação destes durante o processo.

Os materiais foram moídos e previamente misturados nas proporções mássicas PLÁ/PVAL e PLÁ-g-MA/PVAL iguais a 100/0, 95/5, 90/10, 80/20, 70/30 e 0/100.

3.6. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS BLENDA

A caracterização morfológica das blendas PLÁ/PVAL e PLÁ-g-MA/PVAL foi realizada por microscopia óptica, utilizando um microscópio óptico da marca Motic modelo SMZ168.

Para obtenção das micrografias, as amostras foram fundidas entre duas lâminas de vidro para formação de um filme com o auxílio de um sistema de aquecimento da marca Microquímica modelo MQSDCT-31 acoplado ao microscópio óptico.

3.7. CINÉTICAS DE CRISTALIZAÇÃO ISOTÉRMICA

As cinéticas de cristalização isotérmica foram realizadas utilizando-se um calorímetro diferencial de varredura da marca Shimadzu, modelo DSC-50. Os materiais obtidos foram submetidos inicialmente a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ da temperatura ambiente até 200 °C sob atmosfera inerte (N₂ - 50 mL.min⁻¹). Em

seguida, foram rapidamente resfriadas a 120 °C, permanecendo nesta temperatura até o final do processo de cristalização.

A partir das curvas de DSC obtidas foi calculado o calor envolvido no processo de cristalização, ou seja, a variação de entalpia de cristalização. Uma vez que toda a fração cristalina que compõe o material tenha cristalizado isotermicamente ($T = 120^{\circ}\text{C}$) o calor liberado pela cristalização deve ser igual ao calor necessário para a fusão. Utilizando-se a equação (3) foi determinado o grau de cristalinidade (X_c^{∞}) das amostras, onde ΔH_c é a variação entalpia de cristalização, ΔH_m^o é a variação de entalpia de fusão do PLA 100% cristalino, segundo a literatura igual a 93 J.g^{-1} (GARLOTA, 2001) e w_{PLA} é a fração de PLA na amostra.

$$X_c^{\infty} = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m^o \cdot w_{PLA}} \quad \text{Equação (3)}$$

A partir da variação de entalpia de cristalização em função do tempo, é possível obter o grau de cristalinidade em função do tempo (X_c^t) o que possibilitou o ajuste dos dados experimentais obtidos ao modelo de Avrami para cinética de cristalização isotérmica (Equação 4).

$$X_v = \frac{X_c^t}{X_c^{\infty}} = 1 - e^{-(k.t)^n} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde X_v representa a fração cristalizada em relação ao grau de cristalinidade final X_c^{∞} da amostra, k e n são os parâmetros cinéticos de Avrami.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

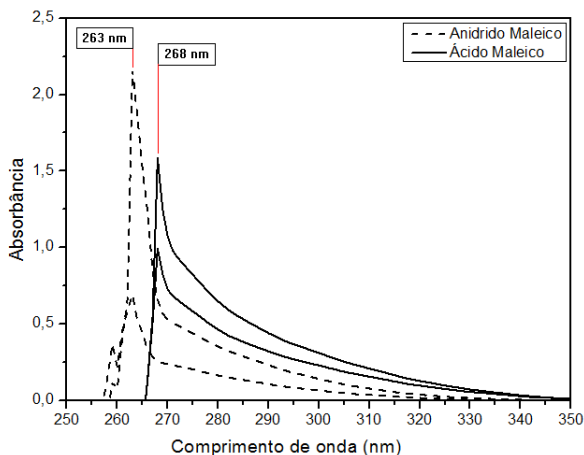
4.1. ENXERTO DE ANIDRIDO MALEICO NA CADEIA POLIMÉRICA DO PLA

O enxerto de anidrido maleico na cadeia polimérica do PLA foi realizado através de reação em meio fundido utilizando-se um reômetro de torque, conforme condições reacionais previamente descritas. O produto da reação (PLA-g-MA) apresentou uma coloração levemente amarelada, diferente das amostras de PLA que foram apenas submetidas ao processamento no reômetro de torque, que apresentaram uma coloração esbranquiçada. A coloração amarelada observada é reportada por outros autores. Em seus estudos, DETHYOTIN *et al.* (2013) concluíram que a intensidade da coloração amarelada observada após a reação de enxerto é função da quantidade de anidrido maleico e do iniciador de reação, entretanto não é função do tempo de residência.

4.1.1. Identificação do grupo funcional enxertado

Para identificação do grupo funcional enxertado na forma de anidrido ou ácido maleico foram obtidos os espectros de absorção UV-Vis na faixa de 250 a 350 nm para soluções de anidrido maleico e ácido maleico em DMF, conforme apresentados na Figura 7.

Figura 7: Espectros de absorção UV-Vis para o anidrido e ácido maleico em DMF, destacando o deslocamento de *cut-off* da DMF

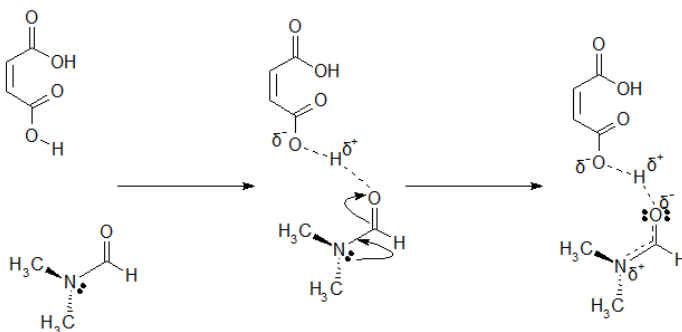


A dimetilformamida, cuja estrutura pode ser observada no esquema da Figura 8, absorve radiação ultravioleta para excitações eletrônicas do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Quando solventes que absorvem radiação ultravioleta são utilizados em análises de espectroscopia UV-Vis, deve-se atentar para a região de comprimento de onda em que se inicia a absorção de radiação pelo solvente. Uma vez que o solvente absorva radiação, no comprimento de onda em que a transmissão de radiação chegar a 60%, haverá um corte do sinal em função da baixa transmissão, comumente denominado de *cut-off*. (Handbook of Spectroscopy, 2003).

Este corte do sinal foi observado em todos os espectros UV-Vis obtidos. Todavia, nas soluções de ácido maleico notou-se um deslocamento do *cut-off* da DMF para um comprimento de onda maior em relação ao observado para a solução de anidrido maleico, como pode ser observado na Figura 7. O deslocamento do *cut-off* da DMF, de 263 nm em soluções de anidrido maleico para 268 nm em soluções de ácido maleico é um deslocamento considerável, uma vez que os dados foram lidos com intervalo de 1 nm. O deslocamento não mostrou variação para uma mesma espécie nas duas concentrações analisadas. Este deslocamento pode estar associado à estabilização de uma das formas canônicas de ressonância para a DMF.

Na presença de anidrido maleico, as interações entre soluto (anidrido maleico) e solvente (DMF) são por interações dipolo-dipolo. Nas soluções de ácido maleico, a interação entre o ácido maleico e a DMF é por ligações de hidrogênio, cuja forte interação pode estabilizar uma das formas canônicas de ressonância do solvente conforme ilustrado na Figura 8. Deste modo, a presença do ácido maleico, estabiliza o híbrido de ressonância da dimetilformamida. A deslocalização dos elétrons pelas ligações entre os átomos N-C-O no híbrido de ressonância em relação às formas canônicas separadamente, estabiliza o estado excitado, diminuindo assim a diferença energética entre HOMO e LUMO, o que corrobora com o deslocamento para um maior comprimento de onda da absorção observada.

Figura 8: Esquema ilustrando a estabilização do híbrido de ressonância da DMF pelo ácido maleico



A banda de transição associada à transição eletrônica, tanto para o anidrido quanto para o ácido maleico em 272 nm, apresentou-se como um ombro. A absorvância neste comprimento de onda mostrou uma boa correlação com a concentração, conforme a curva de calibração apresentada no próximo item.

A Figura 9 apresenta os espectros de absorção para o anidrido, ácido maleico, PLA e PLA-g-MA. Uma análise qualitativa dos espectros de absorção, mostra que o PLA não apresenta banda de absorção na região onde ocorre a absorção do anidrido e ácido maleico, sendo observado apenas absorção do solvente e *cut-off* idêntico à solução de anidrido maleico em DMF.

Uma amostra de PLA-g-MA, lavada por 24 h para retirada do anidrido maleico livre (que não reagiu), foi seca e posteriormente dissolvida em DMF para obtenção do espectro. O espectro de absorção obtido para o PLA-g-MA, ao contrário do PLA, mostrou uma banda de absorção, na região de absorção do anidrido e ácido maleico, além de apresentar um deslocamento do *cut-off* da DMF para o mesmo valor observado em soluções de ácido maleico. Com base no deslocamento do *cut-off* observado foi possível afirmar que o grupo funcional enxertado na cadeia polimérica do PLA está na forma ácida (Figura 10-B) e não na forma de anidrido (Figura 10-A).

Figura 9: Espectros de absorção UV-Vis para o anidrido e ácido maleico, PLA e PLA-g-MA em DMF.

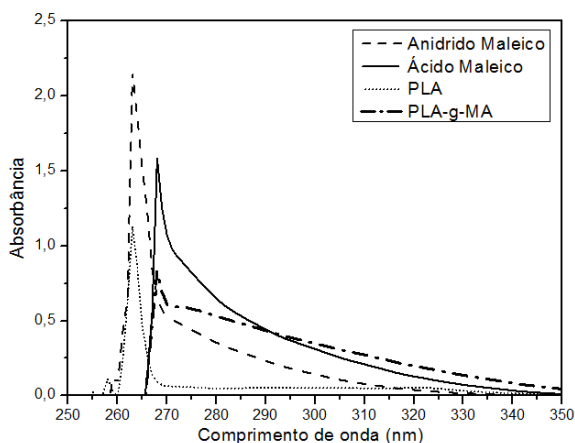
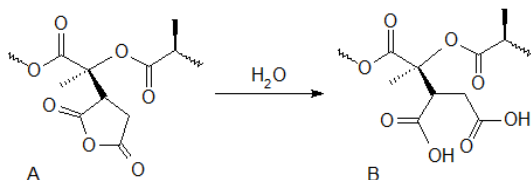
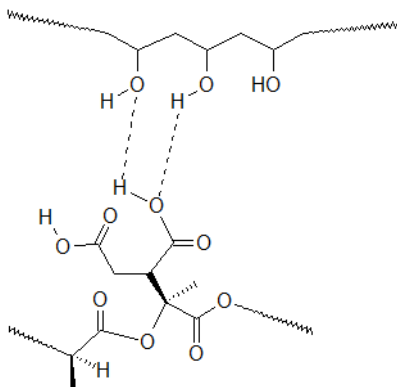


Figura 10: Grupo funcional enxertado na cadeia polimérica do PLA



Para aumentar as interações de interface entre o PLA e outro polímero hidrofílico - um dos propósitos deste trabalho - a estrutura B proporciona uma interação maior, por ligações de hidrogênio, com polímeros hidroxilados, tais como PVAL conforme esquema ilustrado na Figura 11. Portanto, com base no grupo funcional enxertado na cadeia polimérica do PLA e do propósito de realizar o enxerto, tem-se um resultado promissor.

Figura 11: Esquema ilustrativo de uma interação possível entre o PLA-g-MA e o PVAL por ligações de hidrogênio.



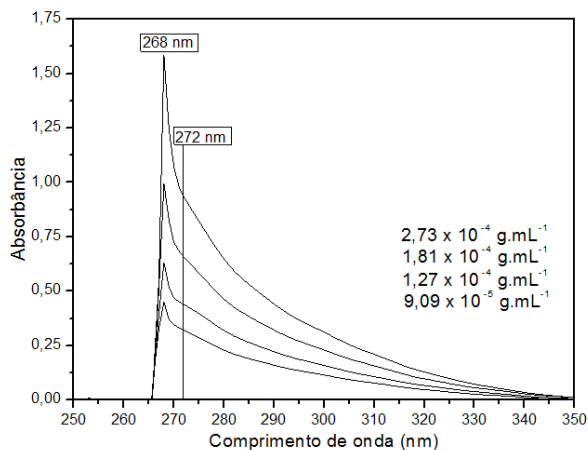
4.1.2. Determinação do grau de enxerto

Uma forma de quantificação do enxerto muito comumente utilizada por diversos autores é a titulação do PLA-g-MA com KOH (DETHYOTIN, *et al.*, 2013) (FOWLKS, 2010) (LEE e OHKITA, 2003). Através desta técnica é possível obter como resultado o número de grupos ácidos titulados, todavia, o número de grupos ácidos tituláveis é alterado não apenas pelo enxerto, mas também pela diminuição da massa molar, e consequente aumento do número de grupos terminais ácidos inerentes do polímero, além de que, esta técnica não evidencia a natureza do grupo funcional enxertado, forçando a hidrólise pela adição de KOH para determinação do número de grupos ácidos.

Através da espectroscopia de UV-Vis é possível inferir a natureza da espécie enxertada, bem como determinar o grau de enxerto relativo à massa da espécie enxertada por massa de PLA.

A Figura 12 apresenta os espectros de absorção do ácido maleico em DMF a diferentes concentrações, onde se observa que o valor para o *cut-off* da dimetilformamida foi deslocado pela presença do ácido maleico. Todavia não se alterou com a concentração desta espécie.

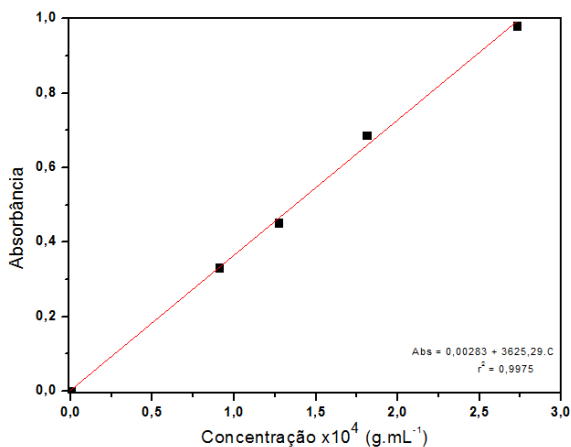
Figura 12: Espectros de UV-Vis para diferentes concentrações de ácido maleico em DMF



A partir dos espectros de absorção do ácido maleico em DMF, foi obtida uma curva de absorbância em função da concentração, para determinação do grau de enxerto. (Figura 13).

Para determinar o grau de enxerto foi necessário extrair todo o anidrido maleico que não reagiu. Após a reação no reômetro de torque, o material foi moído e quatro amostras de 2,0 g cada foram coletadas aleatoriamente, duas destas amostras foram lavadas por 24h enquanto duas foram lavadas por 48h, ambas em 30 mL de etanol, conforme descrito na metodologia.

Também foi coletada uma fração de uma amostra lavada por 48h e dissolvida em DMF e em seguida precipitada com um não solvente, conforme procedimento citado na metodologia (amostra denotada por 48-Appt). Os espectros de absorção foram obtidos na mesma faixa de comprimento de onda anteriormente citada. A concentração de ácido maleico em cada solução das amostras 24h e 48h, bem como da amostra 48-Appt, foi determinada a partir da curva de calibração. Considerando-se as diluições para cada amostra, foi determinada a massa de ácido maleico em cada uma das amostras, ou seja, o grau de enxerto (G_E) correspondente, como a massa de ácido maleico enxertada por massa de PLA. Os rendimentos reacionais (R) determinados para cada amostra são apresentados na Tabela 1.

Figura 13: Curva de calibração para o ácido maleico em DMF**Tabela 1:** Valores determinados para o grau de enxerto e rendimento reacional.

	Amostras 24 h	Amostras 48 h	Amostra 48-Appt
G_E (%)	$1,97 \pm 0,03$	$1,74 \pm 0,04$	1,84
R (%)	$78,8 \pm 1,2$	$70,0 \pm 1,5$	73,6

Como se pode observar o grau de enxerto determinado para as

O grau de enxerto é equivalente aproximadamente a proporção de uma molécula enxertada para cada 80 unidades de repetição, sendo que o rendimento reacional mostrou-se moderadamente alto, indicando o sucesso da reação.

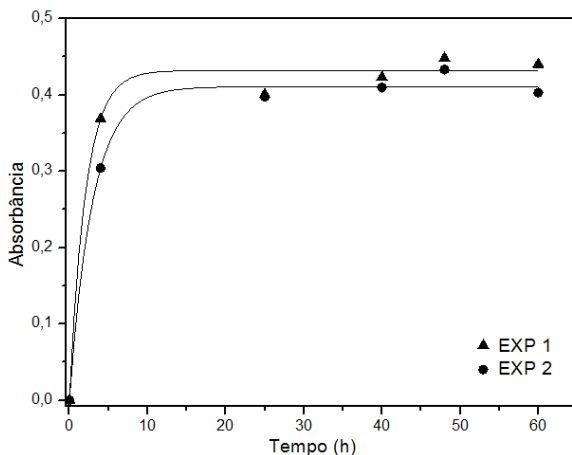
4.2. EXTRAÇÃO DO ANIDRIDO MALEICO RESIDUAL

4.2.1. Acompanhamento do processo de lavagem

Previamente a preparação das blendas o PLA-g-MA foi lavado com etanol para retirar todo o anidrido maleico que não reagiu. O processo de lavagem de 180 g de PLA-g-MA foi realizado em dois experimentos independentes (EXP1 e EXP2), conforme procedimento descrito na metodologia, com intuito de avaliar a reprodutibilidade do método de extração.

Uma vez que o volume e a diluição das alíquotas coletadas em diferentes tempos foram idênticos, pode-se utilizar a evolução da absorbância em função do tempo, como parâmetro para avaliar a extração do anidrido maleico residual. A Figura 14 mostra a absorbância da espécie extraída pelo etanol em função do tempo de lavagem, mostrando que 24h é suficiente para remoção de todo anidrido maleico que não reagiu.

Figura 14: Curva de absorção da espécie extraída em função do tempo de lavagem das amostras de PLA-g-MA



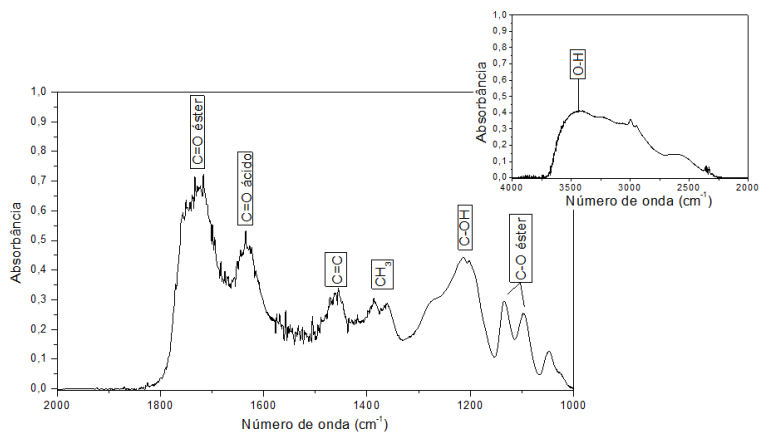
4.2.2. Caracterização do extrato

Após o processo de lavagem, uma fração do etanol utilizado, contendo o extrato dissolvido, foi evaporada em capela para obtenção do extrato da lavagem. Após a evaporação do etanol, foi obtido um composto oleoso, com odor característico de éster, diferente do anidrido maleico que é um sólido à temperatura ambiente.

O óleo obtido foi espalhado entre duas lâminas de silício e analisado por espectroscopia de infravermelho (FTIR) na região de 4000 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} . O espectro de absorção obtido é apresentado na Figura 15. A banda de estiramento O-H é apresentada separadamente em um detalhamento da figura para melhor clareza do restante do espectro.

A banda larga em 3430 cm^{-1} característica de estiramento O-H associada à presença da banda de estiramento C=O em 1635 cm^{-1} e da banda em 1210 cm^{-1} característica de estiramento da ligação C-OH, todas de forte intensidade, estão associadas à presença de um grupo funcional ácido carboxílico. As bandas de estiramento C=O em 1735 cm^{-1} , juntamente às bandas em 1135 cm^{-1} e 1095 cm^{-1} , características de estiramento de ligação C-O de éster, podem estar associadas à presença de um grupo funcional éster no composto analisado.

Figura 15: Espectro de infravermelho do óleo obtido após o processo de lavagem

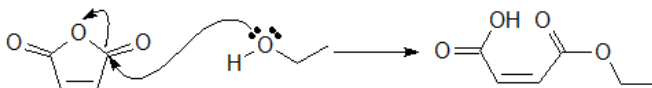


A banda de absorção de intensidade média em 1455 cm^{-1} está associada ao estiramento de uma ligação C=C. O aparecimento desta banda de absorção em uma região de número de onda mais baixo pode estar associado a uma conjugação com as carbonilas. Também foi identificada uma banda de baixa intensidade, característica de deformação angular de CH_3 em 1380 cm^{-1} .

Tais observações sugerem que o óleo obtido é um éster, produto de uma reação química de esterificação entre o anidrido maleico e o etanol, conforme esquema ilustrado na Figura 16.

Esta etapa do trabalho, mesmo não sendo objeto central do estudo, sugere que este produto obtido é bastante interessante para utilização como agente compatibilizante de blendas entre o PLA e polímeros hidrofílicos.

Figura 16: Reação de esterificação do anidrido maleico com etanol

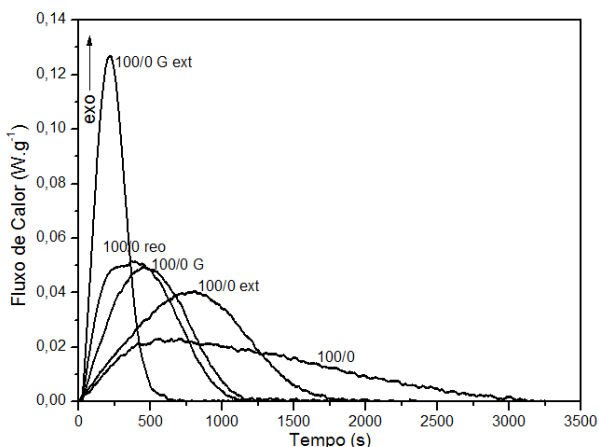


4.3 O EFEITO DO PROCESSAMENTO NA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DO PLA

A avaliação do efeito do processamento do PLA na cinética de cristalização foi realizada após processamento em reômetro ou extrusora.

Na cinética de cristalização isotérmica as amostras foram inicialmente aquecidas a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, em seguida resfriadas rapidamente a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantidas nesta temperatura até a completa cristalização. A Figura 17 apresenta os picos de cristalização isotérmica, obtidos a partir das curvas de DSC para as amostras de PLA (100/0), PLA processado na extrusora (100/0 ext), PLA processado no reômetro (100/0 reo), PLA-g-MA (100/0 G) e PLA-g-MA processado na extrusora (100/0 G ext).

Figura 17: Curvas de DSC para as amostras 100/0, 100/0 ext, 100/0 reo, 100/0 G e 100/0 G ext

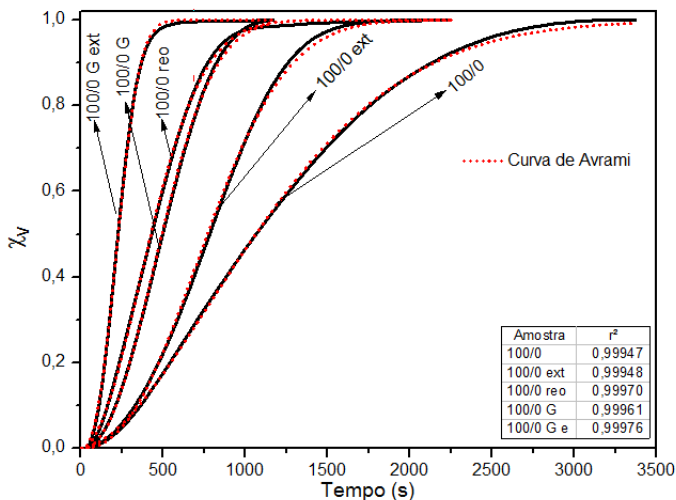


Inicialmente as curvas de fluxo de calor em função do tempo foram integradas. A curva integral foi dividida pela variação de entalpia de fusão do PLA 100% cristalino (ΔH_m^0), descrito na literatura como igual a 93 J.g^{-1} , resultando numa curva de grau de cristalinidade em função do tempo (X_c^t vs t). A razão do grau de cristalinidade em cada ponto (X_c^t) pelo grau de cristalinidade final do processo de cristalização (X_c^∞) resultou a curva de X_V em função do tempo, que corresponde à fração cristalizada em relação ao grau de cristalinidade final da amostra, conforme metodologia apresentada anteriormente.

A Figura 18 apresenta a interpolação não linear dos dados obtidos utilizando o modelo cinético de Avrami, cuja curva contínua corresponde aos dados experimentais e a curva pontilhada corresponde ao ajuste segundo a equação de Avrami.

A Figura 19 apresenta um gráfico dos valores de k , que representa a taxa de cristalização em função do processamento do PLA. O processamento do PLA na extrusora aumentou a taxa de cristalização em relação ao PLA não processado.

Figura 18: Ajuste não linear dos dados experimentais ao modelo de Avrami para estudo do efeito do processamento para estudo do efeito do processamento



O processamento do PLA em reômetro aumentou ainda mais o valor de k , devido provavelmente ao efeito de cisalhamento sobre as cadeias macromoleculares, reduzindo o emaranhamento das cadeias macromoleculares de PLA, com aumento do grau de liberdade das macromoléculas, facilitando o arranjo cristalino.

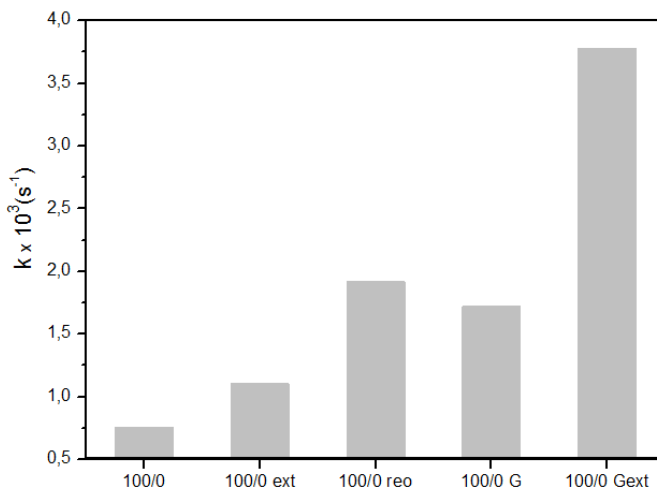
Trabalhos anteriores do grupo (CLASEN, S. et. al., 2014) mostraram que o processo de extrusão não apresenta efeito significativo sobre a massa molar e polidispersidade do PLA. Entretanto, quando processado no reômetro, foi observado um aumento de aproximadamente 30% na proporção de macromoléculas com menores massas molares, mostrando que o processamento no reômetro pode ocasionar certo grau de degradação aumentando a polidispersidade, como consequência de uma diminuição da massa molar, uma vez que no processamento em reômetro o cisalhamento a que o material é submetido é muito maior do que o cisalhamento na extrusora.

Moléculas menores possuem maior grau de liberdade, cristalizando mais facilmente do que moléculas com alta massa molar. Deste modo, o aumento da proporção de moléculas menores aumenta a probabilidade de formação de um maior número de pequenas lamelas

cristalinas, cujas adjacências são formadas por moléculas maiores. Estes pequenos cristais residuais podem ser formados durante o resfriamento do material na saída do processamento, ou até mesmo durante o aquecimento na análise de DSC.

Estes cristais residuais podem resistir à fusão nominal do polímero, conduzindo à nucleação conhecida como *self-seeding*, influenciando na cinética de cristalização isotérmica, através da atuação destes resíduos cristalinos como núcleos heterogêneos de cristalização (Muellerleile, J.T. et al., 1993).

Figura 19: Efeito do processamento do PLA sobre a taxa de cristalização



A Figura 20 apresenta um gráfico com os valores do parâmetro n de Avrami para PLA em diferentes condições de processamento. A redução do valor de n para a amostra 100/0 reo em relação à 100/0 ext é indicativo de um mecanismo de nucleação mais heterogêneo, que está associado à presença de uma maior fração de moléculas menores que conduz à nucleação por *self-seeding*.

Para a amostra 100/0 G observou-se uma taxa de cristalização ligeiramente menor do que para a amostra 100/0 reo, mostrando que a influência do enxerto sobre a taxa de cristalização é mínima e que o aumento observado na taxa de cristalização é função do processamento, uma vez que a o enxerto é realizado no reômetro de torque.

O chamado expoente de Avrami (parâmetro n) depende do mecanismo de nucleação e da dimensão de crescimento dos cristais (OZAWA T., 1971). Decréscimos de uma unidade no expoente de Avrami podem ser associados a uma mudança no mecanismo de nucleação térmica para atérmica (WUNDERLICH, B., 1976) (WENIG W. H., e FIEDEL W., 1990). Decréscimos no parâmetro n podem ser reflexos da mudança para um mecanismo de nucleação atérmica heterogênea (SALAMONE J. C., 1996).

O valor observado para o parâmetro n é maior na amostra 100/0 G em relação à amostra 100/0 reo, provavelmente devido à inserção de grupos ácidos nas cadeias poliméricas, que aumenta a interação entre as macromoléculas por ligações de hidrogênio e, portanto, diminui moderadamente a mobilidade destas cadeias, evitando que o efeito da nucleação *self-seeding* observado para a amostra 100/0 reo seja tão pronunciado.

Contudo, a variação no valor de n observada entre as amostras 100/0 reo e 100/0 G pode ser interpretada em base da mudança na dimensão de crescimento dos cristais de PLA, os quais crescem na forma de discos para a amostra 100/0 reo e em forma hexagonal para amostra 100/0 G. As micrografias ópticas por luz polarizada ilustrando o efeito do enxerto na morfologia dos cristais é apresentada na Figura 21.

Figura 20: Efeito do processamento sobre o parâmetro n do modelo de Avrami

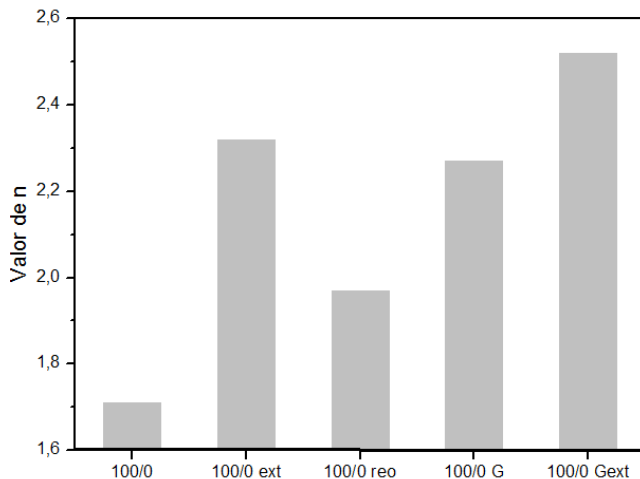
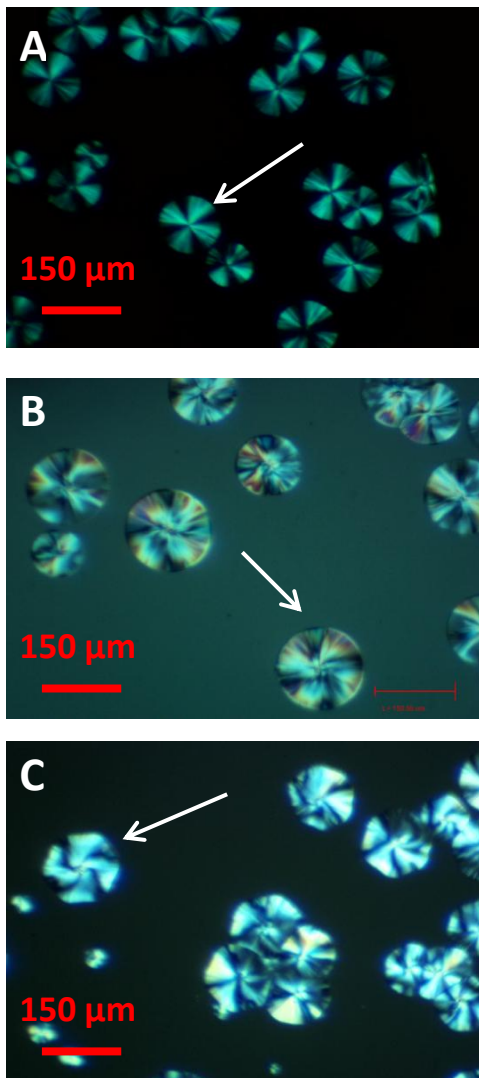


Figura 21: Microscopia óptica por luz polarizada para as amostras: A) 100/0 B) 100/0 reo e C) 100/0 G, cristalizadas à 120 °C



A morfologia esférica dos esferulitos de PLA é a forma mais comumente reportada. NI'MAH e WOO (2014) reportaram uma nova morfologia dos esferulitos, obtendo cristais de forma hexagonal com um núcleo em formato de estrela, para o PLLA de baixa massa molar modificado com um líquido iônico. Os autores associaram esta morfologia observada a um processo inicial de formação de um cristal simples de forma hexagonal de PLA, seguido do crescimento rápido das lamelas, conduzindo a formação de estruturas com padrões geométricos que se assemelham ao padrão de um simples cristal.

A estrutura hexagonal observada para o PLA-g-MA difere da estrutura esferulítica apresentada pelo PLA, bem como da estrutura observada por NI'MAH e WOO. Ao invés da cruz de malta tradicionalmente observada, a forma hexagonal observada para os cristais de PLA-g-MA apresenta uma cruz de malta retorcida, que se assemelha a uma espiral. Não foram encontrados dados na literatura reportando a observação da estrutura hexagonal apresentada na Figura 21-C por outros autores para o PLA-g-MA.

4.4. BLENDA PLA/PVAL e PLA-g-MA/PVAL

4.4.1. Análise da morfologia das blendas

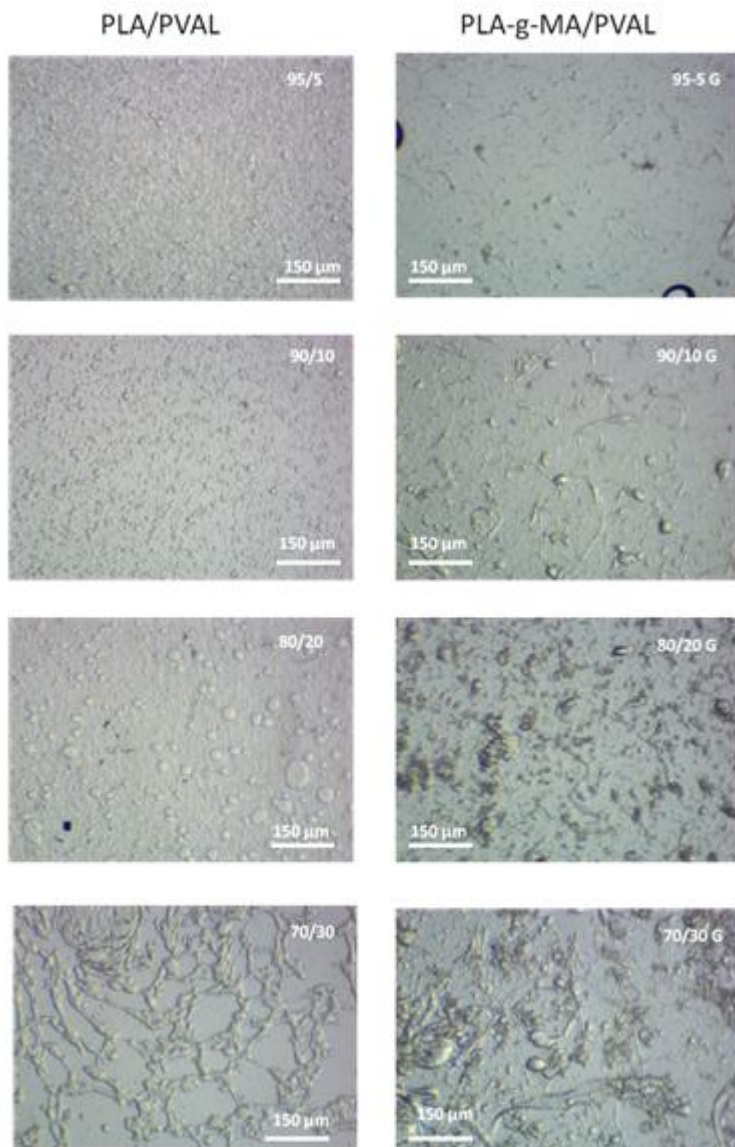
Para avaliação da morfologia das blendas PLA/PVAL e PLA-g-MA/PVAL, amostras destas blendas foram fundidas entre duas lamina de vidro para confecção de um filme que em seguida foi observado em um microscópio óptico. A forma e distribuição dos domínios mostraram-se reprodutíveis, uma vez que para obtenção das imagens foram produzidos dois filmes de cada blenda, e escolhidas imagens com melhor resolução e clareza. As micrografias obtidas para as blendas são apresentadas na Figura 22.

As blendas PLA/PVAL 95/5, 90/10 mostraram domínios esféricos de PVAL dispersos na matriz de PLA, da mesma ordem de grandeza, com uma distribuição homogênea de tamanhos. A blenda 80/20 mostrou um início da coalescência dos domínios, a qual resultou em uma variada distribuição e maiores domínios. A blenda 70/30 apresentou co-continuidade de fases.

Os domínios de PVAL na forma esférica, dispersos na matriz de PLA são resultado de uma alta tensão superficial, que por sua vez é função da mínima interação na interface entre os dois polímeros, fazendo com que os domínios de PVAL se arranjam na forma de menor área superficial de contato.

As blendas 95/5 G e 90/10 G, mostraram uma distribuição homogênea de domínios fibrilares de espessura extremamente fina. A forma fibrilar dos domínios de PVAL pode ser explicada pela estabilização da interface entre os polímeros, que devido ao aumento das interações, aumentam a capacidade de dispersão dos domínios pela matriz assumindo maior área de contato, bem como garante uma distribuição homogênea dos domínios de PVAL na matriz de PLA.

Analogamente às blendas PLA/PVAL, nas blendas PLA-g-MA/PVAL a partir da composição 80/20, começa a ocorrer a coalescência dos domínios, que agora, por serem fibrilares formam estruturas similares a emaranhados de fibras.

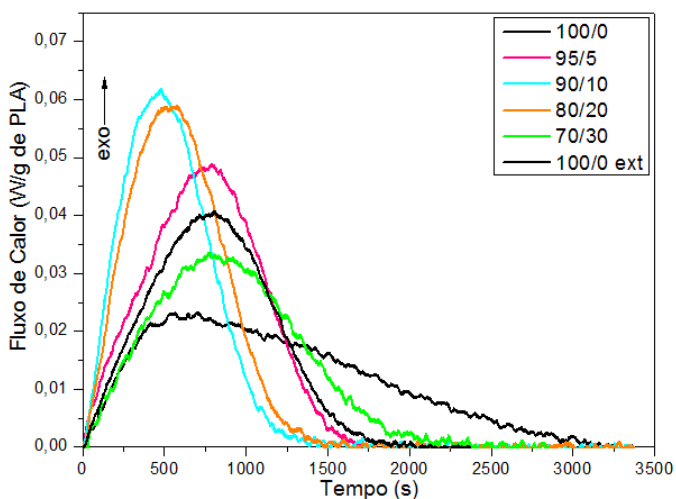
Figura 22: Micrografias ópticas das blendas PLA/PVAL e PLA-g-MA/PVAL

4.4.2. Cinéticas de cristalização

- **BLENDAS PLA/PVAL**

As curvas de DSC das amostras 100/0, 100/0 ext, 95/5, 90/10, 80/20 e 70/30 foram obtidas a 120 °C conforme procedimento descrito na metodologia. A Figura 24 apresenta os picos exotérmicos referentes à cristalização isotérmica do PLA a 120 °C nas amostras estudadas. Apesar de o PVAL ser um polímero semicristalino (BUNN, 1948), uma amostra desse polímero puro foi submetida às mesmas condições térmicas das demais amostras, todavia, não foi observada cristalização do PVAL nestas condições.

Figura 23: Curvas de DSC obtidas para as blendas PLA/PVAL e para amostras 100/0 e 100/0 ext



A partir dos picos de cristalização isotérmica do PLA calculou-se o grau de cristalinidade para cada amostra (Tabela 2), conforme procedimento de cálculo descrito na metodologia.

Não foram observadas variações significativas no grau de cristalinidade do PLA. No entanto, considerando-se o grau de cristalinidade da blenda PLA/PVAL, a variação do grau de cristalinidade foi expressiva, uma vez que a fração do polímero cristalizado (PLA) muda com a composição da blenda. Esta alteração de

crystalinidade na blenda pode resultar em variação das propriedades macroscópicas do material.

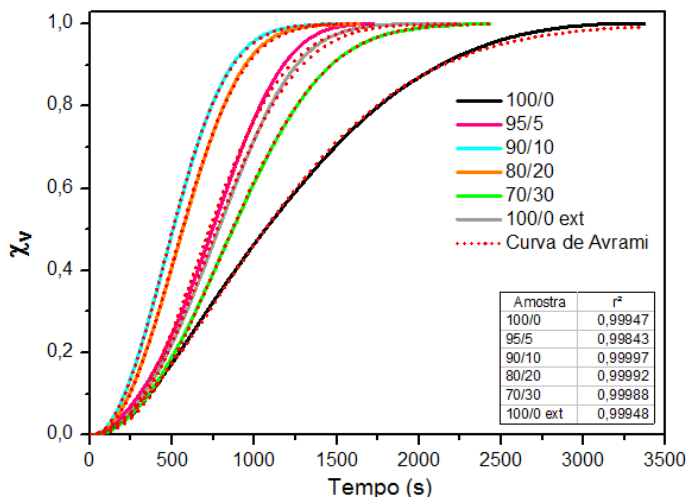
Tabela 2: Grau de cristalinidade das amostras do sistema PLA-g-MA/PVAL

	100/0	100/0 ext	95/5	90/10	80/20	70/30
X_c^∞ (%)	41	41	45	43	45	42

A partir das curvas apresentadas na Figura 23, observa-se o decréscimo do tempo necessário para o processo de cristalização do PLA nas blendas PLA/PVAL, em relação ao PLA puro. Entretanto, para uma interpretação mais aprofundada acerca do efeito do PVAL na cinética de cristalização do PLA, faz-se necessário a obtenção dos parâmetros de Avrami.

Para obtenção dos parâmetros de Avrami, as curvas de DSC obtidas foram submetidas ao tratamento matemático descrito no item 3.7 da metodologia, dando origem às curvas observadas na Figura 24, que mostram a evolução da fração cristalizada X_V (em relação ao grau de cristalinidade final da amostra) em função do tempo. O ajuste não linear dos dados à equação de Avrami mostrou boa correlação, conforme Figura 25, onde as linhas contínuas representam os dados experimentais e as linhas pontilhadas a curva correspondente ao modelo de Avrami.

Figura 24: Ajuste não linear dos dados experimentais ao modelo de Avrami



Os valores obtidos pelo ajuste à equação de Avrami, para a taxa de cristalização (k) são apresentados em função da fração mássica de PVAL na Figura 25. Conforme destacado no gráfico e discutido anteriormente, o processo de extrusão do PLA conduz a um aumento da taxa de cristalização devido à diminuição do emaranhamento das cadeias macromoleculares promovido pelo cisalhamento. As blendas PLA/PVAL foram obtidas por extrusão, sendo importante a consideração do efeito causado pelo processamento.

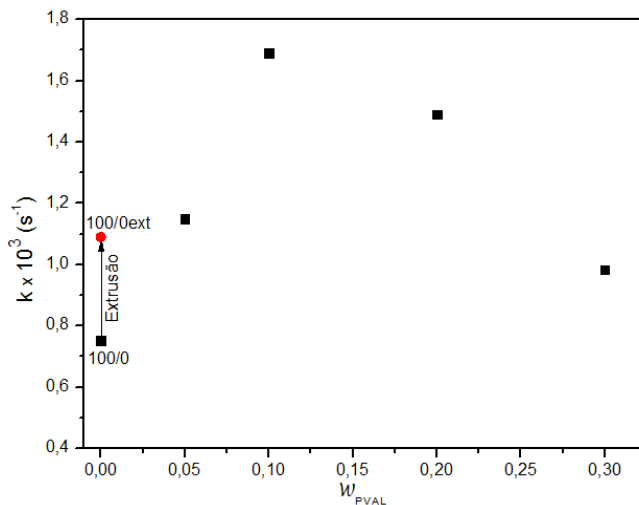
Na Figura 25, pode-se observar que na blenda 95/5 ($\omega_{PVAL} = 0,05$) houve um pequeno aumento na taxa de cristalização do PLA em relação à taxa de cristalização para a amostra 100/0 ext, mostrando a provável influência do PVAL sobre a cinética de cristalização. O comportamento do PVAL como agente de nucleação é mais expressivo nas blendas 90/10 e 80/20.

Para as blendas 95/5 e 90/10 de PLA/PVAL o tamanho dos domínios não apresentou uma variação significativa, conforme micrografias apresentadas na Figura 22, mesmo a quantidade de PVAL tendo sido duplicada e ocorrendo um aumento do número de domínios. Deste modo, a área de interface entre os domínios de PVAL e a matriz de PLA foi maximizada na blenda 90/10 em relação a blenda 95/5. O aumento da taxa de cristalização associado ao aumento da área interfacial entre os domínios e a matriz, sugerem que os domínios de PVAL podem atuar como agentes de nucleação através de um mecanismo de nucleação heterogênea.

O início da redução do valor da taxa de cristalização para blenda 80/20 está associado ao fato de que esta já é uma quantidade suficiente para desencadear a coalescência dos domínios. A coalescência aumenta o tamanho dos domínios, de forma a diminuir gradualmente a área interfacial entre os domínios de PVAL e a matriz de PLA, diminuindo a magnitude do efeito de nucleação causado.

O valor de k observado para cristalização do PLA na blenda 70/30 é menor do que o valor de k observado para amostra 100/0 ext, sugerindo que quando em grandes proporções de PVAL, com área de interface entre os domínios e a matriz minimizada, prevalece o efeito do PVAL como inibidor do efeito causado pelo processamento, devido à diminuição considerável do cisalhamento efetivamente sofrido pelo PLA durante o processamento.

Figura 25: Gráfico mostrando o comportamento de k em função da composição das blendas PLA/PVAL



Os valores obtidos para o parâmetro n , apresentados na Figura 26, corroboram com a discussão anterior relacionada com a atuação dos domínios de PVAL na indução do processo de nucleação heterogênea.

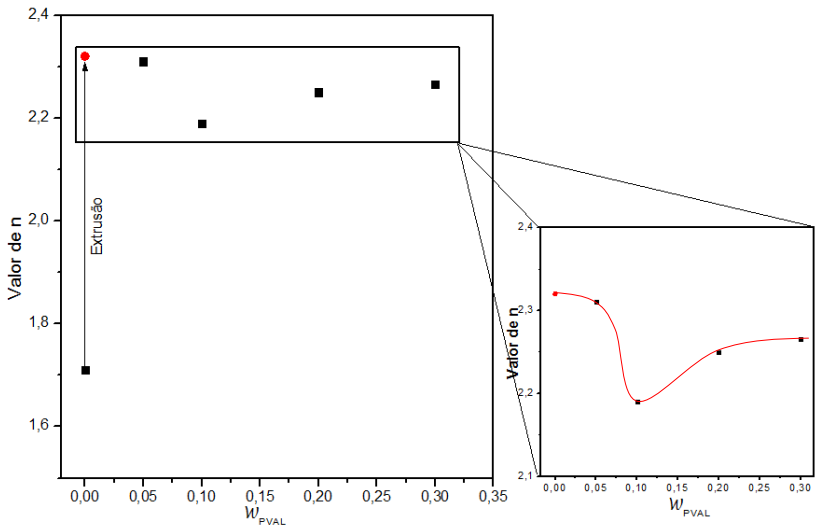
Conforme abordado no estudo do efeito do processamento na cinética de cristalização do PLA, o acréscimo do valor de n para a amostra 100/0ext em relação à amostra 100/0, está associado à diminuição do emaranhamento das cadeias macromoleculares por ação do cisalhamento, que conduz a um maior grau de liberdade das macromoléculas. Deste modo, tornando-as passíveis de assumir um maior número de microestados conformacionais a partir de uma flutuação de temperatura.

Todavia, a presença do PVAL reduz o valor do parâmetro n em relação à amostra 100/0ext, comportamento que está associado à indução de um mecanismo de nucleação heterogênea dos cristais de PLA na interface entre os domínios e a matriz. A aproximação mostrada na Figura 26 detalha o comportamento do valor de n em função da fração de PVAL nas blendas PLA/PVAL. A blenda 90/10 apresentou a diminuição mais expressiva de n , comprovando que o aumento da taxa de cristalização, anteriormente observado, é uma consequência de um mecanismo de nucleação heterogêneo induzido pelos domínios de PVAL. Ao iniciar-se a coalescência dos domínios, na blenda 80/20, a

diminuição da área interfacial com a matriz diminui a magnitude do efeito de nucleação heterogênea, aumentando gradualmente o valor de n , conforme também observado para a blenda 70/30.

Devido ao tamanho das cadeias macromoleculares, nos polímeros, não se observam mecanismos de nucleação exclusivamente homogêneos ou heterogêneos, e sim uma cristalização induzida por múltiplas formas de nucleação, o que explica os valores não inteiros obtidos para o parâmetro n .

Figura 26: Gráfico mostrando o comportamento do parâmetro n em função da composição das blendas PLA/PVAL



- **BLENDAS PLA-g-MA/PVAL**

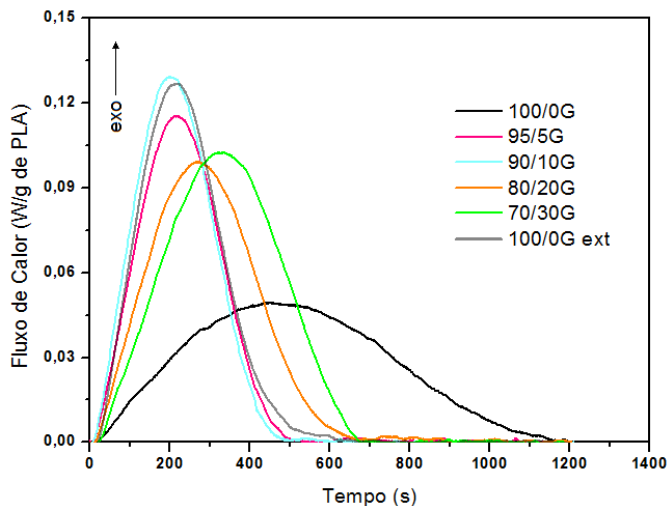
A partir da integração dos picos de cristalização, apresentados na Figura 27, seguindo-se os procedimentos de cálculo descrito na metodologia foi possível calcular o grau de cristalinidade para cada uma das amostras avaliadas, os quais são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Grau de cristalinidade das amostras do sistema PLA-g-MA/PVAL.

	100/0 G	100/0 Gext	95/5 G	90/10 G	80/20 G	70/30 G
X_c^∞ (%)	34	35	31	33	35	39

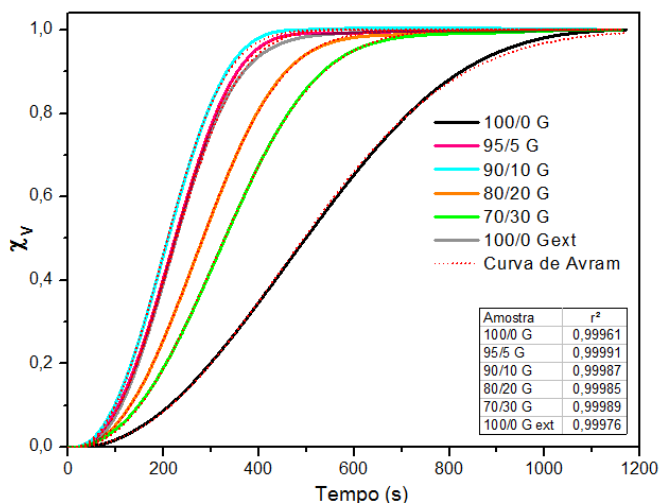
Os resultados mostram que não houve variações significativas no grau de cristalinidade do PLA. Entretanto, ao considerar-se o grau de cristalinidade da blenda, a variação foi expressiva, uma vez que a fração do polímero semicristalino (PLA) muda com a composição da blenda. O que pode influenciar significativamente em propriedades macroscópicas tais como propriedades mecânicas e de barreira.

Figura 27: Curvas de DSC obtidas para as blendas PLA-g-MA/PVAL e para amostras 100/0 G e 100/0G ext



A partir das curvas de DSC, seguindo-se a metodologia previamente citada, foram obtidas as curvas de X_V em função do tempo (Figura 28), ajustadas ao modelo de Avrami para obtenção dos parâmetros k e n .

Figura 28: Ajuste não linear dos dados experimentais ao modelo de Avrami para as blendas PLA-g-MA/PVAL e para as amostras 100/0 G e 100/0G ext



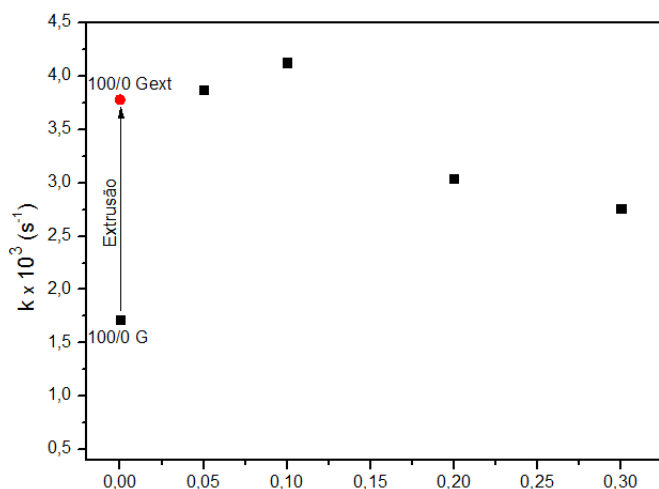
Os valores de k para o sistema PLA-g-MA/PVAL apresentaram valores maiores do que os observados para o sistema PLA/PVAL (Figura 29). Este comportamento deve-se ao cisalhamento sofrido pelo PLA até a obtenção das blendas PLA-g-MA/PVAL, que é inicialmente enxertado em reômetro de torque e posteriormente processado com PVAL em extrusora para obtenção da blenda.

Conforme discutido anteriormente, além do efeito nucleante dos domínios de PVAL, a presença deste polímero pode inibir os efeitos do processamento, no que se refere à diminuição do emaranhamento das cadeias do PLA.

Nas blendas 95/5 G e 90/10 G, os valores de k aumentam menos significativamente do que para as respectivas blendas do sistema PLA/PVAL, mostrando que para as blendas com PLA-g-MA o efeito do

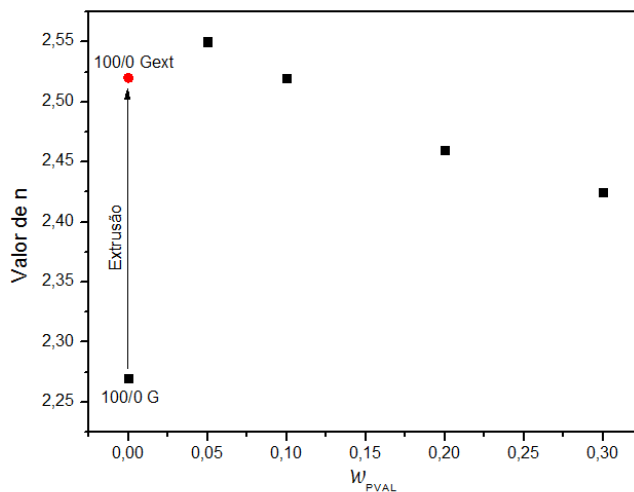
PVAL como inibidor do efeito de processamento tem maior significância. Este comportamento deve-se à presença dos grupos funcionais enxertados no PLA que, através do aumento das interações por ligação de hidrogênio entre os dois polímeros, atuam como uma força oposta ao cisalhamento, dificultando a ação do mesmo na diminuição do emaranhamento.

Figura 29: Gráfico mostrando o comportamento de k em função da composição das blendas PLA-g-MA/PVAL



Os dados obtidos para o parâmetro n , apresentados na Figura 30, mostram que a diminuição da fração de PVAL nas blendas PLA-g-MA/PVAL promove um aumento do parâmetro n . Se considerada a razão entre o número de hidroxilas inseridas no PLA através do enxerto e o número de hidroxilas presentes no PVAL, para uma dada composição pode-se observar que quando esta razão aproxima-se de um (frações menores de PVAL) o valor de n tende a um máximo. Este comportamento é resultado de um mecanismo de nucleação cada vez menos heterogêneo. A diminuição do efeito do PVAL em promover a nucleação heterogênea na interface com o PLA deve-se ao aumento da interação entre os domínios e a matriz.

Figura 30: Gráfico mostrando o comportamento do parâmetro n em função da composição das blendas PLA-g-MA/PVAL



A blenda 95/5 G apresentou valor de n superior em relação à amostra 100/0 Gext. Este comportamento pode ser explicado a partir da micrografia da blenda 95/5 G, previamente apresentada, onde nota-se maior continuidade entre os domínios e a matriz, além de apresentar boa distribuição dos domínios, sem presença de aglomerados, indicativo de um aumento expressivo da interação entre o PLA-g-MA e o PVAL quando comparadas às blendas PLA/PVAL.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados experimentais a reação de enxerto em reômetro de torque foi eficiente. A caracterização via espectroscopia de UV-Vis foi um método eficaz na determinação do grau de enxerto, bem como na identificação da espécie enxertada. O grupo funcional foi enxertado na cadeia polimérica do PLA na forma de ácido maleico, resultado de uma possível hidrólise do anidrido maleico após o enxerto.

Micrografias obtidas das blendas PLA/PVAL e PLA-g-MA/PVAL em diferentes composições indicaram a imiscibilidade deste sistema. Nas blendas PLA/PVAL os domínios de PVAL, observados na forma esférica, apresentaram descontinuidade da interface com a matriz, enquanto nas blendas PLA-g-MA/PVAL os domínios apresentaram forma fibrilar com maior continuidade na interface com a matriz sugerindo um aumento da interação entre os componentes da blenda.

O processamento do PLA em extrusora ou reômetro de torque influenciou a cinética de cristalização. Para as amostras de PLA submetidas ao processo de extrusão, este comportamento foi associado à diminuição do emaranhamento das cadeias macromoleculares devido ao cisalhamento durante o processamento. Devido à diminuição da massa molar do PLA, bem como do aumento da polidispersidade, promovidos pelo alto cisalhamento à que os materiais são submetidos durante o processamento em reômetro de torque, observaram-se influências na cinética de cristalização do PLA, favorecendo o mecanismo de nucleação heterogênea. Estes resultados podem estar associados ao mecanismo de nucleação por self-seeding, devido à formação de cristais residuais resistentes à fusão nominal do polímero.

O enxerto de ácido maleico na cadeia polimérica do PLA alterou a forma dos cristais, que passaram da forma esferulítica para forma hexagonal.

A influência do PVAL na cinética de cristalização do PLA mostrou-se dependente da fração deste polímero nas blendas. Nas blendas PLA/PVAL, observou-se que a taxa de cristalização é aumentada à medida que a área superficial entre os domínios de PVAL e a matriz de PLA aumenta. Todavia, para a blenda 70/30 o PVAL atuou inibindo o efeito causado pelo processamento, sugerindo a existência de um efeito competitivo entre o efeito de nucleação e de diminuição do cisalhamento efetivamente sofrido pelo PLA durante o processamento. Em conjunto com a variação do parâmetro n observada para as blendas PLA/PVAL pode-se concluir que o efeito nucleante do PVAL deve-se a indução de um mecanismo de nucleação heterogêneo.

Para as blendas PLA-g-MA/PVAL, observou-se que o efeito do PVAL como agente de nucleação é menos expressivo, este fato foi associado à maior interação entre os polímeros na interface, diminuindo a indução de nucleação heterogênea. Nas blendas em que a razão entre o número de grupos OH enxertados no PLA e o número de grupos OH no PVAL aproxima-se da unidade, o valor do parâmetro n tende à um valor máximo, indicando uma tendência a um mecanismo de nucleação homogêneo, resultado do aumento da interação interfacial entre os domínios e a matriz que diminui o efeito de nucleação heterogênea na superfície dos domínios de PVAL.

Concluindo o presente estudo viabilizou a avaliação da influencia dos parâmetros, tais como o processamento, o enxerto e a presença de PVAL, na cinética de cristalização do PLA, fatores estes que podem ter influência direta nas propriedades macroscópicas, uma vez que estas são dependentes da microestrutura do material.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como continuidade deste trabalho, sugere-se avaliar as estruturas do retículo cristalino e as características químicas do enxerto de ácido maleico na cadeia macromolecular do PLA, utilizando técnica de ressonância magnética nuclear.

Uma vez estudado o comportamento do processo de cristalização em função da microestrutura dos materiais preparados, seria interessante avaliar os efeitos destas alterações microestruturais sobre as propriedades macroscópicas do material, tais como propriedades mecânicas e de barreira.

Outra opção interessante consiste em avaliar a eficiência de ésteres, tais como o éster produzido durante a extração do anidrido maleico com etanol, como agentes compatibilizantes para blendas PLA/PVAL. Para tanto seria necessário:

- i) Obter e caracterizar ésteres, a partir da reação do anidrido maleico com etanol, propanol e butanol, para variar o tamanho do segmento apolar da cadeia;
- ii) Avaliar a eficiência de cada um dos três ésteres obtidos, em dois níveis, como agentes compatibilizantes.

7. REFERÊNCIAS

- AURAS, R. et al. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular Bioscience**, 2004, 4, 835–864.
- BENARD, A.; ADVANI, S. G. Modeling Concepts for the Spherulitic Growth in Polymers and Composites. In: *Advanced Polymeric Materials: Structure Property Relationships*. **CRC Press**, 2003. cap. 4, p.139-180
- BUNN, C. W. Crystal structure of polivinyl alcohol. **Nature**, 1948, 161:929.
- CAI, J. et al. Isothermal crystallization kinetic of thermoplastic (starch/poly(lactic acid) composites. **Carbohydrate Polymers**, China, 86, p.941-947, 2011.
- CARLSON, D. et al. Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, Mons, 72, p.477-485, Agosto 1998.
- CLASEN S. H. Preparação e caracterização de blendas de amido termoplástico com poli(ácido láctico) enxertado com anidrido maleico. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Química, UFSC, Florianópolis, 2014.
- D' ÁVILLA M. A. et al. Simulação do processo de injeção de polipropileno isotático (iPP) utilizando um modelo de cinética de cristalização quiescente. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Out/Dez 1997, 62-72.
- DETHYOTIN S. *et al.* Reactive functionalization of poly(lactic acid), PLA: Effects of the reactive modifier, initiator and processing conditions on the final grafted maleic anhydride content and molecular weight of PLA. **Polymer Degradation and Stability**, 98 (12), p. 2697–2708, Dezembro de 2013
- FOWLKS AC, NARAYAN R. The effect of maleated polylactic acid (PLA) as an interfacial modifier in PLA-talc composites. **Journal of Applied Polymer Science**, 118, p.2810-2820, 2010.
- GARLOTTA D. A Literature review of poly(lactic acid). **Journal of Polymer and the Environment**. 9(2), p.63 – 84, Abril de 2001.
- HOOGSTEN W. et al. Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers. **Macromolecules**, 1990, 23, 634
- HUANG, J. et al. Crystallization and microstructure of Poly(L-lactide-co-meso-lactide) copolymers. 1998, 31, 2593-2599.

HUNEAULT, M. A.; LI, H. Morphology and properties of compatibilized polylactic/thermoplastic starch blends. **Polymers**, Quebec, 48, p.270-280, 2007.

JENA A.K., CHATURVEDI M.C. Phase Transformation in Materials. Prentice Hall. 1992, p.243.

JONOOBI, M. et al. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. **Composites Science and Technology**, Malasia, 70, p.1742-1747, Julho 2010.

LEE SH, OKITA T. Mechanical and thermal flow properties of wood flour/biodegradable polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, p.1900-1905, 2003.

MARTIN O.; AVEROUS L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer** 2001, 42, 6209.

MEAURO *et al.* Miscible blends based on biodegradable polymers. In: *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interface*. 2014. cap.2, p.36.

MUELLERLEILE, J. T. *et al.* Crystallization behavior and morphological features of LARC-CPI. **Polymer**, 34(4), p.789-806, 1993.

NEWMAN, S.; PAUL, D.R. In *Rubber modification of plastics, Polymer blend*. New York: Academic, 2, p.63, 1978.

NI'MAH H., WOO E.M. A novel hexagonal crystal with a hexagonal star-shaped central core in poly(L-lactide) (PLLA) induced by an ionic liquid. **CrystEngComm**. Taiwan, 16, p.4945-4949, 2014

PAN P. *et al.* Nucleation Effects of nucleobases on the crystallization kinetics of poly(L-lactide). **Macromolecular Materials and Engineering**. China, 297, p.670-679, 2012.

PATI S. et al. Biodegradable poly-lactic acid package for the storage of carbonic maceration wine. **LWT - Food Science and Technology**, Foggia, 43, p.1573-1579, Junho 2010.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21 st century materials world. **Progress in Materials Science**, Quebec, 50, p. 962-1079, Maio 2005.

- REEFA Z. *et al.* Crystallization kinetics of poly-(lactic acid) with and without talc: Optical microscopy and calorimetric analysis. **AIP Conf. Proc.** 342, p. 1593, 2014.
- SABLINKA V., STEINER G., HOF M. Applications. In: Handbook of Spectroscopy. 2003. cap. 6, p.89-152.
- SAEIDLOU S. *et al.* Poly(lactic acid) crystallization. **Progress in Polymer Science.** Sherbrooke, 37, P.1657– 1677, 2012.
- SALAMONE J.C. (Ed.). Polymeric materials encyclopedia. **Boca Raton: CRC**, 1996. p. 1432-1439.
- SANTIS F., PANTANI R., TITOMANLIO G. Nucleation and crystallization kinetics of poly(lactic acid). **Thermochimica Acta.** Fisciano, 522, p.128-134, 2011.
- SARASUA J-R. *et al.* Crystallization and melt behavior of polylactides. **Macromolecules**, 1998, 31, 3895-3905.
- SARASUA J-R. *et al.* Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends. **Polymer Engineering and Science**, 2005, 745-753.
- SHUAI, X *et al.* Miscibility and phase structure of binary blends of poly(L-lactide) and poly(vinyl alcohol). **Journal of Applied Polymer Science.** Japan, 81, 3, p.762-772, Julho de 2001.
- SIN L.T., RAHMAT A.R. e RAHMAN A.W.A. Overview of Poly(lactic acid). In: Hanbook of biopolymers and biodegradable plastics. 2013. cap.2, p.11-52
- TSUJI, H.; MURAMATSU, H. Blends of polyesters. IV. Morphology, swelling behavior, and surface and bulk properties of blends from hydrophobic poly(L-lactide) and hydrophilic poly(vinyl alcohol). **Journal of Applied Polymer Science.** Japan, 81(9, p.2151-2160), Agosto de 2001.
- VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable polymers. **Materials**, Reims, 2, p.307-344, 2009.
- WANG. X.L.; YANG, K.K.; WANG, Y.Z. Properties of starch blends with biodegradable polymers. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, China, 43(3), p. 385-409, 2003.

WENIG, W. FIEDEL, H.-W, SCHOLL A. Crystallization kinetics of isotactic polypropylene blended with atactic polystyrene. **Colloid and Polymer Science**. Duisburg-FRG, 268, p.528-535, 1990.

WUNDERLICH, B. Macromolecular Physics. Academic Press, Inc, New York, 2, 1976.

YEH J-T *et al* Study on the crystallization kinetic and characterization of poly(lactic acid) and Poly(vinyl alcohol) Blends. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**. 47(12), p.1289-1296, 2008.