

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE BIOBLENDAS DE POLI (ÁCIDO  
LÁTICO)/POLIETILENO COMPATIBILIZADAS COM COPOLÍMEROS CONTENDO  
GRUPOS METACRILATO DE GLICIDILA**

Gustavo de Figueiredo Brito

Campina Grande  
Junho/2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE BIOBLENDAS DE POLI (ÁCIDO  
LÁTICO)/POLIETILENO COMPATIBILIZADAS COM COPOLÍMEROS CONTENDO  
GRUPOS METACRILATO DE GLICIDILA**

Gustavo de Figueiredo Brito

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

Orientadores: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Edcleide Maria Araújo

Agências Financiadoras: CNPq e CAPES.

Campina Grande

Junho/2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B862d Brito, Gustavo de Figueiredo.  
Desenvolvimento de bioblendas de poli (ácido láctico)/polietileno compatibilizadas com copolímeros contendo grupos metacrilato de glicidila / Gustavo de Figueiredo Brito. – Campina Grande, 2014.  
88 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Edcleide Maria Araújo".

Referências.

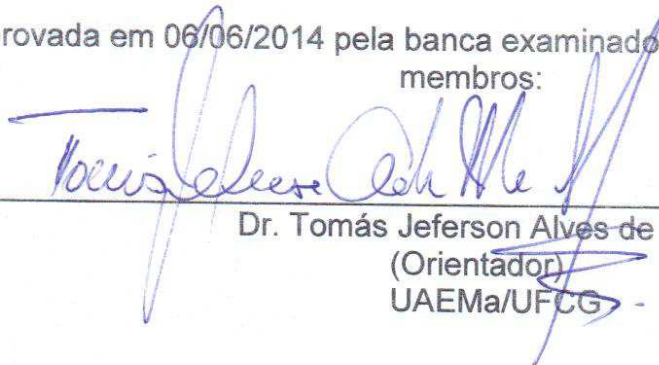
1. Polietileno. 2. Poli (ácido láctico). 3. Blendas. 4. Enxertia.  
I. Melo, Tomás Jeferson Alves de. II. Araújo, Edcleide Maria. III. Título

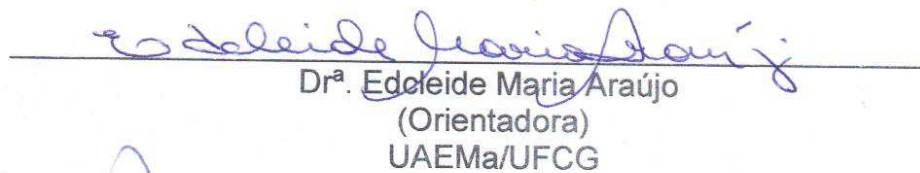
CDU 678.742.2 (043)

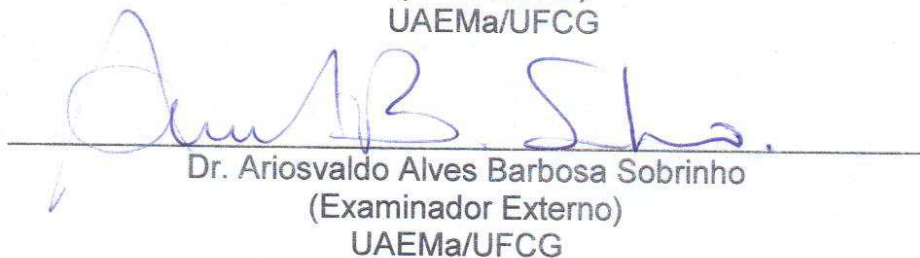
DESENVOLVIMENTO DE BIOBLENDAS DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) /  
POLIETILENO COMPATIBILIZADAS COM COPOLÍMEROS CONTENDO  
GRUPOS METACRILATO DE GLICIDILA.

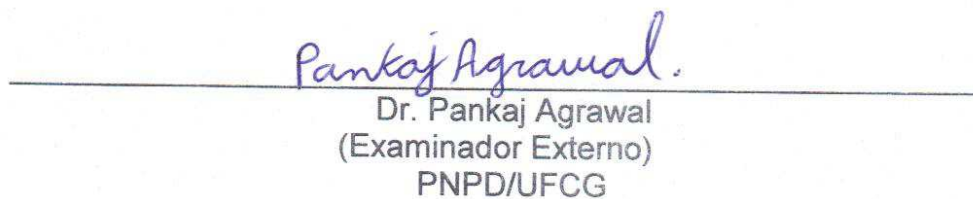
GUSTAVO DE FIGUEIREDO BRITO

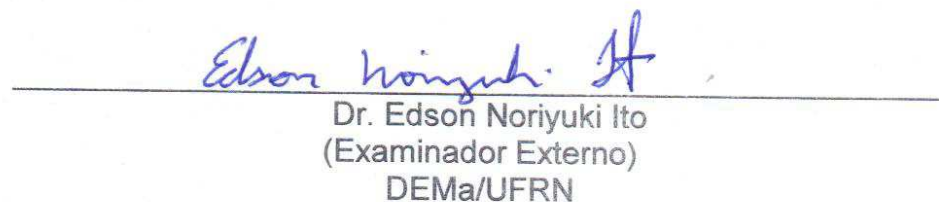
Tese Aprovada em 06/06/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes  
membros:

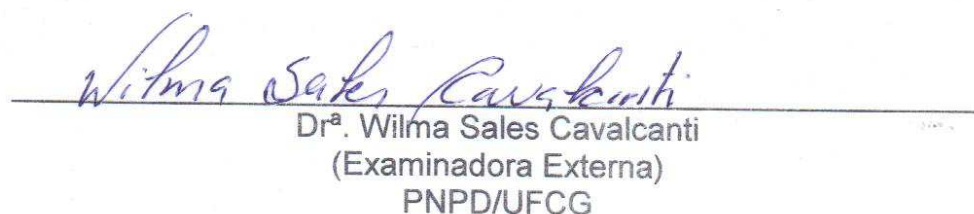
  
Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo  
(Orientador)  
UAEMa/UFCG

  
Dr.ª Edeleide Maria Araújo  
(Orientadora)  
UAEMa/UFCG

  
Dr. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho  
(Examinador Externo)  
UAEMa/UFCG

  
Dr. Pankaj Agrawal  
(Examinador Externo)  
PNPD/UFCG

  
Dr. Edson Noriyuki Ito  
(Examinador Externo)  
DEMa/UFRN

  
Dr.ª Wilma Sales Cavalcanti  
(Examinadora Externa)  
PNPD/UFCG

## VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2009)
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2011)

*Dedico este trabalho a meus pais, Mirtes de Figueiredo Brito e Francisco Pacheco de Brito Filho, que me capacitaram para que eu pudesse chegar até aqui.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela sutileza com que sonda, pela rotineira graça com a qual me guia, pelo gentil e inexplicável amor com o qual me provê vida em abundância.

Agradeço a minha família por todo o apoio e compreensão ao longo desse trabalho. Por todo amor e carinho que dedicam a mim cotidianamente.

Ao prof. Tomás Jeferson Alves de Mélo, o qual além de orientador tornou-se uma amigo ao longo desses anos. Agradeço pelos conselhos, pela paciência e pela prestatividade sem igual.

A prof<sup>a</sup>. Edcleide Maria Araújo pelas orientações e pela disponibilidade em ajudar na realização desse trabalho.

Ao prof. Jinwen Zhang pela oportunidade e confiança de me ter em sua equipe durante a realização do estágio de doutoramento na WSU. Além disso, por suas palavras de incentivo e motivação.

A minha amiga e colega Dennyele Alves Gama por todo apoio durante a realização desse trabalho. Pelas palavras de incentivo e ânimo e por toda compreensão.

Ao colega e amigo Dr. Pankaj Agrawal por sua prestatividade, disponibilidade e por toda ajuda na realização desse trabalho.

Ao colega e amigo Aldo Silvio pela facilitação na obtenção de alguns materiais utilizados nesse estudo.

A todos os colegas de laboratório Akidauana, Amandinha, Aylanna, Bartira, Bruna, Carlos Thiago, Dayanne, Emanuel, Jéssica, Rafaela, Ruth, Sara, Shirley e Taciana os quais estiveram lado a lado comigo durante todo tempo desse doutorado, me apoiando e me ajudando.

A todos os colegas e amigos do Composite Materials and Engineering Center, pela amizade e por toda ajuda durante minha estadia na WSU.

A Márcia do PPG-CEMat pela atenção e por sua disposição em ajudar a todo momento.

Ao pessoal do Laboratório de Caracterização de Materiais, Cátia, Emanuel e Gilberto, por sua prestatividade e competência.

Aos professores, Ariosvaldo Sobrinho, Daniela Andrade, Edson Ito, Marcelo Rabello, Pankaj Agrawal, Reginaldo Macedo e Wilma Cavalcanti pela rica contribuição como examinadores desse trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande pela oportunidade da realização desse doutorado.

Ao CNPq e a CAPES pelas bolsas de doutorado e de estágio de doutoramento no exterior, respectivamente.

A empresa Arkema e a empresa Braskem pela doação de materiais utilizados nesse trabalho.



# DESENVOLVIMENTO DE BIOBLENDAS DE POLI (ÁCIDO LÁTICO)/POLIETILENO COMPATIBILIZADAS COM COPOLÍMEROS CONTENDO GRUPOS METACRILATO DE GLICIDILA

## RESUMO

Neste trabalho foram produzidas blendas de poli(ácido lático) (PLA) com polietileno (PE), com o objetivo de tenacificar o PLA. O polietileno utilizado foi um biopolietileno comercial obtido de fontes renováveis. O trabalho foi dividido em duas etapas. A parte experimental referente a primeira etapa foi conduzida nos laboratórios da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), enquanto que, a parte experimental referente a segunda etapa foi realizada nos laboratórios da Washington State University (WSU) localizada nos EUA, em virtude da realização de um estágio de doutoramento nesta instituição. Na primeira etapa do trabalho foram produzidas blendas entre o poli(ácido lático) e o polietileno, PLA/PE, as quais foram compatibilizadas com diferentes agentes compatibilizantes, o copolímero de etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA) e o copolímero de etileno-acrilato de metilmetacrilato de glicidila (EMA-GMA). Na segunda etapa, foi estudada a enxertia de grupos funcionais metacrilato de glicidila (GMA) e anidrido maleico (MA) no polietileno utilizando-se o método convencional de iniciação de reações de enxertia, ou seja, iniciação por decomposição térmica de um peróxido, e um novo método de iniciação através de reações de redox para enxertia no estado fundido. O polietileno enxertado com GMA foi utilizado na produção de blendas com o poli(ácido lático) para se avaliar o efeito da presença desses grupos reativos nas propriedades da blenda. A partir dos resultados obtidos na primeira etapa, observou-se que ambos os compatibilizantes, E-GMA e EMA-GMA, foram efetivos na compatibilização das blendas o que levou a tenacificação do PLA. Os resultados obtidos na segunda etapa evidenciaram que o método de iniciação por reações de redox promoveu aumento do grau de enxertia e da eficiência das reações de enxertia. A enxertia de grupos GMA no polietileno, PE-g-GMA, favoreceu a compatibilidade da blenda PLA/PE a qual aumentou com o aumento da concentração de GMA.

**Palavras-chave:** poli(ácido lático), polietileno, blendas, enxertia, metacrilato de glicidila, anidrido maleico.

# DEVELOPEMENT OF POLY(LACTIC ACID)/POLYETHYLENE BIOBLEND COMPATIBILIZED WITH COPOLYMERS CONTAINING GLYCIDYL METHACRILATE GROUPS

## ABSTRACT

In this work, blends of poly(lactic acid) (PLA) with polyethylene (PE) were produced, aiming to toughen the PLA. The polyethylene used was a commercial biopolyethylene obtained from renewable sources. The work was divided into two stages. The experimental part concerning the first stage was conducted at the Federal University of Campina Grande (UFCG), whereas the experimental part concerning the second stage was performed at the Washington State University (WSU) located in the USA, due to the completion of a doctoral internship. In the first stage of the work, blends of poly(lactic acid) and polyethylene, PLA/PE, were compatibilized by different compatibilizing agents, the ethylene-glycidyl methacrylate (E-GMA) and the ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate (EMA-GMA). In the second stage, glycidyl methacrylate (GMA) and maleic anhydride (MA) functional groups were grafted onto polyethylene using the conventional method of initiating grafting reactions, i.e., initiation by thermal decomposition of a peroxide, and using a new method of initiation by redox reactions in the molten state. The GMA grafted polyethylene was used for the production of blends with PLA to evaluate the effect of these reactive groups on the properties of the blend. From the results obtained in the first stage it was observed that both compatibilizers, E-GMA and EMA-GMA, were effective in compatibilizing the blends which led to the toughening of PLA. The results obtained in the second stage showed that the initiation method by redox reactions promoted improvements in the degree of grafting and in grafting efficiency. The grafting of GMA groups onto polyethylene, PE-g-GMA favored the compatibility of the blend PLA/PE which increased with increasing GMA concentration.

**Keywords:** poly(lactic acid), polyethylene, blends, grafting, glycidyl methacrylate, maleic anhydride.

## PUBLICAÇÕES

### Artigos completos publicados em periódicos

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6, n.2, p.127-139, 2011.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A. Polylactide/Biopolyethylene bioblends. **Polímeros**, v.22, n.5, p.427-429, 2012.

BRITO, G. F.; XIN, J.; Zhang, P.; MELO, T. J. A.; Zhang, J. Enhance melt free radical grafting efficiency of polyethylene using a redox initiation method. **RSC Advances**, 2014. Aceito para publicação.

### Trabalhos completos publicados em anais de congressos

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; LIMA, J. C.; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A. Compatibilização de bioblendas poli(ácido láctico)/biopolietileno. **20º CBECIMAT**, 2012. p.10620-10627.

### Patentes

ZHANG, J.; BRITO, G. F. A novel redox initiation method for enhancing melt free radical grafting efficiency of polymer functionalization. Pedido de patente, 2014.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT .....	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
SUMÁRIO.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS .....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	ix
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xi
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Objetivo geral .....	4
2.2. Objetivos Específicos .....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Biopolímeros .....	5
3.2. Polímeros Biodegradáveis .....	6
3.3. Poli(ácido láctico) .....	7
3.4. Biopolietileno .....	12
3.5. Blendas poliméricas .....	13
3.6. Miscibilidade e compatibilidade de blendas poliméricas .....	15
3.7. Enxertia de grupos funcionais em poliolefinas .....	18
3.8. Estado da arte.....	21
4. ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE BIOBLENDAS DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO)/POLIETILENO COMPATIBILIZADAS COM OS COPOLÍMEROS E-GMA E EMA-GMA .....	27
4.1. Introdução .....	27

4.2. Materiais e Métodos .....	29
4.3. Resultados e Discussão .....	34
4.4. Conclusões.....	47
5. SÍNTESE DE POLIETILENOS ENXERTADOS COM GRUPOS GMA E MA E ESTUDO DO USO DO PE-g-GMA EM BLENDS COM O PLA.....	48
5.1. Introdução .....	48
5.2. Materiais e Métodos .....	51
5.3. Resultados e Discussão .....	55
5.4. Conclusões.....	75
6. CONCLUSÕES GERAIS .....	76
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS .....	77
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
9. ANEXOS .....	87
ANEXO A .....	87
ANEXO B .....	88

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Projeção da capacidade de produção de biopolímeros em 2015 .....	5
Tabela 2. Propriedades do PLA comparadas a de alguns polímeros e biopolímeros .....	10
Tabela 3. Composições das blendas compatibilizadas com E-GMA e EMA-GMA... 30	
Tabela 4. Índice de fluidez dos polímeros e blendas sem e com compatibilizante ... 35	
Tabela 5. Propriedades térmicas do PLA e das blendas PLA/PE sem e com compatibilizante, obtidas por DSC.....	38
Tabela 6. Temperatura de deflexão térmica do PLA e das blendas PLA/PE sem e com compatibilizante .....	39
Tabela 7. Propriedades mecânicas do PLA e de suas blendas com o PE. ....	39
Tabela 8. Diâmetro ponderal médio e polidispersidade das blendas PLA/PE/E-GMA e PLA/PE/EMA-GMA.....	46
Tabela 9. Composições das blendas PLA/PE-g-GMA variando-se a concentração de GMA .....	53
Tabela 10. Comparação do efeito da iniciação por de composição térmica do DCP e da iniciação por reação de redox, DCP/Sn(Oct) <sub>2</sub> , no grau de enxertia do GMA e do MA no PE .....	62
Tabela 11. Influência da variação da razão DCP/Sn(Oct) <sub>2</sub> na enxertia do GMA e do MA no PE .....	64
Tabela 12. Grau de enxertia do GMA e do MA no PE obtidos de reações sem o uso do DCP.....	65
Tabela 13. Propriedades mecânicas do PLA e das blendas PLA/PE e PLA/PE-g-GMA .....	72

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Classificação de alguns polímeros biodegradáveis.....	7
Figura 2. Estrutura molecular do poli(ácido lático).....	7
Figura 3. Formas quirais do ácido lático.....	8
Figura 4. Estruturas moleculares para o L-, meso- e D-Lactides.....	8
Figura 5. Rotas de síntese do PLA.....	9
Figura 6. Transição da descoberta de novos polímeros para a mistura de polímeros já existentes na confecção de blendas.....	14
Figura 7. Diminuição da entropia de mistura com o aumento do tamanho das moléculas. ....	16
Figura 8. Esquema ilustrando o papel do compatibilizante na morfologia de uma blenda polimérica. ....	17
Figura 9. Estruturas moleculares do metacrilato de glicidila (GMA) e do anidrido maleico (MA). ....	18
Figura 10. Reação de decomposição térmica do peróxido de dicumila.....	19
Figura 11. Reações de enxertia de grupos funcionais em poliolefinas iniciadas por peróxido. (a) Reação de enxertia de grupos metacrilato de glicidila (GMA) e (b) reação de enxertia de grupos anidrido maleico (MA). ....	19
Figura 12. Mecanismo do complexo de transferência de carga (CTC) formado entre o estireno e o anidrido maleico.....	21
Figura 13. Curvas de torque em função do tempo do PLA e das blendas PLA/PE sem e com compatibilizante. ....	36
Figura 14. Curvas DSC do PLA e das blendas PLA/PE sem e com compatibilizante. ....	37
Figura 15. Alongamento até a ruptura: (a) PLA; (b) PLA/PE; (c) PLA/PE/E-GMA e (d) PLA/PE/EMA-GMA.....	40
Figura 16. Resistência ao impacto e módulo do PLA e das blendas PLA/PE sem e com compatibilizante. ....	40
Figura 17. Fotomicrografias das superfícies de fratura do PLA (a) e das blendas PLA/PE (b), PLA/PE/E-GMA (c) e PLA/PE/EMA-GMA (d). ....	42

Figura 18. Fotomicrografias das superfícies de fratura, sob condições criogênicas, das blendas PLA/PE (a) e (b), PLA/PE/E-GMA (c) e PLA/PE/EMA-GMA (d).....	43
Figura 19. Fotomicrografias das superfícies de fratura, sob condições criogênicas, das blendas PLA/PE/E-GMA (a) e (b) e PLA/PE/EMA-GMA (c) e (d). .....	44
Figura 20. Fotomicrografias obtidas por MET para as blendas PLA/PE/E-GMA (a) e (b) e PLA/PE/EMA-GMA (c) e (d). .....	46
Figura 21. Evolução do torque em função do tempo durante a reação de enxertia do GMA no PE.....	56
Figura 22. Evolução do torque em função do tempo durante a reação de enxertia do MA no PE. ....	57
Figura 23. Espectros de FTIR para o PE puro e para o PE-g-GMA produzido através de reações de enxertia iniciadas por decomposição térmica do DCP e por redox, DCP/Sn(Oct) <sub>2</sub> . .....	58
Figura 24. Espectros de FTIR para o PE puro e para o PE-g-MA produzido através de reações de enxertia iniciadas por decomposição térmica do DCP e por redox, DCP/Sn(Oct) <sub>2</sub> . .....	59
Figura 25. Curvas de calibração para o cálculo do grau de enxertia do GMA (a) e do MA (b) no PE por meio de FTIR. ....	60
Figura 26. Viscosidade complexa em função da frequência angular para o PE puro e o PE enxertado com grupos GMA e MA.....	68
Figura 27. Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para o PE puro e o PE enxertado com grupos GMA e MA.....	70
Figura 28. Fotomicrografias das superfícies de fratura das blendas PLA/PE (a), PLA/PE-g-GMA (1,7%) (b), PLA/PE-g-GMA (3,1%) (c) e PLA/PE-g-GMA (4,7%) (d). .....	73
Figura 29. Fotomicrografias mostrando em detalhe a presença de fibrilas correspondentes a formação de copolímeros na interface para as blendas PLA/PE-g-GMA (1,7%) (a & b), PLA/PE-g-GMA (3,1%) (c) e PLA/PE-g-GMA (4,7%) (d).....	74



## SÍMBOLOS E ABREVIações

DCP	Peróxido de dicumila
$d_n$	Diâmetro numérico médio
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
$d_w$	Diâmetro pponderal médio
E-GMA	Etileno-Metacrilato de Glicidila
EMA-GMA	Etileno-Acrilato de Metila-Metacrilato de Glicidila
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
$G_d$	Grau de enxertia
$G_{ef}$	Eficiência da reação de enxertia
GMA	Metacrilato de glicidila
HDT	Temperatura de Deflexão Térmica
MA	Anidrido maleico
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	Medida do Índice de Fluidez
PA	Poliamida
PBAT	Poli(butileno adipato-co-tereftalato)
PC	Policarbonato
PCL	Poli( $\epsilon$ -caprolactona)
pcr	Partes por cem de resina
PE	Polietileno
PE-g-GMA	Polietileno enxertado com metacrilato de glicidila
PE-g-MA	Polietileno enxertado com anidrido maleico
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Polihidroxibutirato
PHBV	Polihidroxibutirato-valerato
PLA	Poli(ácido láctico)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de vinila
RMN	Ressonância magnética nuclear
$\text{Sn}(\text{Oct})_2$	2-etil-hexanoato de estanho (II)
St	Estireno

$T_{cc}$	Temperatura de Cristalização a Frio
$T_g$	Temperatura de Transição Vítrea
$T_m$	Temperatura de Fusão
$X_c$	Grau de cristalinidade
$\Delta H_c$	Entalpia de cristalização a frio
$\Delta H_m$	Entalpia de fusão
$\Delta H_{rel}$	Entalpia de relaxação

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico acarreta a demanda por materiais com propriedades diferenciadas. No tocante aos materiais poliméricos, para que tais propriedades sejam alcançadas, algumas alternativas utilizadas são: a síntese de novos polímeros ou copolímeros e a produção de compósitos ou blendas. Sintetizar novos polímeros ou copolímeros constitui-se uma opção complexa e de alto custo. Por outro lado, a produção de blendas poliméricas apresenta-se como uma solução prática e economicamente viável (Utracki, 2002). Dentre as formas de produção de blendas, o método por fusão destaca-se pelo fato de poder ser conduzido em equipamentos convencionais comumente encontrados na indústria além de não necessitar do uso solventes (Han, 2007).

Além de avanços tecnológicos, há também a busca por materiais e processos com menor impacto ambiental. Os materiais poliméricos convencionais, produzidos a partir do petróleo, geralmente apresentam elevada resistência à degradação e quando descartados de maneira inadequada podem contribuir para a intensificação de diversos problemas ambientais. Tal fato tem impulsionado o desenvolvimento dos biopolímeros e dos polímeros biodegradáveis. Os biopolímeros são polímeros obtidos a partir de matéria-prima proveniente de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, etc., (ABNT 15448-1). Por sua vez, os polímeros biodegradáveis são polímeros que se degradam pela ação de microorganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas (ASTM D6400-04), podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação (Mohanty et al., 2005).

O poli(ácido láctico) - (PLA) é um biopolímero biodegradável produzido a partir do milho. Além disso, o PLA apresenta algumas propriedades comparáveis a de alguns polímeros utilizados em larga escala pela indústria plástica, como o poliestireno (PS) e o politereftalato de etileno (PET) (Madival et al., 2009; Liu & Zhang, 2011). Tais características tem atraído grande interesse tanto da indústria como da comunidade acadêmica com relação ao PLA. Entretanto, o PLA apresenta algumas propriedades como, baixa tenacidade a ruptura e elevada rigidez, que necessitam ser otimizadas para que suas aplicações possam ser expandidas.

Recentemente, o polietileno (PE), um dos polímeros mais utilizados mundialmente vem sendo produzido a partir da cana-de-açúcar, sendo denominado biopolietileno. Por possuir elevada tenacidade, o polietileno representa uma alternativa para ser misturado ao PLA, proporcionando a possibilidade de elevar sua tenacidade. Contudo, blendas entre o PLA e o PE são incompatíveis resultando em um material com propriedades mecânicas inferiores as do PLA. Uma forma de superar essa incompatibilidade é através do uso de agentes compatibilizantes. Agentes compatibilizantes contendo grupos metacrilato de glicidila vêm se mostrando eficientes na compatibilização de blendas do PLA com diversos polímeros (Juntuek et al., 2010; Liu et al., 2011; Dong et al., 2012).

Os agentes compatibilizantes geralmente utilizados na compatibilização de blendas poliméricas são copolímeros ou polímeros enxertados com grupos funcionais. Os copolímeros são sintetizados a partir do processo de copolimerização de dois ou mais monômeros de interesse. Por outro lado, polímeros enxertados são obtidos a partir da adição de um dado monômero na cadeia polimérica de um polímero já produzido, ou seja, é um processo pós-polimerização. O processo de enxertia tem a vantagem de utilizar polímeros já existentes os quais possuem propriedades bem definidas, entretanto, o grau de enxertia conseguido é geralmente baixo.

O presente trabalho será dividido em duas etapas. Na primeira etapa serão produzidas blendas entre o PLA e o PE. O polietileno utilizado na produção das blendas será um PE obtido a partir de fontes renováveis, ou seja, um biopolietileno. As blendas serão produzidas por extrusão. Dois agentes compatibilizantes serão utilizados, o copolímero de etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA) e o copolímero de etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EMA-GMA). As blendas serão caracterizadas por ensaios mecânicos, reometria de torque, MFI, DSC, HDT, MEV e MET. Na segunda etapa será estudada a enxertia de grupos funcionais metacrilato de glicidila (GMA) e anidrido maleico (MA) no polietileno utilizando-se o método convencional de iniciação da reação de enxertia, ou seja, iniciação por decomposição térmica de um peróxido, e um novo método de iniciação através de reações de redox para enxertia no estado fundido. O processo de enxertia será realizado através de extrusão reativa. O peróxido de dicumila será utilizado como iniciador de radicais livres e o 2-etil-hexanoato de estanho (II) -  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$  será

utilizado como agente redutor. O polietileno exertado com GMA será utilizado para produção de blendas com o poli(ácido lático) para avaliar o efeito da presença destes grupos reativos nas propriedades da blenda. As blendas PLA/PE e PLA/PE-g-GMA serão caracterizadas por meio de ensaios mecânicos e microscopia eletrônica de varredura.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral desse trabalho é desenvolver blendas de poli(ácido láctico)/polietileno, visando o aumento da tenacidade do PLA, possibilitando seu uso em um maior número de aplicações.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

#### ***1ª Etapa***

Produzir blendas PLA/PE por extrusão, onde o PE utilizado será proveniente de fontes renováveis.

Utilizar os copolímeros de etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA) e de etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EMA-GMA) para compatibilizar a blenda PLA/PE.

Avaliar o efeito da adição dos compatibilizantes nas propriedades mecânicas, morfológicas, térmicas, termomecânicas e reológicas da blenda.

#### ***2ª Etapa***

Sintetizar polietilenos enxertados com grupos metacrilato de glicidila (GMA) e anidrido maleico (MA) por meio de extrusão reativa.

Utilizar um novo método de iniciação para reações de enxertia no estado fundido, o qual baseia-se na iniciação através de reações de redução-oxidação (redox).

Comparar o método de iniciação por reações de redox com o método convencional de iniciação por decomposição térmica de um peróxido.

Utilizar o polietileno enxertado com grupos GMA, PE-g-GMA, para produção de blendas com o poli(ácido láctico), PLA/PE-g-GMA.

Avaliar as propriedades das blendas PLA/PE-g-GMA por meio de ensaios mecânicos e análises morfológicas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. BIOPOLÍMEROS

Os biopolímeros são polímeros obtidos a partir de matéria-prima proveniente de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, etc., (ABNT 15448-1). As fontes renováveis apresentam capacidade de se renovar ano após ano (Balakrishnan et al., 2012). Desta forma, os biopolímeros têm recebido grande atenção e têm sido bastante estudados. Alguns fatores ambientais e sócio-econômicos que estão relacionados ao crescente interesse pelos biopolímeros são: os grandes impactos ambientais gerados pela produção dos polímeros produzidos a partir de matéria-prima proveniente de fontes fósseis, causados pelo processo de extração e refino do petróleo; vazamentos de óleo em ambientes marítimos; esgotamento de fontes de petróleo e conseqüentemente o aumento do seu preço. Por outro lado, os biopolímeros reduzem significativamente a emissão de gases causadores do efeito estufa (Madival et al., 2009), e também o problema de esgotamento de matéria-prima. A Tabela 1 exibe uma projeção da capacidade de produção mundial de alguns biopolímeros para 2015.

Tabela 1. Projeção da capacidade de produção de biopolímeros em 2015

Biopolímero	Quantidade	
	Toneladas	Porcentagem
Bio-PE	450.000	26
Bio-PET	290.000	17
PLA	216.000	13
PHA	147.100	9
Poliésteres biodegradáveis	143.500	8
Blendas de amido	124.800	7
Bio-PVC	120.000	7
Bio-PA	75.000	5
Celulose	36.000	2
Blendas de PLA	35.000	2
Bio-PP	30.000	2
Bio-PC	20.000	1
Outros	22.300	1
Total	1.709.700	100

Adaptado de Smith (2012)

### 3.2. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polímeros biodegradáveis são polímeros que se degradam pela ação de microorganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas (ASTM D6400-04), podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação (Mohanty et al., 2005). A biodegradação de um material ocorre quando ele é usado como nutriente por um determinado conjunto de microorganismos, os quais devem possuir enzimas adequadas para quebrar algumas das ligações químicas da cadeia principal do polímero, sendo necessárias no processo condições adequadas de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio (Bastioli, 2005; De Paoli, 2008).

Os polímeros biodegradáveis podem ser provenientes de fontes naturais como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, madeira ou também serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como ácido butírico ou ácido valérico dando origem ao polihidroxibutirato (PHB) e ao polihidroxivalerato (PHV), respectivamente, ou até mesmo serem derivados de fonte animal, como a quitina, quitosana e proteínas (Belgacem & Gandini, 2008). Outros polímeros biodegradáveis são provenientes de fontes fóssil, petróleo, ou da mistura entre biomassa e petróleo. Os polímeros biodegradáveis provenientes do petróleo mais conhecidos são os poliésteres alifáticos, o polibutileno succinato (PBS), o poli(álcool vinílico) (PVA) e a poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) (Ray & Bousmina, 2005). A Figura 1 apresenta um fluxograma com a classificação de alguns polímeros biodegradáveis.



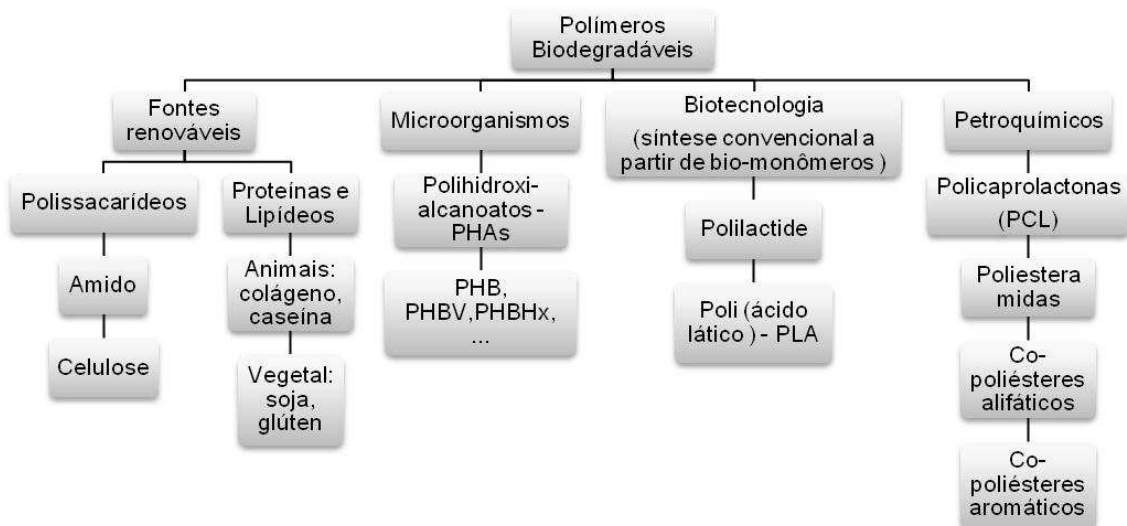


Figura 1. Classificação de alguns polímeros biodegradáveis.

Adaptado de Avérous (2008)

### 3.3. POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

O poli(ácido láctico) – PLA é um poliéster alifático biodegradável, biocompatível, termoplástico, semicristalino ou amorfo, sintetizado a partir do ácido láctico obtido de fontes renováveis, ex. milho, (Rudnik, 2008; Smith, 2005). A estrutura molecular do PLA está esquematicamente representada na Figura 2.

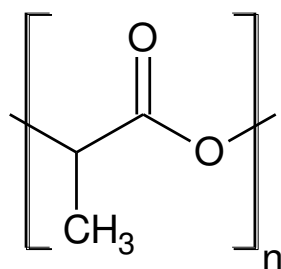


Figura 2. Estrutura molecular do poli(ácido láctico).

O ácido láctico é uma molécula quiral existente na forma de dois estereoisômeros, L- e D- ácido láctico, Figura 3, o qual pode ser biologicamente ou quimicamente sintetizado (Rudnik, 2008).

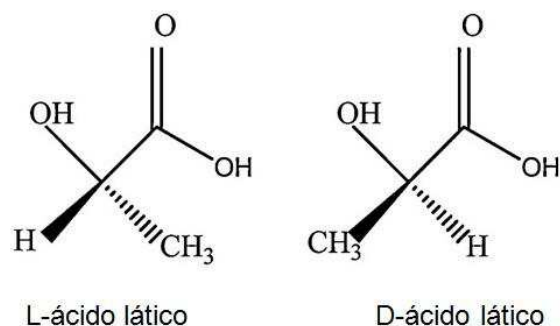


Figura 3. Formas quirais do ácido láctico.

Adaptado de Rasal et al. (2010b)

O ácido láctico produzido biologicamente origina quase exclusivamente o L-ácido láctico, levando a produção do L-poliácido láctico (PLLA), com baixa massa molar. Por outro lado, o processo químico leva a várias taxas de L- e D- ácido láctico. Na verdade, a reação química leva a formação de um diéster cíclico, o lactide, representado na Figura 4, como um passo intermediário à produção do PLA.

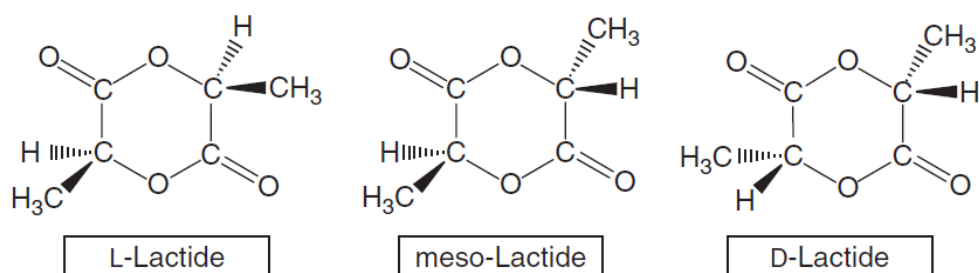


Figura 4. Estruturas moleculares para o L-, meso- e D-Lactides.

Fonte: Avérous (2008)

As técnicas utilizadas na síntese do PLA incluem a condensação azeotrópica, condensação direta e a polimerização por abertura de anel do lactide, as quais são ilustradas na Figura 5, (Anderson et al., 2008; Lim et al., 2008; Liu & Zhang, 2011). Embora a obtenção de poli(ácido láctico) com alta massa molar seja difícil de se conseguir utilizando uma das duas primeiras técnicas citadas anteriormente, a companhia Mitsui Chemical patenteou um processo de obtenção do PLA por condensação azeotrópica o qual produz o LACEA<sup>®</sup> (Anderson et al., 2008). Entretanto, o PLA de alta massa molar comercializado é, geralmente, produzido via polimerização por abertura de anel do lactide, que é o processo utilizado pela NatureWorks na produção do Ingeo<sup>®</sup> (Anderson et al., 2008; Lim et al., 2008). A

polimerização por abertura de anel leva a formação dos dois enantiômeros L- e D- ácido láctico. Este tipo de polimerização tem a vantagem de permitir o controle das propriedades finais do PLA pelo ajuste das proporções e sequências das unidades de L- e D- ácido láctico (Bordes et al., 2009).

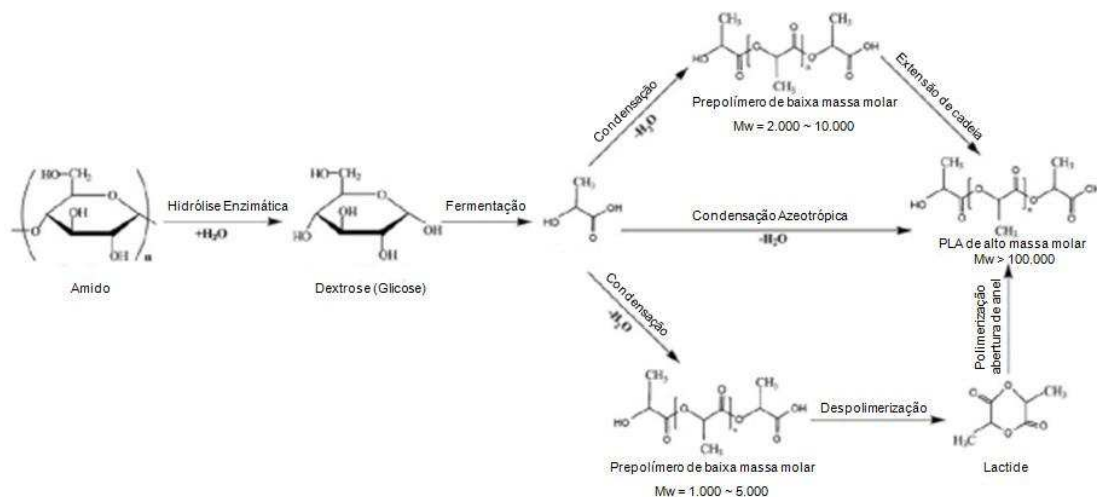


Figura 5. Rotas de síntese do PLA.

Fonte: Liu & Zhang (2011)

O PLA apresenta algumas propriedades comparáveis às de polímeros provenientes de fontes fósseis, como: elevado módulo de elasticidade, elevada rigidez, comportamento termoplástico, boa transparência, biocompatibilidade e boa processabilidade (Smith, 2005). Estudos mostram que o PLA possui propriedades físicas e mecânicas comparáveis com as do PET e do PS (Madival et al., 2009; Liu & Zhang, 2011). Suas propriedades térmicas e mecânicas são superiores a de outros poliésteres alifáticos biodegradáveis, como o polibutileno succinato (PBS), o polihidroxibutirato (PHB) e a poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL). A Tabela 2 apresenta um comparativo de algumas propriedades do PLA com as de alguns polímeros e biopolímeros. Além disso, sua atual disponibilidade no mercado a um preço acessível, o torna um dos maiores potenciais dentre os biopoliésteres (Bordes et al., 2009). Na verdade, um dos principais fatores para a recente expansão do uso do PLA é a econômica produção do PLA alta massa molar, acima de  $\sim 100.000$  Da (Lim et al., 2008). Nesse sentido, o PLA requer de 25-55% menos energia para ser produzido do que os polímeros provenientes de fontes fósseis, e estimativas mostram que esse número pode ser reduzido para menos de 10% (Rasal et al., 2010b).

Tabela 2. Propriedades do PLA comparadas a de alguns polímeros e biopolímeros

	PLA	PET	PS	PHB	PHBV	PCL	PBAT
Tg (°C)	55-58	75	105	0	5	-61	-30
Módulo (GPa)	3,4	2,8	2,9	3,5	0,9	0,2	0,05
Alongamento até a ruptura (%)	6-9	130	7	5-8	15	>500	>500
Resistência ao impacto (J/m)	13	59	27	-	-	-	-

Fonte: Bordes et al. (2009); Jamshidian et al. (2010); Liu & Zhang (2011)

Apesar de possuir propriedades desejáveis para várias aplicações, o PLA apresenta algumas limitações que o impedem de ser mais amplamente utilizado. Dentre as limitações estão: elevada fragilidade, baixa temperatura de deflexão térmica (HDT), proximidade de sua temperatura de transição vítrea com a temperatura ambiente, relativa hidrofobicidade e falta de grupos laterais reativos em sua estrutura o que se torna um desafio para modificações superficiais (Rasal & Hirt, 2010; Rasal et al., 2010; Liu & Zhang, 2011; Balakrishnan et al., 2012).

No que diz respeito a microestrutura, o PLA apresenta polimorfismo em sua cristalização o que pode levar a diferentes picos de fusão (Bordes et al., 2009). A existência de um duplo-pico de fusão também pode ser explicada com base no modelo de recristalização no estado fundido, no qual cristais pequenos e imperfeitos transformam-se sucessivamente em cristais mais estáveis. Dependendo da composição dos enantiômeros opticamente ativos L- e D,L-, o PLA pode cristalizar de duas formas,  $\alpha$  e  $\beta$ . A estrutura  $\alpha$  é mais estável e possui Tm de 185°C enquanto que a estrutura  $\beta$  possui Tm de 175°C. O PLA pode ser amorfo ou semicristalino dependendo da estereoquímica e da história térmica (Lim et al., 2008). Com relação estereoquímica (estéreo-isomeria), o PLA pode ser atático ou isotático. O polímero atático é completamente amorfo e apresenta Tg de aproximadamente 55°C, enquanto que, o isotático apresenta Tg similar, entretanto, é tipicamente semicristalino com temperatura de fusão de aproximadamente 170°C (Anderson et al., 2008).

Com relação à degradação, o PLA é degradado na presença de água a qual provoca hidrólise das ligações ésteres (Lucas et al., 2008; Rasal et al., 2010b).

Um das limitações no seu processamento é sua tendência de sofrer degradação térmica, a qual está relacionada com a umidade da resina, com a temperatura de processo e com o tempo de residência no equipamento (Lim et al., 2008; Nampoothiri et al., 2010). A degradação do PLA depende de vários fatores, tais como, massa molar, distribuição de massa molar, cristalinidade, morfologia, estereo-isomeria (disposição espacial das moléculas), pureza, temperatura, pH, quantidade de grupos carboxilas e hidroxilas terminais, permeabilidade a água e aditivos que atuam como catalisadores, que incluem, enzimas, bactérias ou cargas inorgânicas (Nampoothiri et al., 2010; Rasal et al., 2010b).

Como mencionado anteriormente, produtos de PLA moldados por injeção são relativamente frágeis. Segundo Lim et al. (2008), tal fragilidade pode ser atribuída ao rápido envelhecimento físico do polímero. O envelhecimento do PLA pode ser avaliado estudando-se a região da Tg em curvas de DSC. O desenvolvimento do pico endotérmico relativo a entalpia de relaxação,  $\Delta H_{rel}$ , aumenta com o aumento do tempo e da temperatura de envelhecimento. De maneira oposta, quando a temperatura de envelhecimento diminui com relação a Tg, a entalpia de relaxação é reduzida. Outro fato ligado ao aumento do envelhecimento é a diminuição da massa molecular, atribuído ao aumento de seguimentos terminais das cadeias os quais possuem maior mobilidade que os seguimentos internos.

O PLA pode ser biodegradado no solo ou em composto, mesmo sendo menos suscetível a degradar que outros polímeros alifáticos biodegradáveis como o PCL. Sua degradação em meio de compostagem controlada ocorre em menos de 90 dias, produzindo gás carbônico e água (Nampoothiri et al., 2010). As condições adequadas à biodegradação do PLA em composto são encontradas a temperaturas acima de 50°C e elevada umidade para promover a hidrólise de suas cadeias (Bordes et al., 2009). Em temperaturas baixas a taxa de degradação é muito lenta (Williams & Hillmyer, 2008). O produto de sua biodegradação pode ser totalmente assimilado por micro-organismos como fungos e bactérias (Rasal et al., 2010b).

Por possuir propriedades similares as de vários termoplásticos, o PLA apresenta potencial para diversas aplicações, dentre elas: fabricação de filmes planos e orientados biaxialmente, embalagens termoformadas, peças moldadas por injeção e sopro, peças extrusadas, fibras para indústria têxtil. Na área biomédica o

PLA pode ser usado em implantes, sistemas de administração de medicamentos, fios para sutura, entre outras aplicações (Smith, 2005; Plackett & Sodergard, 2005; Huneault & Li, 2007; Avérous, 2008).

Após o uso, os produtos confeccionados com PLA podem ser reutilizados ou reciclados mecanicamente. Eles também podem ser hidrolisados produzindo novamente o ácido láctico, o qual pode ser reintroduzido no processo de polimerização. Outra opção é devolver o PLA ao ciclo natural da biomassa, onde o mesmo é degradado produzindo gás carbônico e água. Além disso, ele pode ser queimado em plantas de incineração ou introduzido em um sistema clássico de gestão de resíduos (Balakrishnan et al., 2012).

### **3.4. BIOPOLIETILENO**

A primeira aplicação do polietileno (PE) ocorreu como revestimento para cabos de comunicação submarinos e cabos de radar em 1939, durante a II Guerra Mundial. Após a guerra, o PE passou a ser comercializado, porém, suas aplicações eram limitadas (Vallim, 2007). Devido à pesquisas voltadas ao seu aperfeiçoamento, o PE tornou-se a poliolefina mais utilizada mundialmente, sendo sua principal aplicação o mercado de embalagens (Coutinho et. al., 2003; Antunes et. al., 2000).

A partir de 2010, a petroquímica brasileira Braskem começou a comercializar o biopolietileno, com o nome comercial de polietileno verde. Esta resina recebeu o sufixo verde pelo fato do eteno utilizado como matéria-prima para sua produção ser proveniente da cana-de-açúcar e não do petróleo como a resina convencional. A produção do biopolietileno absorve CO<sub>2</sub> da atmosfera e reduz a dependência de matérias-primas de origem fóssil. Segundo a Braskem, para cada tonelada de biopolietileno produzido, uma média de 2,5 toneladas de CO<sub>2</sub> é removida da atmosfera, ao invés de 2,5 toneladas de CO<sub>2</sub> liberadas por um polietileno produzido a partir do petróleo ([www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br)).

O biopolietileno (Bio-PE) mantém as mesmas características do PE obtido do petróleo. Desta forma, não há necessidade de novos investimentos em equipamentos e ajustes técnicos para processar o biopolímero, o que consiste em uma vantagem importante para a indústria de transformação. Outras vantagens são que os produtos obtidos a partir do Bio-PE podem ser reciclados e que o CO<sub>2</sub>

capturado durante o cultivo da cana-de-açúcar permanece fixado por todo o período de vida do plástico. Sendo assim, a combustão do Bio-PE promove um balanço entre o consumo e a liberação do carbono, pois o CO<sub>2</sub> liberado veio originalmente da atmosfera e será novamente capturado pela cana-de-açúcar na próxima safra ([www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br)).

Segundo a Braskem, o processo de obtenção do eteno, a partir do etanol, ocorre através da desidratação do álcool na presença de catalisadores. Os contaminantes gerados no processo são removidos através de sistemas apropriados de purificação. Como subprodutos, são gerados apenas água e uma pequena quantidade de componentes oxigenados. O efluente aquoso pode ser tratado e reutilizado em diferentes etapas agrícolas ou do processo industrial. Como consequência do alto rendimento da desidratação, do uso sinérgico dos fluxos de subprodutos e da possibilidade de usar as plantas e equipamentos de polimerização já existentes, o biopolietileno apresenta custo competitivo. O eteno obtido a partir do etanol possui pureza adequada para qualquer processo de polimerização e permite a obtenção de qualquer tipo de polietileno ([www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br)).

### **3.5. BLENDA POLIMÉRICAS**

Polímeros com propriedades diferenciadas podem ser obtidos por meio da síntese de novos polímeros ou por meio da modificação de polímeros existentes no mercado. O alto custo envolvido na síntese e a ampla variedade de materiais com diferentes propriedades que podem ser obtidos pela combinação de polímeros existentes estimulam pesquisas na área de misturas poliméricas. As misturas ou blendas poliméricas podem ser definidas como a mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros (Utracki, 2002). A preparação de blendas tem a vantagem de ser um método de obtenção de novos materiais mais rápido e econômico do que a síntese de novos polímeros, além de ser versátil, pois características diferentes podem ser obtidas apenas com a mudança da composição da mistura. Algumas das razões para o desenvolvimento de blendas são, por exemplo, o desenvolvimento de materiais com melhoria de um conjunto de propriedades; melhoria de alguma propriedade específica, como resistência ao impacto, rigidez, ductilidade, propriedade de barreira, resistência à degradação, resistência a solventes, resistência à abrasão, inflamabilidade; alternativa para

reciclagem, uma vez que uma fração de um polímero descartado pode ser incorporado a uma resina virgem resultando em um material com boas propriedades e baixo custo; diluição de um polímero, eventualmente mais caro, reduzindo o custo do produto final; melhoria da processabilidade, entre outras (Utracki, 2002; Calvão, 2010).

As blendas poliméricas vêm sendo estudadas há muito tempo com a primeira patente registrada em 1846, referente à mistura de borracha natural e gutta percha, enquanto que a primeira blenda de polímeros sintéticos, poli (cloreto de vinila)/poli (acetato de vinila) – PVC/PVAc foi registrada em 1928. Desde então o número de patentes registradas cresce a uma taxa exponencial, como ilustra a Figura 6, (Tadmor & Gogos, 2006).

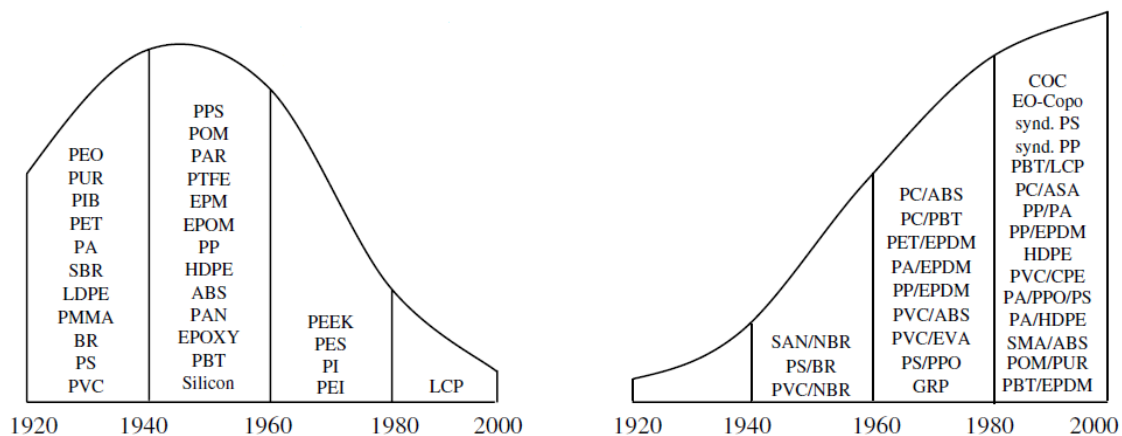


Figura 6. Transição da descoberta de novos polímeros para a mistura de polímeros já existentes na confecção de blendas.

Fonte: Tadmor & Gogos (2006)

Blendas poliméricas podem ser obtidas por: mistura mecânica no estado fundido em misturadores fechados ou contínuos; pela dissolução de polímeros em um solvente comum, seguida da evaporação do solvente ou precipitação em um não-solvente e, pela polimerização de um monômero na presença de um polímero ou de monômeros que se reticulam um na presença do outro, sem que haja qualquer interação química entre eles (Gonzalez-Leon & Mayes, 2003; Gnanou & Fontanille, 2009).

Na indústria, as blendas são geralmente preparadas em misturadores fechados ou contínuos. Além de prático e econômico, a mistura mecânica de



polímeros no estado fundido apresenta a vantagem de não utilizar solventes que necessitam ser descartados. Muitos fatores controlam a evolução da morfologia da blenda durante seu preparo, alguns deles são: a composição da blenda; a temperatura de mistura, a qual afeta as propriedades reológicas dos componentes constituintes; a razão de viscosidade; a duração na câmara de mistura ou tempo de residência na extrusora e, a velocidade dos rotores da câmara de mistura ou velocidade da rosca da extrusora (Han, 2007).

Devido à crescente demanda por materiais com menor impacto ambiental, o estudo com blendas de polímeros provenientes de fontes renováveis e polímeros biodegradáveis tem se intensificado nos últimos anos. Devido ao uso de biopolímeros e polímeros biodegradáveis na confecção de blendas, novos termos têm surgido para diferenciá-las das blendas convencionais. O termo “bioblendas” é utilizado por alguns autores para designar blendas poliméricas nas quais, pelo menos um dos polímeros constituintes é biodegradável (Biresaw et al., 2004; Mohamed et al., 2007; Mohamed et al., 2010). Outros autores denominam bioblendas, misturas nas quais, pelo menos um dos polímeros constituintes é proveniente de fonte renovável (Haq et al., 2008).

### **3.6. MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE DE BLENDA POLIMÉRICAS**

Os termos miscibilidade e compatibilidade são muitas vezes confundidos. No entanto, referem-se a conceitos distintos, embora estejam relacionados entre si. A miscibilidade é uma característica intrínseca dos materiais e é definida em termos de fatores termodinâmicos, tais como, a entalpia e a entropia de mistura. A compatibilidade, por sua vez, é um termo de definição muito mais abrangente e, em sentido estritamente tecnológico, pode ser usado para descrever a obtenção de resultados desejados ou benéficos quando dois ou mais polímeros são misturados. De modo geral, a compatibilidade está relacionada à obtenção de uma melhor dispersão de uma fase em uma matriz, através da redução da tensão interfacial e do aumento da adesão interfacial. Isto ocorre por meio de um terceiro componente, denominado de compatibilizante, que pode promover a formação de uma terceira fase, interfase, na qual, as duas fases iniciais da blenda interagem simultaneamente (Vallim, 2007).

As blendas poliméricas podem ser miscíveis ou imiscíveis, sendo a grande maioria imiscível, pois a mistura destes materiais é geralmente desfavorecida termodinamicamente devido à sua baixa entropia de mistura, tanto menor quanto maior o tamanho das moléculas (Utracki, 2002; Calvão, 2010), conforme ilustra a Figura 7. Outro fator que favorece à imiscibilidade de blendas poliméricas é a repulsão mútua entre as cadeias dos polímeros ocasionada pela baixa afinidade química, o que leva a propriedades mecânicas ruins (Gnanou & Fontanille, 2009).

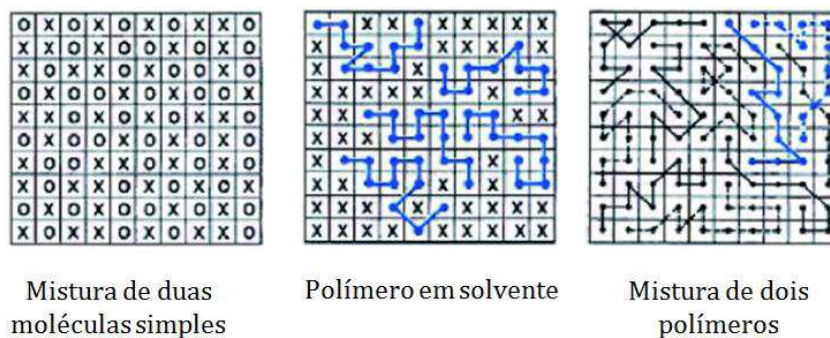


Figura 7. Diminuição da entropia de mistura com o aumento do tamanho das moléculas.

Fonte: Gnanou & Fontanille (2009)

As blendas imiscíveis apresentam estrutura com duas ou mais fases, dependendo do número de componentes da mesma. O material presente na mistura em maior quantidade constitui a matriz, enquanto o material que apresenta menor proporção na blenda é chamado de fase dispersa (Calvão, 2010). A maioria das misturas poliméricas não são apenas imiscíveis mas também incompatíveis, entretanto, blendas imiscíveis podem apresentar propriedades desejáveis, desde que a fase dispersa seja bem distribuída na fase contínua e que haja estabilidade entre as fases. Para isso, o processamento das blendas assim como sua compatibilização com adição de um agente compatibilizante, como copolímeros ou polímeros enxertados, desempenham papel essencial. O agente compatibilizante reduz a tensão interfacial entre as fases levando a uma blenda mais uniforme e com menor tamanho de partículas da fase dispersa e, também, melhora a adesão entre as fases. Ao se localizar na interface das fases o compatibilizante estabiliza a morfologia impedindo a coalescência a qual é um dos maiores problemas para se

alcançar uma boa dispersão de pequenas partículas (Robeson, 2007). A Figura 8 apresenta um esboço do efeito do uso de compatibilizantes na morfologia de blendas. Sob cisalhamento os domínios da fase dispersa tendem a fragmentar formando partículas menores. Entretanto, devido a falta de afinidade entre as fases, tais partículas tendem a coalescer formando partículas maiores. O compatibilizante atua evitando tal coalescência e, conseqüentemente, permitindo a obtenção de morfologias mais estáveis e com partículas menores.

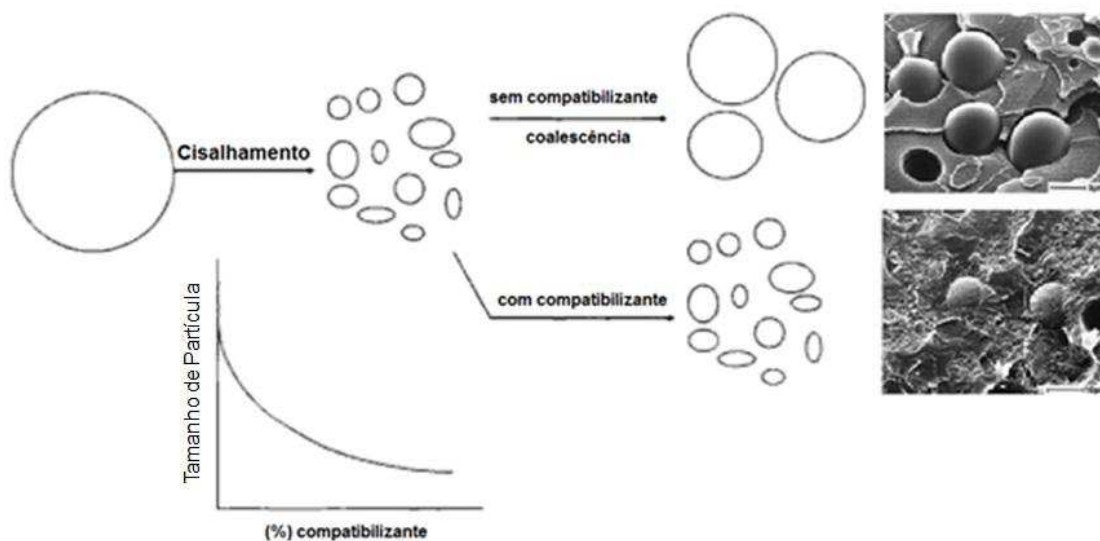


Figura 8. Esquema ilustrando o papel do compatibilizante na morfologia de uma blenda polimérica.  
Adaptado de Robeson (2007) e Gnanou & Fontanille (2009)

Dentre as técnicas de compatibilização, a compatibilização reativa é um método que utiliza um compatibilizante que pode reagir com um ou ambos os polímeros constituintes da blenda. Usualmente, é necessário que o polímero reativo seja miscível com um dos componentes da blenda e reaja com o outro (Han, 2007). Esta técnica promove a formação *in-situ* de copolímeros em bloco ou enxertados dos componentes da blenda (Robeson, 2007). O copolímero formado localiza-se preferencialmente na interface entre os dois polímeros imiscíveis (Fink, 2005; Han, 2007). A adição do compatibilizante pode levar a formação de inclusões do mesmo no interior de um dos homopolímeros, formando uma morfologia conhecida como "*salami*" (Tadmor, 2006).

### 3.7. ENXERTIA DE GRUPOS FUNCIONAIS EM POLIOLEFINAS

A funcionalização de poliolefinas, ou seja, a enxertia de grupos funcionais na cadeia destes polímeros, é um método utilizado para a aumentar a interação das mesmas com polímeros polares e com cargas para a produção de blendas e compósitos. Tal funcionalização pode ser realizada em solução ou no estado fundido (utilizando-se misturadores fechados ou extrusoras). Dentre estes, o processo por extrusão é o mais interessante do ponto de vista industrial pelo fato de ser rápido, contínuo e não utilizar solvente. Os grupos funcionais metacrilato de glicidila (GMA) e anidrido maleico (MA) estão entre os mais comumente utilizados para modificar a funcionalidade química de polímeros (Chandranupap & Bhattacharya, 2000; Burton et al., 2010; Li & Xie, 2012; Passaglia et al., 2014). A Figura 9 ilustra as estruturas moleculares do metacrilato de glicidila (GMA) e do anidrido maleico (MA).

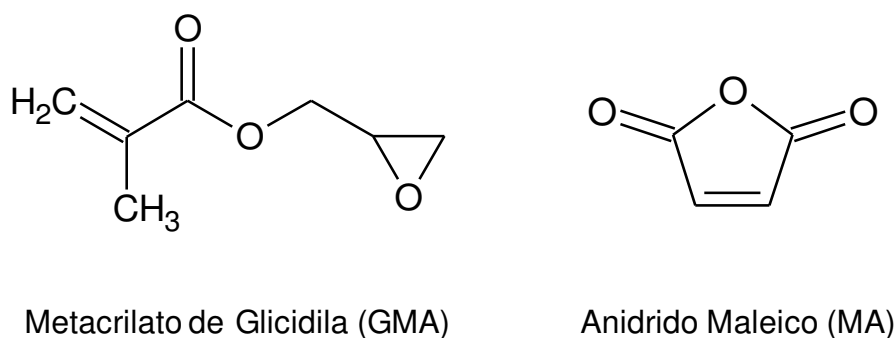


Figura 9. Estruturas moleculares do metacrilato de glicidila (GMA) e do anidrido maleico (MA).

O processo de funcionalização consiste, de forma simplificada, na mistura do polímero no estado fundido com o monômero (grupo funcional) de interesse na presença de um iniciador de radicais livres sob temperatura adequada. A reação de enxertia inicia-se com a decomposição do iniciador, usualmente um peróxido orgânico, gerando radicais livres os quais irão abstrair átomos de hidrogênio da cadeia polimérica formando macrorradicais os quais poderão reagir com os monômeros dos grupos funcionais originando o polímero funcionalizado (enxertado) (Cartier & Hu, 1998a; Cartier & Hu, 1998b; Moad, 1999; Passaglia et al., 2009). A Figura 10 representa a reação de decomposição térmica do peróxido de dicumila.

Uma representação esquemática da enxertia de grupos metacrilato de glicídila e de grupos anidrido maleico em uma poliolefina é ilustrada na Figura 11.

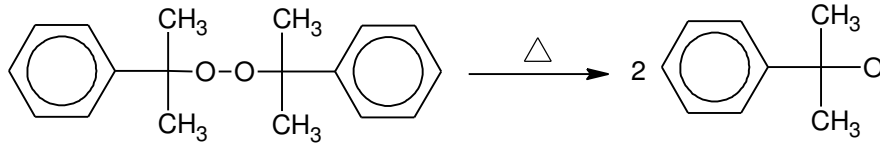


Figura 10. Reação de decomposição térmica do peróxido de dicumila.

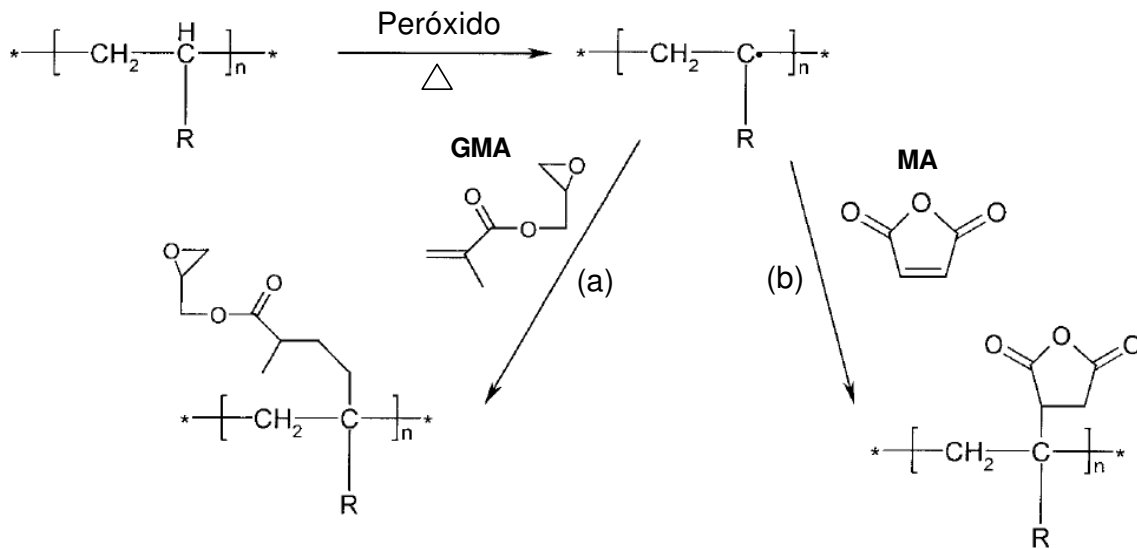


Figura 11. Reações de enxertia de grupos funcionais em poliolefinas iniciadas por peróxido. (a) Reação de enxertia de grupos metacrilato de glicídila (GMA) e (b) reação de enxertia de grupos anidrido maleico (MA).

Adaptado de Chandranupap & Bhattacharya (2000)

A funcionalização das poliolefinas é muitas vezes acompanhada de reações secundárias que limitam a sua eficiência, ou seja, limitam o grau de enxertia. A homopolimerização dos grupos funcionais é uma das possíveis reações secundárias. Por outro lado, os macrorradicais do polietileno (PE) são suscetíveis a formarem ligações cruzadas enquanto que os macrorradicais do polipropileno (PP) são suscetíveis a sofrerem cisão de cadeia levando a redução da massa molar (Cartier & Hu, 1998b; Moad, 1999; Pesneau et al., 2004). Para minimizar as reações

secundária e aumentar o grau de enxertia dos grupos funcionais, Hu et al. (1993) avaliaram o uso de diferentes comonômeros na enxertia de grupos anidrido maleico no polipropileno. Eles observaram que o uso do estireno (St) como comonômero reduziu significativamente a ocorrência de reações secundárias (redução da massa molar do PP) e aumentou pronunciadamente o grau de enxertia do MA no PP. Posteriormente, eles também investigaram o uso do estireno como comonômero na enxertia de grupos metacrilato de glicidila no polipropileno. Foi observado que a presença do estireno aumentou consideravelmente o grau de enxertia do GMA no PP e também minimizou a redução da massa molar do PP (Sun et al., 1995a). A partir desses estudos até os dias atuais o estireno vem sendo usado para aumentar o grau de enxertia e reduzir a ocorrência de reações secundárias na funcionalização do GMA e do MA em diferentes polímeros, não apenas poliolefinas. A concentração de estireno geralmente utilizada é igual a concentração do grupo funcional, ou seja, 1:1 (mol/mol) (Torres et al., 2001; Li et al., 2001; Wei et al., 2003).

Entende-se que o estireno é capaz de reagir com os macrorradicais do polímero, radicais alquila, mais rapidamente que os monômeros funcionalizantes, convertendo assim os macrorradicais alquila reativos em macrorradicais estabilizados pelo estireno, os quais são capazes de copolimerizar com os monômeros funcionalizantes. Devido a reação preferencial dos macrorradicais com o estireno as reações secundárias são minimizadas. Além da ocorrência de reações secundárias, outro fato que inibe a obtenção de um maior grau de enxertia é que o anidrido maleico apresenta baixa reatividade devido a deficiência de elétrons em sua dupla ligação. Entretanto, o estireno é capaz de doar elétrons, e de formar um complexo de transferência de carga (CTC) com o anidrido maleico. O aumento da densidade eletrônica nas vizinhanças da dupla ligação do MA no complexo aumenta a reatividade do radical, conseqüentemente, aumentando o grau de enxertia. A Figura 12 ilustra o complexo de transferência de carga (CTC) formado entre o estireno e o anidrido maleico (Hu et al., 1993; Sun et al., 1995b).

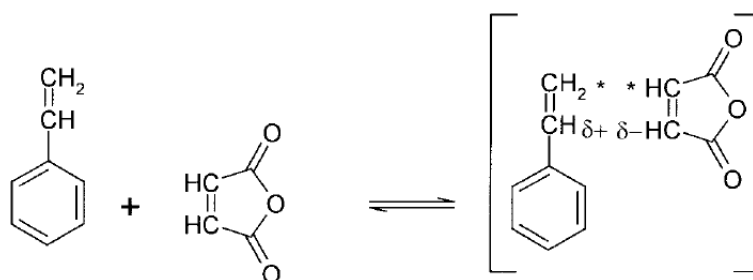


Figura 12. Mecanismo do complexo de transferência de carga (CTC) formado entre o estireno e o anidrido maleico.

Fonte: Chandranupap & Bhattacharya (2000)

### 3.8. ESTADO DA ARTE

Muitos estudos têm sido realizados na tentativa de modificar algumas propriedades do PLA para possibilitar sua utilização em um maior número de aplicações. Dentre eles, blendas de PLA com diversos polímeros. Como o objetivo deste trabalho é estudar blendas PLA/PE, sendo as mesmas compatibilizadas por copolímeros contendo grupos metacrilato de glicidila (GMA), será feita, neste tópico, uma revisão bibliográfica de trabalhos que abordem principalmente blendas PLA/PE e blendas que contenham PLA nas quais compatibilizantes contendo grupos GMA foram utilizados.

Wang & Hillmyer (2001) estudaram a compatibilização da blenda PLA/PEBD, com um copolímero em bloco, PE-*b*-PLA, por eles sintetizado. As propriedades do PLA puro foram comparadas às das blendas PLA/PEBD com e sem compatibilizante. Os resultados das análises de MEV e propriedades mecânicas evidenciaram que a adição do copolímero PE-*b*-PLA favoreceu à redução do tamanho das partículas do PEBD e promoveu sua melhor dispersão na matriz PLA, promovendo aumento da tenacidade com relação ao PLA puro e as blendas não compatibilizadas.

Anderson et al. (2003), continuando a pesquisa publicada pelo grupo, Wang & Hillmyer (2001), sintetizaram o copolímero em bloco, PE-*b*-PLA, para compatibilizar blendas de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) com dois tipos de PLA, amorfo e semicristalino. A blenda entre o PLA amorfo e o PEBDL foi tenacificada

com a adição do compatibilizante, enquanto que a blenda com o PLA semicristalino foi tenacificada sem uso do PE-*b*-PLA. A diferença entre as blends com o PLA amorfo e semicristalino foi investigada por um teste de adesão. O PLA semicristalino apresentou melhor adesão ao PEBDL do que o PLA amorfo. Os autores atribuíram a melhor adesão aos efeitos da taticidade da molécula do PLA.

Anderson & Hillmyer, (2004) dando continuidade aos trabalhos publicados pelo grupo, Wang & Hillmyer (2001) e Anderson et al. (2003), produziram blends PLA/PE com três tipos diferentes de PE como fase dispersa, ou seja, dois *grades* de polietileno linear de baixa densidade e um de polietileno de alta densidade. Foram sintetizados diferentes copolímeros compatibilizantes. A tenacificação do PLA foi avaliada com base nas propriedades da fase dispersa e do compatibilizante. Nas blends onde a fase dispersa foi o polietileno com menor valor de módulo, um aumento mais significativo na tenacificação foi obtido com o compatibilizante que promoveu maior adesão entre as fases. Entretanto, para o polietileno com maior módulo, o copolímero que promoveu menor adesão entre as fases foi o que resultou em um aumento mais significativo da tenacificação. Para o polietileno com módulo intermediário, uma adesão intermediária foi necessária para alcançar uma tenacificação mais significativa.

Oyama (2009) investigou blends de PLA com o copolímero de etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA) produzidas por extrusão. Foram utilizados dois *grades* de PLA com diferentes massas molares. A velocidade de rotação da rosca da extrusora foi variada e um tratamento térmico de recozimento foi realizado para algumas amostras. O foco do trabalho foi a tenacificação do PLA. Verificou-se que o *grade* do PLA com menor massa molar proporcionou a obtenção de maior tenacificação. Com relação à velocidade da rosca da extrusora, uma maior tenacificação foi alcançada para maiores velocidades devido a redução no tamanho dos domínios da fase dispersa. O tratamento térmico de recozimento das amostras promoveu aumento da resistência ao impacto, porém o alongamento até a ruptura foi reduzido.

Liu et al. (2010) estudaram blends de PLA com copolímeros e terpolímeros, produzidas por vulcanização dinâmica e compatibilização interfacial. Foram misturados ao PLA o copolímero de etileno-acrilato de *n*-butila (EBA), o terpolímero



de etileno-acrilato de *n*-butila-metacrilato de glicidila (EBA-GMA), o copolímero de etileno-ácido metacrílico (EMAA-Zn), o qual é um ionômero de zinco e, o copolímero de etileno-ácido metacrílico (EMAA-H). Um aumento considerável na resistência ao impacto foi conseguido para a blenda ternária formada por PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn. A presença do ionômero de zinco e a temperatura desempenharam funções importantes para uma compatibilização interfacial efetiva e consequente aumento da resistência ao impacto.

Balakrishnan et al. (2010) investigaram nanocompósitos de PLA e blendas de PLA/PELBD nos quais foram adicionados argila montmorilonita organofílica nas concentrações de 2 e 4 pcr (partes por cem de resina). As propriedades do PLA puro foram comparadas com as dos nanocompósitos e das blendas com e sem argila. A adição do PELBD ao PLA proporcionou a formação de uma blenda com maior resistência ao impacto que o PLA puro. A resistência ao impacto do PLA e das blendas PLA/PELBD decresceu com o aumento da concentração de argila, porém os módulos de resistência à tração e à flexão aumentaram com o aumento da concentração de argila. A temperatura de cristalização e a temperatura de transição vítrea do PLA e das blendas diminuíram gradativamente com o aumento do teor de argila adicionado enquanto que a estabilidade térmica aumentou.

Juntuek et al. (2010) estudaram o efeito da adição de borracha natural na resistência ao impacto do PLA. A borracha natural foi enxertada com metacrilato de glicidila (NR-g-GMA) e misturada ao PLA por fusão utilizando-se um misturador interno. O efeito da concentração de NR-g-GMA nas propriedades de impacto do PLA foi avaliada. A adição de NR-g-GMA ao PLA proporcionou um aumento da resistência ao impacto da blenda comparada ao PLA puro. A interação entre o PLA e o NR-g-GMA foi analisada usando-se FT-IR e os resultados indicaram a existência de reação química entre os grupos terminais carboxilas do PLA e os grupos epóxi do NR-g-GMA. Ao término do estudo, foi concluído que a reação entre os grupos carboxilas e epóxi proporcionou um aumento na miscibilidade entre o PLA e a borracha natural resultando em melhores propriedades de impacto.

Liu et al. (2011) dando continuidade ao trabalho publicado pelo grupo, Liu et al. (2010), investigaram blendas de PLA com o terpolímero de etileno-acrilato de *n*-butila-metacrilato de glicidila (EBA-GMA) e o copolímero de etileno-ácido metacrílico

(EMAA-Zn), o qual é um ionômero de zinco. A blenda PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn (80/15/5) apresentou resistência ao impacto superior a 800 J/m sendo classificada como super tenaz. O tamanho ótimo de partículas da fase dispersa para se atingir elevada resistência ao impacto foi identificado para este sistema como sendo entre 0,7 e 0,9  $\mu\text{m}$ . Os autores também descreveram o provável processo de deformação micromecânica relacionado com a tenacificação da blenda como sendo a resistência à cavitação da fase dispersa em conjunto com a boa adesão interfacial entre o PLA e o EBA-GMA.

Brito (2011) estudou blendas de PLA com o terpolímero de etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EMA-GMA), variando a concentração de EMA-GMA. Uma argila organofílica comercial, Cloisite 20A, foi adicionada às blendas em concentrações de 2,5 e 5%. Dentre as composições estudadas, a blenda PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5) foi a que apresentou maior resistência ao impacto e maior tenacidade. A adição da argila ao EMA-GMA antes de incorporá-lo ao PLA promoveu redução do tamanho das partículas de EMA-GMA na matriz PLA. O aumento da resistência ao impacto e da tenacidade da blenda foi atribuído à boa adesão interfacial entre o PLA e o EMA-GMA, devido a possíveis reações entre os grupos funcionais terminais do PLA e os grupos epóxi presentes no EMA-GMA e, a redução do tamanho das partículas da fase dispersa de EMA-GMA com a adição da argila.

Dong et al. (2012) estudaram blendas de PLA com o terpolímero de etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EMA-GMA) em composições PLA/PE (80/20). Neste trabalho os autores processaram as blendas em misturador fechado a 100 rpm e 200°C. O ponto chave do trabalho foi a variação do tempo de mistura, 5 e 15 min. As blendas processadas por 5 min. exibiram tamanhos de partículas da fase dispersa variando entre 200 nm - 1  $\mu\text{m}$ , as quais os autores denominaram "microalloys", enquanto que as blendas processadas por 15 min. exibiram tamanhos de partículas da fase dispersa variando entre 10 - 100 nm, e foram denominadas "nanoalloys". Em termos de propriedades as microalloys exibiram maior resistência ao impacto, enquanto que as nanoalloys exibiram elevada transparência e aumento significativo na taxa de cristalização do PLA apresentando também aumento na resistência ao impacto do PLA.

Baouz et al. (2013) utilizaram extrusora dupla-rosca para produzir blendas de PLA com o terpolímero de etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EMA-GMA). O EMA-GMA foi utilizado por eles como modificador de impacto proporcionando ganhos na resistência ao impacto e ductilidade, entretanto com perda no módulo elástico e na resistência a tração. Para tentar superar essas perdas, uma argila organofílica foi introduzida ao sistema na concentração de 2% em peso. A composição que apresentou melhor balanço de propriedades mecânicas foi a contendo 10% de EMA-GMA. Por difração de raios-X e MET observou-se que a argila apresentou estrutura intercalada/esfoliada. Tanto o EMA-GMA como a argila atuaram reduzindo a temperatura de cristalização do PLA.

Zhang et al. (2013) estudaram blendas de PLA com o terpolímero de etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EMA-GMA) na tentativa de melhorar a tenacidade e a cristalização do PLA. As blendas foram estudadas nas concentrações PLA/EMA-GMA (90/10), (80/20) e (73/30) e foram processadas em misturador interno sendo moldadas por compressão. Após o estudo concluiu-se que o EMA-GMA atuou aumentando a taxa de cristalização e o grau de cristalinidade final do PLA. A blenda PLA/EMA-GMA (80/20) foi a que apresentou maior resistência ao impacto e maior alongamento até a ruptura dentre as composições estudadas.

Feng et al. (2014) estudaram blendas de PLA com o terpolímero de etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EMA-GMA). Para catalisar as reações entre os anéis epóxi do GMA com os grupos funcionais do PLA eles utilizaram pequenas quantidades (0,2%) de *N,N*-estearil dimetil amina (DMSA). Os autores observaram que a resistência ao impacto das blendas PLA/EMA-GMA foi consideravelmente aumentada pela adição do DMSA. A blenda PLA/EMA-GMA (80/20) teve sua resistência ao impacto aumentada cerca de 2,5 vezes com a adição do DMSA. Análises de FTIR indicaram que o DMSA promoveu as reações entre os anéis epóxi presentes no EMA-GMA e os grupos funcionais do PLA. Este fato levou a um considerável aumento da adesão interfacial entre o PLA e o EMA-GMA, a um melhor molhamento das partículas da fase dispersa pela matriz de PLA e a um refinamento da morfologia da blenda, ou seja, redução dos tamanhos das partículas de EMA-GMA. Desta forma os autores atribuíram o aumento significativo

da resistência ao impacto à ação efetiva do DMSA como catalisador para as reações entre o EMA-GMA e o PLA.

Com base na revisão bibliográfica, observa-se uma tendência de se estudar formas de tenacificar o PLA. Blendas PLA/PE foram reportadas em estudos anteriores, entretanto, tais blendas foram compatibilizadas por copolímeros PE-*b*-PLA sintetizados em laboratório, em condições bastante controladas os quais não são produzidos em escala industrial. Blendas PLA/(copolímeros modificadores de impacto) também têm sido investigadas, porém, os copolímeros utilizados são produzidos a partir de monômeros derivados do petróleo. Dentre os copolímeros modificadores de impacto, o EMA-GMA merece destaque pois vem sendo utilizado em diversos trabalhos e tem se mostrado bastante eficaz na tenacificação do PLA. Observa-se também uma tendência de se utilizar a segunda fase das blendas com o PLA na proporção de 20%, quando o objetivo é a tenacificação do PLA. O presente trabalho se propõe estudar blendas PLA/PE (80/20) onde será utilizado um biopolietileno como segunda fase, proporcionando a obtenção de um material quase que totalmente proveniente de fontes renováveis. Copolímeros contendo grupos GMA, etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA) e etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EMA-GMA), os quais são produzidos e comercializados amplamente no mercado internacional, serão utilizados como compatibilizantes para as blendas PLA/PE em baixas concentrações (5 pcr). Adicionalmente, grupos GMA serão enxertados no polietileno, PE-g-GMA, o qual será utilizado na produção de blendas PLA/PE-g-GMA.

## **4. ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE BIOBLENDAS DE POLI (ÁCIDO LÁTICO)/POLIETILENO COMPATIBILIZADAS COM OS COPOLÍMEROS E-GMA E EMA-GMA**

### **4.1. INTRODUÇÃO**

O poli(ácido láctico) - (PLA) é um polímero que vem se destacando nos últimos anos pelo fato de ser proveniente de fontes renováveis e ser também biodegradável. Além disso, o PLA apresenta propriedades comparáveis a de alguns polímeros utilizados em larga escala pela indústria plástica, como o poliestireno (PS) e o politereftalato de etileno (PET) (Madival et al., 2009; Liu & Zhang, 2011). Tais características tem atraído grande interesse tanto da indústria como da comunidade acadêmica com relação ao PLA. Entretanto, o poli(ácido láctico) apresenta algumas limitações que o impedem de ser mais amplamente utilizado. Dentre estas limitações estão a elevada fragilidade e rigidez a temperatura ambiente (Liu & Zhang, 2011; Balakrishnan et al., 2012).

O polietileno (PE) é um dos polímeros mais largamente consumidos pela indústria de plástico mundial. Recentemente, o PE vem sendo produzido a partir da cana-de-açúcar, sendo denominado biopolietileno, podendo ser classificado como um biopolímero. O biopolietileno possui as mesmas características do PE obtido do petróleo. Além disso, a produção do PE a partir de fontes renováveis promove um equilíbrio entre a liberação e o consumo de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) reduzindo os impactos ambientais causados pela liberação excessiva de CO<sub>2</sub> para a atmosfera.

A produção de blendas poliméricas é uma forma prática e econômica que pode ser utilizada para modificação das propriedades de um determinado polímero. A produção de blendas entre o PLA e o PE apresenta-se como uma alternativa para modificar algumas propriedades do PLA, como por exemplo, aumentar a tenacidade a ruptura e a resistência ao impacto. Entretanto, a blenda PLA/PE é uma blenda incompatível (Brito et al., 2012b). Desta forma, para que esta blenda atinja as propriedades desejadas, faz-se necessário o uso de um agente compatibilizante. A literatura tem reportado que grupos funcionais metacrilato de glicidila (GMA) são capazes de reagir com os grupos funcionais terminais do PLA (Liu et al., 2010; Brito et al., 2012a). Assim, o uso de agentes compatibilizantes contendo grupos GMA

apresenta-se como uma alternativa potencial para a compatibilização de blendas PLA/PE.

Nesta etapa do trabalho, serão produzidas blendas entre o poli(ácido láctico) e o polietileno, PLA/PE. O polietileno utilizado na produção das blendas será um PE obtido a partir de fontes renováveis, ou seja, um biopolietileno. As blendas serão processadas em extrusora de rosca dupla corrotacional. Dois agentes compatibilizantes serão utilizados, o copolímero de etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA) e o copolímero de etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EMA-GMA). As blendas produzidas serão moldadas por injeção para realização de ensaios para a caracterização de suas propriedades. Serão realizados ensaios mecânicos de tração e impacto, temperatura de deflexão térmica (HDT), calorimetria exploratória diferencial (DSC), medidas do índice de fluidez (MFI), reometria de torque, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

## 4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.2.1 Materiais

Poli(ácido láctico) – PLA, Ingeo<sup>®</sup> 2002D, NatureWorks LLC/Cargill. Densidade relativa de 1,24, IF = 4-8 g/10 min. (190°C/2,16 kg), módulo de 3,5 GPa, T<sub>g</sub> = 58°C e T<sub>m</sub> = 153°C. M<sub>n</sub> = 110 KDa, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1,7. Possui aproximadamente 96% de L-isômeros e 0,3% de monômeros residuais (Carrasco et al., 2010; Ma et al., 2012).

Polietileno linear de baixa densidade (PEBDL), *l'm green*<sup>®</sup> SLH218, Braskem. Polímero produzido a partir da cana-de-açúcar. Conteúdo mínimo de carbono proveniente de fonte renovável de 84%. Densidade de 0,92 g/cm<sup>3</sup>, IF = 2,3 g/10 min. (190°C/2,16 kg).

Copolímero de etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA), Lotader<sup>®</sup> AX 8840, Arkema. Densidade de 0,94 g/cm<sup>3</sup>, IF = 5 g/10 min (190°C/2,16 kg), módulo de 104 MPa. Contém 8% de metacrilato glicidila.

Copolímero de etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EMA-GMA), Lotader<sup>®</sup> AX 8900, Arkema. Densidade de 0,95 g/cm<sup>3</sup>, IF = 6 g/10 min. (190°C/2,16 kg), módulo de 8 MPa. Contém 24% de acrilato de metila e 8% de metacrilato glicidila.

### 4.2.2 Métodos

#### ***Secagem dos materiais***

Antes do processo de extrusão, o PLA foi seco em estufa a vácuo por 4 h a 80°C, como sugerido pelo fabricante. As blendas obtidas por extrusão foram secas em estufa a vácuo durante o período de 12 h a 80°C, antes de serem moldadas por injeção.

#### ***Produção das blendas por extrusão***

A mistura dos polímeros para produção das blendas foi realizada em uma extrusora dupla rosca corrotacional, interpenetrante, modular, com razão L/D de 40, modelo ZSK 18 mm, Werner-Pfleiderer, Coperion. A extrusora foi alimentada por um alimentador gravimétrico, Brabender. Para todas as misturas, as seguintes

condições de processo foram utilizadas: taxa de alimentação de 5 kg/h; velocidade das roscas de 250 rpm; perfil de temperatura nas zonas da extrusora de 180°C em todas as zonas.

A Tabela 3 fornece a composição das blendas produzidas nesta etapa do trabalho, as quais foram compatibilizadas com os copolímeros E-GMA e EMA-GMA.

Tabela 3. Composições das blendas compatibilizadas com E-GMA e EMA-GMA

Composições	PLA (%)	PE (%)	E-GMA (pcr)	EMA-GMA (pcr)
PLA	100	-	-	-
PLA/PE	80	20	-	-
PLA/PE/E-GMA	80	20	5	-
PLA/PE/EMA-GMA	80	20	-	5

\* pcr - partes por cem de resina

### ***Moldagem por injeção***

O material extrusado foi moldado por injeção na forma de corpos de prova de tração, impacto e HDT segundo as normas ASTM D638 (Tipo I), D256 e D648, respectivamente. Para moldagem dos corpos de prova foi utilizada uma injetora Fluidmec, Modelo H3040, operando a 180°C, com molde a temperatura de 20°C.

### ***Medida do índice de fluidez (MFI)***

O índice de fluidez (IF) dos materiais foi determinado em um plastômetro MI - 3, DSM Instrumentação Científica Ltda, a uma temperatura de 190°C sob massa de 2,16 Kg de acordo com a norma ASTM D1238.

### ***Reometria de torque***

Os ensaios de reometria de torque foram realizados em um misturador fechado Rheocord 600 acoplado a um equipamento Haake System 90, com rotores do tipo roller operando a uma velocidade de 50 rpm e temperatura de 180°C, sob atmosfera de ar durante 20 minutos.



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

As análises de calorimetria exploratória diferencial foram conduzidas em equipamento DSC10 Thermal Analyst 2000, TA Instruments, operando a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com temperatura variando de 25 a 200°C, em atmosfera de nitrogênio. A massa das amostras analisadas foi de aproximadamente 5 mg. O grau de cristalinidade das blendas foi calculado com base nas curvas obtidas nas análises de DSC, segundo a Equação 1 (Lim et al., 2008; Afrifah & Matuana, 2010).

$$(\%)X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{93,1} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

(%)X<sub>c</sub> = grau de cristalinidade;

ΔH<sub>m</sub> - entalpia de fusão;

ΔH<sub>c</sub> - entalpia de cristalização a frio;

e 93,1 J/g é a ΔH<sub>m</sub> para o PLLA ou o PDLA homopolímeros 100% cristalinos.

### ***Temperatura de deflexão térmica (HDT)***

Os ensaios de HDT foram realizados em um equipamento Daven Port, de acordo com a norma ASTM D 648. Os corpos de prova submetidos a uma tensão de 1,82 MPa foram mergulhados em silicone aquecido a uma taxa de 120°C/h. A temperatura de deflexão foi determinada após as amostras terem defletido 0,25mm. Os resultados finais foram obtidos a partir de uma média de 3 corpos de prova ensaiados.

### ***Ensaio mecânicos***

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em um equipamento AG-IS da Shimadzu, com uma célula de carga de 100 kN, operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min, de acordo com a norma ASTM D 638, em temperatura ambiente. Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados

em corpos de prova entalhados, utilizando-se um equipamento do tipo Resil 5,5 da Ceast com pêndulo de 2,75 J, de acordo com a norma ASTM D 256, em temperatura ambiente. Os entalhes de 2,5 mm de profundidade foram feitos em um entalhador Notschvis da Ceast. Os resultados finais dos ensaios mecânicos foram obtidos a partir de uma média de 5 corpos de prova ensaiados.

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

Fotomicrografias da superfície de fratura de corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto a temperatura ambiente e em condições criogênicas foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, Shimadzu SSX-550 Superscan, operando a uma voltagem de 15 kV, sob alto vácuo. Para que as fotomicrografias fossem obtidas, as superfícies de fratura das amostras foram recobertas com ouro. Com o intuito de se investigar a morfologia das blendas sem deformação plástica das fases constituintes, corpos de prova de impacto foram ensaiados sob condições criogênicas. Para isso, os mesmos foram mergulhados durante 15 min. em nitrogênio líquido, fraturados sob impacto e então analisados no MEV.

### ***Microscopia eletrônica de transmissão (MET)***

Para observação no microscópio eletrônico de transmissão amostras do plano perpendicular a direção do fluxo de injeção foram cortadas em espessura de 40–50 nm a uma temperatura de -60°C utilizando-se um ultramicrotomo Ultracut UCT, Leica, equipado com faca de diamante. As amostras foram então examinadas em um microscópio Morgagni 268D, FEI, a uma voltagem de aceleração de 80 kV. Para obtenção do diâmetro das partículas, um software de processamento e análise de imagens, ImageJ, foi utilizado. Para cada amostra, pelo menos 300 partículas de duas ou mais fotomicrografias foram medidas. A área transversal ( $A_i$ ) de cada partícula individual (i) foi medida e convertida no diâmetro equivalente de uma esfera pela equação  $d_i = (4A_i/\pi)^{0,5}$ . Os diâmetros numérico ( $d_n$ ) e ponderal ( $d_w$ ) foram calculados usando as equações 2 and 3, respectivamente.

$$d_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (2)$$

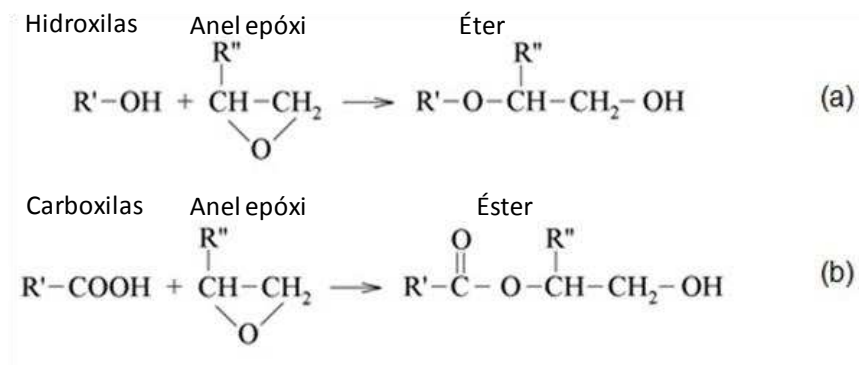
$$d_w = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i} \quad (3)$$

Onde  $n_i$  é o número de partículas com o diâmetro  $d_i$ . A polidispersidade é definida como a razão entre o diâmetro ponderal e o diâmetro médio,  $d_w/d_n$ .

## 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.3.1 Medida do índice de fluidez

O índice de fluidez (IF) dos materiais foi determinado para avaliar se durante o processamento das blendas ocorreu à formação de copolímeros *in situ*, ou seja, reação entre os grupos funcionais terminais do PLA e os grupos epóxi presentes nos compatibilizantes (esquema 1), que por conseguinte aumentaria a viscosidade.



Esquema 1. Reação do anel epóxi do grupo GMA com: (a) grupos hidroxilas e (b) grupos carboxilas.

A Tabela 4 apresenta os valores dos IF dos polímeros, compatibilizantes e das blendas obtidas a partir desses materiais. A partir destes dados pode-se constatar que a blenda PLA/PE apresentou valor do IF intermediário entre os valores dos IF do PLA e do PE. Entretanto, as blendas compatibilizadas apresentaram redução significativa em seus IF, apontando possível formação dos copolímeros E-GMA/PLA e EMA-GMA/PLA, conforme também reportado por Brito et al. (2012a). A formação dos copolímeros conduz a um aumento do tamanho das cadeias poliméricas, aumento da massa molar e da viscosidade, ocasionando redução dos IF.

Tabela 4. Índice de fluidez dos polímeros e blendas sem e com compatibilizante

Polímeros e blendas	IF (g/10 min)
PLA	4,5 ± 0,9
PE	2,3*
E-GMA	5*
EMA-GMA	6*
PLA/PE	3,0 ± 0,2
PLA/PE/E-GMA	1,4 ± 0,1
PLA/PE/EMA-GMA	0,5 ± 0,0

\*Fornecido pelo fabricante

#### 4.3.2 Reometria de torque

A reometria de torque foi empregada para avaliar a estabilidade e processabilidade dos materiais. A Figura 13 apresenta a evolução do torque em função do tempo para o PLA e as blendas PLA/PE sem e com compatibilizante. O acentuado aumento do torque entre 0-2 min. é atribuído à fusão dos polímeros. Após a fusão, a curva do PLA apresentou tendência de decréscimo do valor do torque ao longo do ensaio, enquanto que as demais curvas tenderam a estabilizar seus valores de torque num determinado período de tempo. Esses resultados sugerem que o PLA sofre degradação com o passar do tempo de processamento e que a adição do polietileno e dos copolímeros E-GMA e EMA-GMA favoreceu a formação de materiais mais estáveis. Do ponto de vista industrial, isto é interessante por permitir que o material possa passar por diversas etapas de processo ou reprocesso (reciclagem), sem perdas significativas de propriedades. Outro fato observado a partir da Figura 13 é que as blendas compatibilizadas, PLA/PE/E-GMA e PLA/PE/EMA-GMA, apresentaram valores de torque superiores aos do PLA e da blenda PLA/PE, o que se deve, possivelmente, a formação dos copolímeros mencionados no item anterior, formados devido à presença dos compatibilizantes nas interfaces entre a matriz PLA e a fase dispersa PE. A formação de copolímeros leva provavelmente a aumento da massa molar refletindo em aumento no torque.

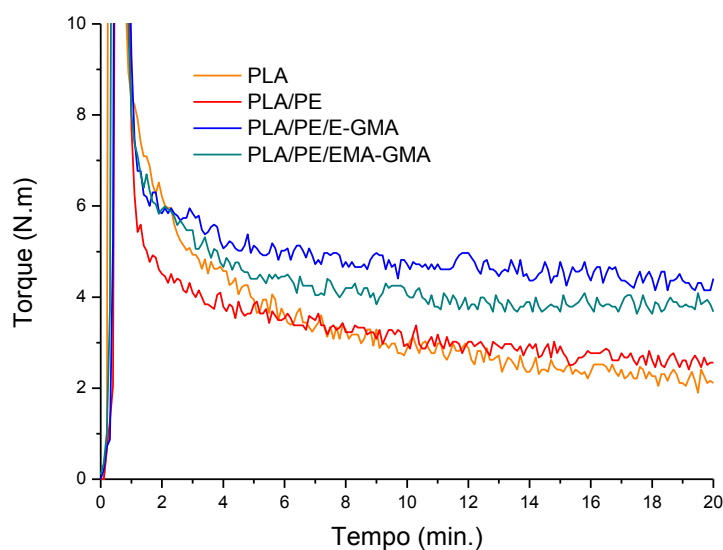


Figura 13. Curvas de torque em função do tempo do PLA e das blendas PLA/PE sem e com compatibilizante.

#### 4.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para se avaliar as propriedades térmicas das blendas, amostras dos corpos de prova moldados por injeção foram analisadas por DSC. A Figura 14 apresenta as curvas DSC, obtidas do primeiro aquecimento, do PLA e das blendas PLA/PE sem e com compatibilizante. A curva do PLA apresenta um pico endotérmico, 60°C, o qual é atribuído à entalpia de relaxação,  $\Delta H_{rel}$ , do material (Ray & Okamoto, 2003; Carrasco et al., 2010). Esse pico endotérmico também está presente na curva da blenda PLA/PE, porém praticamente desaparece nas curvas das blendas compatibilizadas, PLA/PE/E-GMA e PLA/PE/EMA-GMA. Segundo Lim et al. (2008), tal pico está relacionado ao envelhecimento físico e a fragilidade do PLA, e aumenta com a diminuição da massa molar. O fato desse pico praticamente desaparecer nas blendas compatibilizadas corrobora com os resultados obtidos para o índice de fluidez e a reometria de torque os quais indicam formação de copolímeros para as blendas compatibilizadas, proporcionando aumento da massa molar.

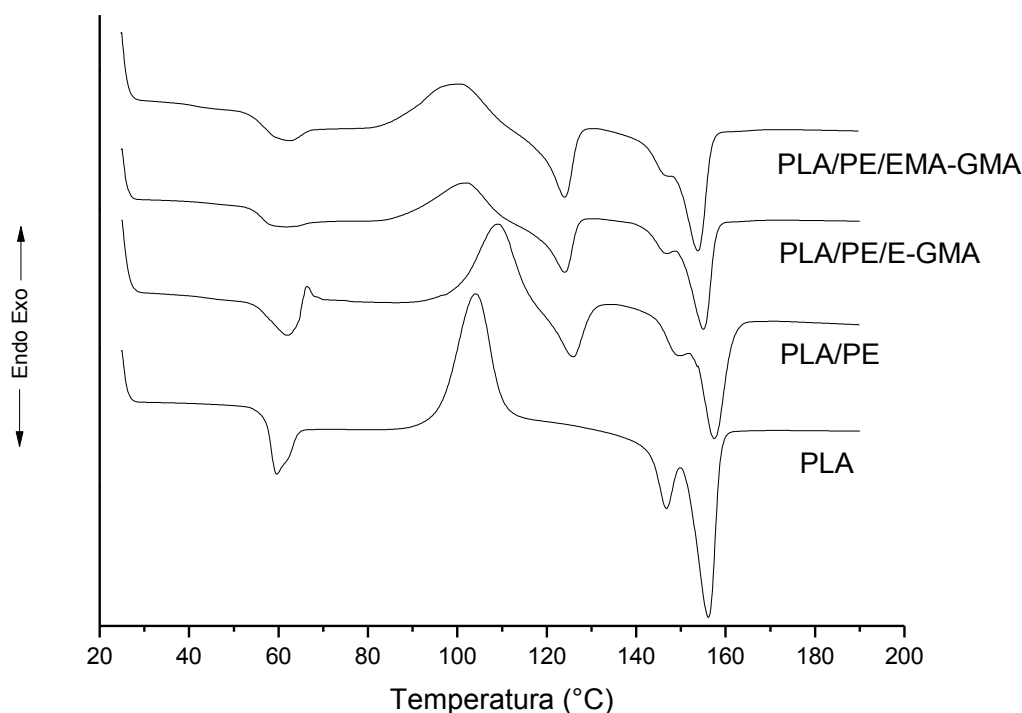


Figura 14. Curvas DSC do PLA e das blendas PLA/PE sem e com compatibilizante.

Após a mudança de linha de base correspondente as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) dos materiais, observa-se a presença de um pico exotérmico referente à temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) do PLA (Ray & Okamoto, 2003). Com a adição de PE ao PLA, blenda PLA/PE, a temperatura de cristalização a frio inicial ( $T_{cc_i}$ ) de passou de  $95,8^\circ\text{C}$  no PLA para  $100^\circ\text{C}$  na blenda PLA/PE, retardando a cristalização a frio do material. Entretanto, quando a blenda PLA/PE foi compatibilizada com os copolímeros E-GMA e EMA-GMA, a  $T_{cc_i}$  passou a ser de  $86,8^\circ\text{C}$  e  $84,6^\circ\text{C}$ , respectivamente, ou seja, valores inferiores a  $T_{cc_i}$  do PLA. A Tabela 5 apresenta os valores relativos às propriedades térmicas do PLA e das blendas PLA/PE sem e com compatibilizante. O último pico, endotérmico, na forma de duplo-pico, presente na curva do PLA e das blendas é referente à fusão ( $T_m$ ) do PLA. O duplo-pico é explicado com base na reestruturação de cristais pequenos e imperfeitos em cristais mais estáveis durante o aquecimento (Lim et al., 2008). O primeiro pico ( $T_{m_1}$ ) é atribuído à cristais menores e imperfeitos, enquanto que, o segundo pico ( $T_{m_2}$ ) é atribuído à formação de cristais mais perfeitos e estáveis (Sarasua et al., 1998). Para as blendas PLA/PE sem e com compatibilizante,

observa-se a presença de um pico endotérmico a aproximadamente 125°C, o qual é atribuído à fusão do PE (Coutinho et al., 2003). A Tabela 5 também apresenta o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do PLA e das blendas PLA/PE sem e com compatibilizante. O grau de cristalinidade do PLA apresentou valor inferior ao das blendas, sugerindo que o PE e os compatibilizantes, E-GMA e EMA-GMA, atuaram favorecendo à cristalização do PLA. Os valores de Tg e do grau de cristalinidade encontrados para o PLA nesse trabalho estão em conformidade com os encontrados por Oyama (2009).

Tabela 5. Propriedades térmicas do PLA e das blendas PLA/PE sem e com compatibilizante, obtidas por DSC

Composições	Tg(°C)	Tcc <sub>i</sub> (°C)	Tcc(°C)	Tm <sub>1</sub> (°C)	Tm <sub>2</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
PLA	60,0	95,8	104	146,7	155,3	4,9
PLA/PE	60,7	100,0	109	149,5	157,5	12,2
PLA/PE/E-GMA	60,4	86,8	102	146,8	156,1	10,6
PLA/PE/EMA-GMA	59,8	84,6	100	146,3	153,8	7,9

#### 4.3.4 Temperatura de deflexão térmica (HDT)

Para se avaliar as propriedades termomecânicas do PLA e das blendas PLA/PE sem e com compatibilizante, medidas da temperatura de deflexão térmica foram realizadas. A Tabela 6 apresenta os dados obtidos a partir do ensaio de HDT. Os valores obtidos para o PLA estão de acordo com os reportados por Oyama (2009) e Nascimento et al. (2010). A adição do polietileno e dos compatibilizantes ao PLA não interferiu de forma negativa, mantendo-se, em média, a mesma temperatura de deflexão térmica para todas as composições. Em seu estudo, Oyama (2009) também observou valores de HDT entre 54 e 55°C para o PLA e para blendas PLA/E-GMA (80/20).



Tabela 6. Temperatura de deflexão térmica do PLA e das blendas PLA/PE sem e com compatibilizante

Composições	HDT (°C)
PLA	54 ± 1
PLA/PE	53 ± 1
PLA/PE/E-GMA	55 ± 1
PLA/PE/EMA-GMA	54 ± 1

#### 4.3.5 Propriedades mecânicas

A Tabela 7 apresenta os valores das propriedades mecânicas obtidas a partir dos ensaios de tração e impacto do PLA e de suas blendas com o PE.

Tabela 7. Propriedades mecânicas do PLA e de suas blendas com o PE.

Composições	Módulo (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento até a ruptura (%)	Resistência ao impacto (J/m)
PLA	3,1 ± 0,1	55,9 ± 1,0	3,2 ± 0,5	31,9 ± 0,8
PLA/PE	2,3 ± 0,0	39,1 ± 0,8	7,6 ± 0,8	24,2 ± 1,9
PLA/PE/E-GMA	2,0 ± 0,1	37,5 ± 0,7	16,7 ± 1,2	65,4 ± 2,0
PLA/PE/EMA-GMA	2,0 ± 0,0	34,8 ± 0,6	10,4 ± 0,9	77,6 ± 6,0

Os dados obtidos para o PLA estão em conformidade com os obtidos por Liu et al. (2010). A blenda PLA/PE apresentou propriedades, com exceção do alongamento até a ruptura, inferiores às da matriz PLA, característica de uma blenda incompatível. Tal comportamento também foi observado por Wang & Hillmyer (2001), estudando blendas PLA/PEBD. Em contrapartida, com o uso dos compatibilizantes, E-GMA e EMA-GMA, ganhos foram obtidos no alongamento até a ruptura e na resistência ao impacto. Para as blendas compatibilizadas com o E-GMA houve um aumento de ~5 vezes no alongamento até a ruptura e de ~2 vezes na resistência ao impacto, e para as blendas compatibilizadas com o EMA-GMA um aumento de ~3 vezes no alongamento até a ruptura e de ~2,5 vezes na resistência ao impacto. Ao se comparar os dois compatibilizantes observa-se que o E-GMA proporcionou maior ganho no alongamento até a ruptura, como ilustra a Figura 15, enquanto que, o EMA-GMA foi mais eficiente no aumento da resistência ao impacto, como ilustra a Figura 16. Este fato deve estar relacionado à composição dos dois copolímeros e aos mecanismos de tenacificação desencadeados por cada um deles.

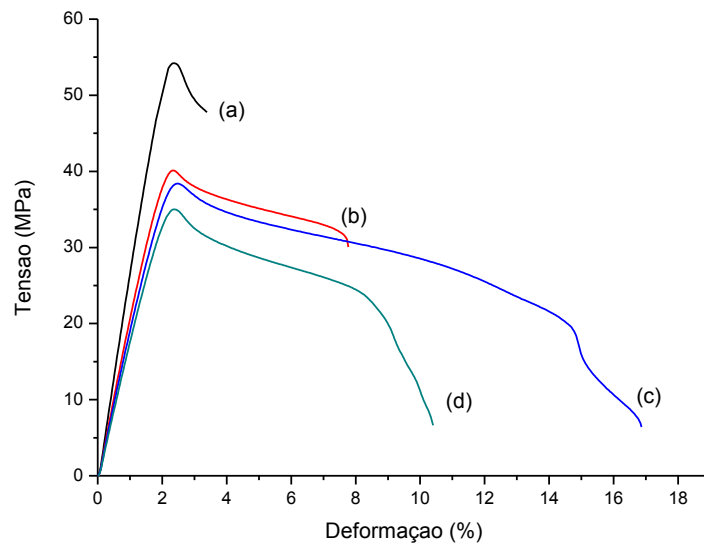


Figura 15. Alongamento até a ruptura: (a) PLA; (b) PLA/PE; (c) PLA/PE/E-GMA e (d) PLA/PE/EMA-GMA.

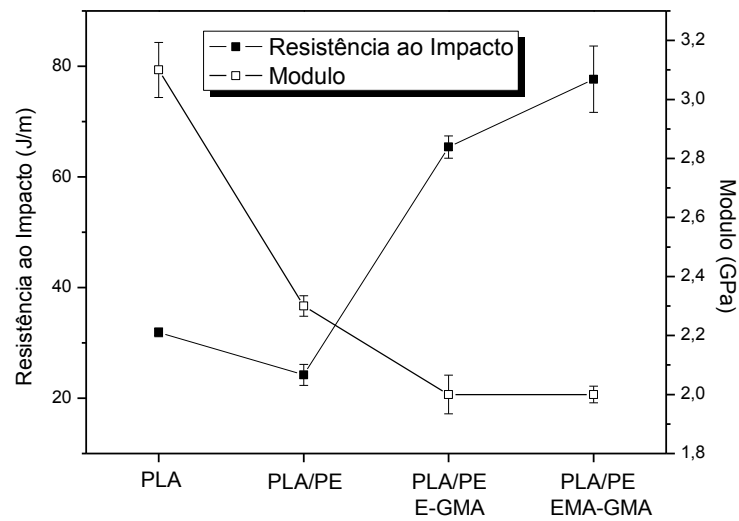


Figura 16. Resistência ao impacto e módulo do PLA e das blendas PLA/PE sem e com compatibilizante.

### 4.3.6 Morfologia

Como as propriedades mecânicas das blendas dependem da morfologia resultante do processamento, análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram empregadas para identificar a estrutura morfológica encontradas nos corpos de prova moldados por injeção. A Figura 17 ilustra as fotomicrografias obtidas das superfícies de fratura dos corpos de prova do PLA e das blendas PLA/PE sem e com compatibilizante, ensaiados por impacto à temperatura ambiente. O PLA apresentou uma superfície de fratura predominantemente lisa, com pouca presença de deformação plástica, característica de fratura frágil, Figura 17a, condizente com o baixo valor de resistência ao impacto reportado anteriormente. A blenda binária PLA/PE, sem compatibilizante, ilustrada na Figura 17b, apresentou morfologia característica de blendas imiscíveis, onde as fases não têm afinidade entre si e apresentam baixa adesão interfacial e fronteiras bem definidas, o que promove a coalescência dos domínios da fase dispersa formando partículas grandes e lisas (Wang & Hillmyer, 2001; Anderson et al., 2003). Por outro lado, a adição dos compatibilizantes E-GMA e EMA-GMA à blenda PLA/PE, proporcionou considerável redução no tamanho das partículas de PE, como pode ser observado na Figura 17c e d, respectivamente. Nestas fotomicrografias, os domínios da fase PE das blendas compatibilizadas apresentam considerável deformação plástica, a qual não é observada na blenda PLA/PE, Figura 17b. Essa deformação provavelmente é decorrente da maior interação entre as fases PLA e PE, promovida pela presença dos compatibilizantes, o que restringe o arrancamento das partículas de PE da matriz, forçando a deformação das mesmas. É interessante observar que na blenda PLA/PE/EMA-GMA, a deformação das partículas de PE parecem alinhar-se ao longo da direção de propagação da fratura ocorrida durante o ensaio, Figura 17d.

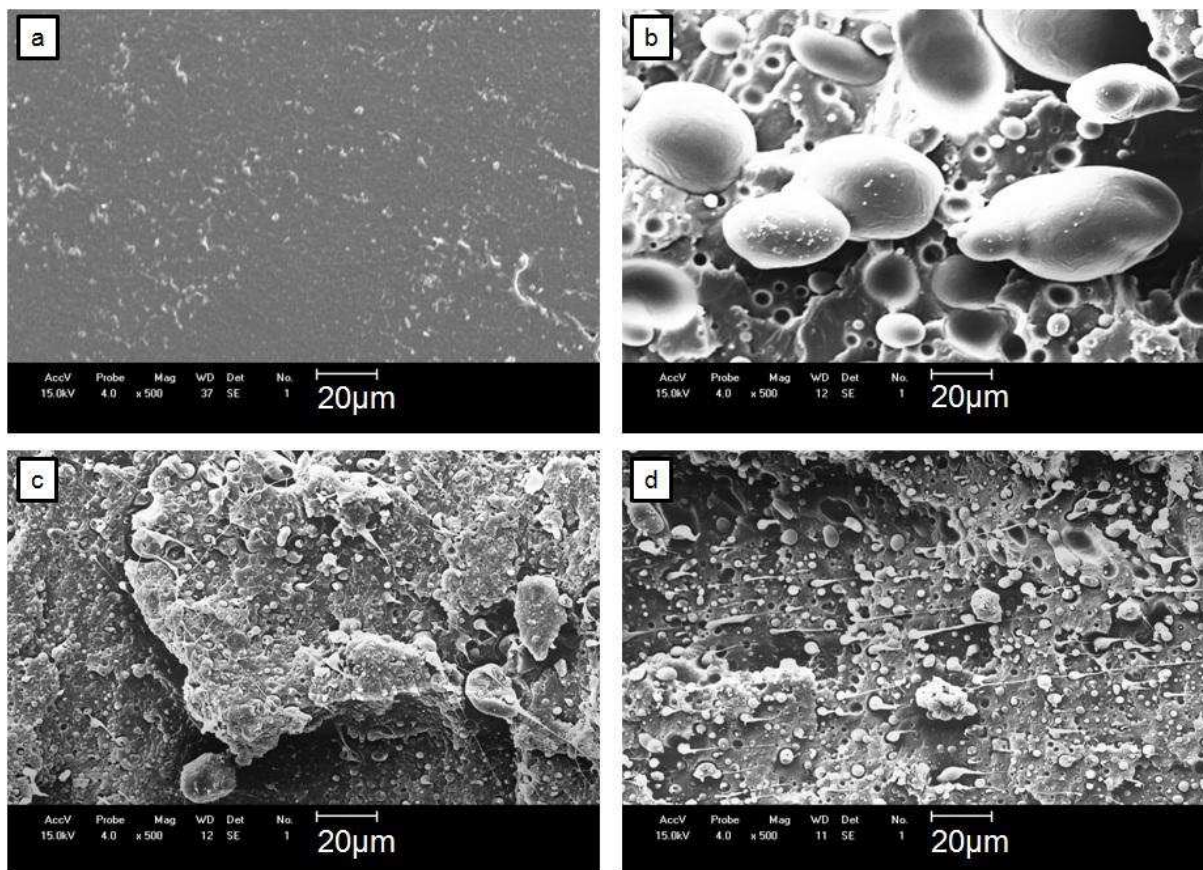


Figura 17. Fotomicrografias das superfícies de fratura do PLA (a) e das blendas PLA/PE (b), PLA/PE/E-GMA (c) e PLA/PE/EMA-GMA (d).

Com o objetivo de examinar a morfologia das blendas sem que houvesse deformação plástica de suas fases, alguns corpos de prova foram rompidos sob condições criogênicas. A Figura 18 apresenta as fotomicrografias das superfícies de fratura, dos corpos de prova rompidos sob criogenia, das blendas PLA/PE, PLA/PE/E-GMA e PLA/PE/EMA-GMA. A partir das fotomicrografias observa-se, mais uma vez, a baixa afinidade entre o PE e o PLA, na blenda PLA/PE, como discutido anteriormente. O uso dos compatibilizantes com afinidade com o PE e que apresentam grupos reativos capazes de reagir com os grupos funcionais terminais do PLA, promoveram uma notável diferença na morfologia das blendas compatibilizadas, as quais apresentaram redução do tamanho dos domínios da fase dispersa, como pode ser observado na Figura 18c e d.

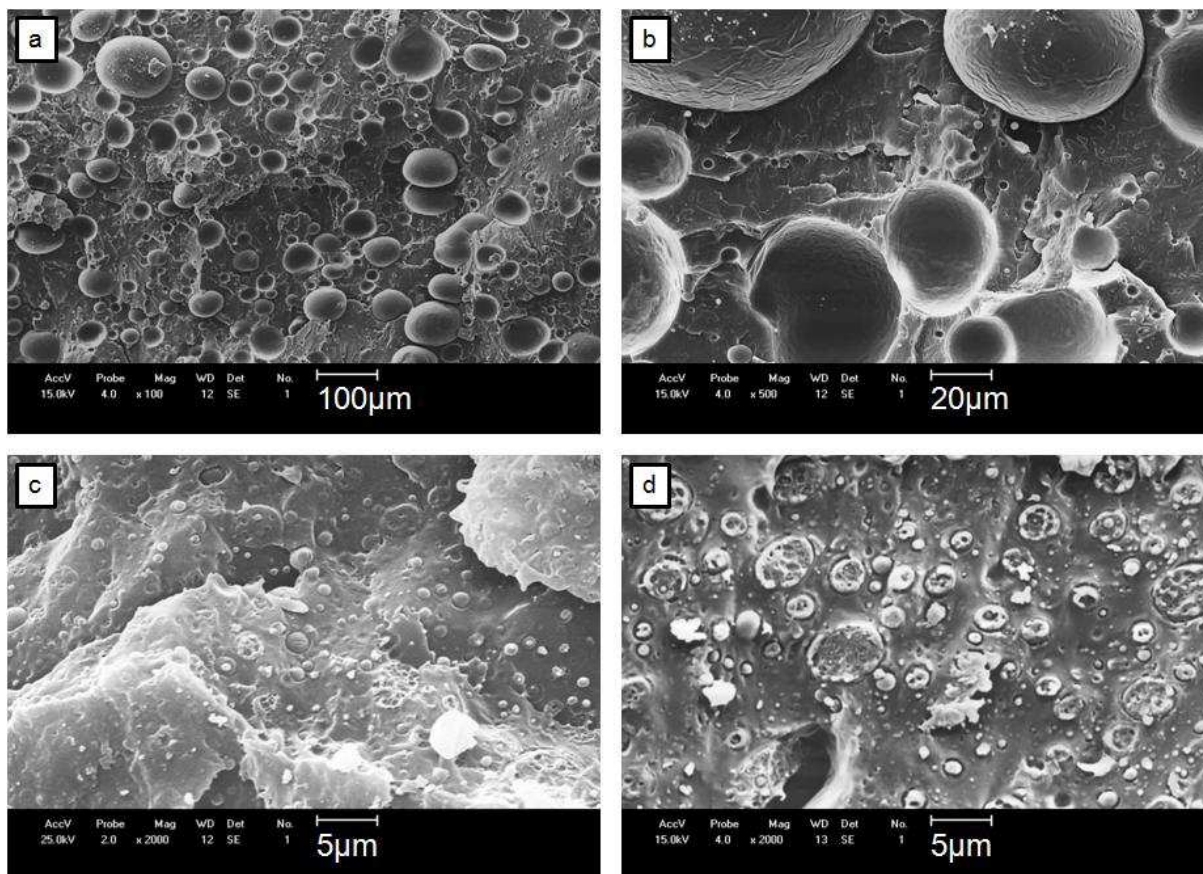


Figura 18. Fotomicrografias das superfícies de fratura, sob condições criogênicas, das blendas PLA/PE (a) e (b), PLA/PE/E-GMA (c) e PLA/PE/EMA-GMA (d).

A Figura 19 apresenta as fotomicrografias das superfícies de fratura das PLA/PE/E-GMA e PLA/PE/EMA-GMA, em uma maior ampliação. Para ambas as composições é observada uma boa adesão dos domínios da fase dispersa com a matriz. Entretanto, na blenda PLA/PE/E-GMA, o PLA e o PE apresentaram, aparentemente, uma melhor adesão, possuindo regiões onde a fronteira entre a fase dispersa e a matriz é difícil de ser identificada, como indicado pelas setas na Figura 19a. Por sua vez, na blenda PLA/PE/EMA-GMA, a ligação entre o PLA e o PE proporcionou o surgimento de uma interfase, como indicado pelas setas na Figura 19c. Para ambas as blendas pode ser observada a presença de fibrilas ligando a fase dispersa à matriz, como indicam as setas na Figura 19b e d.

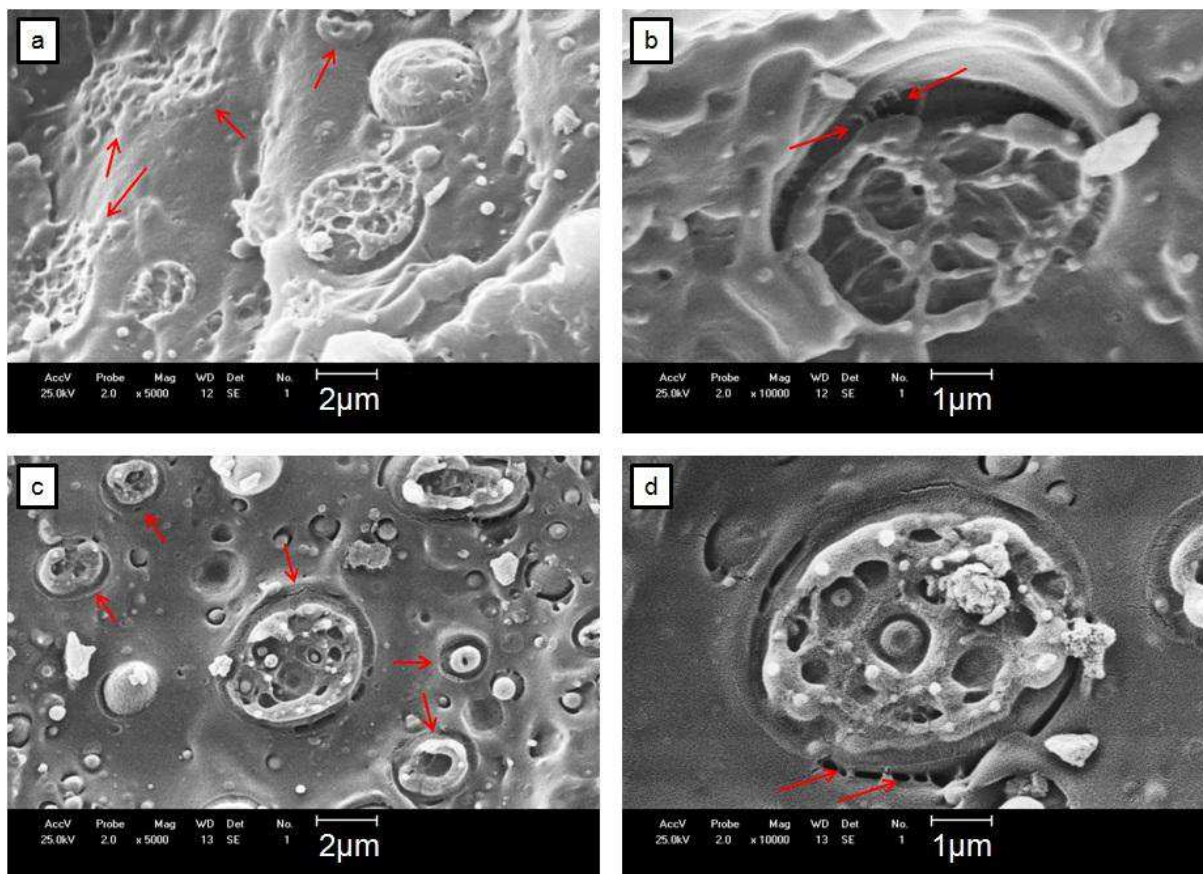


Figura 19. Fotomicrografias das superfícies de fratura, sob condições criogênicas, das blendas PLA/PE/E-GMA (a) e (b) e PLA/PE/EMA-GMA (c) e (d).

Com base nas discussões anteriores, pode-se inferir que a blenda PLA/PE apresenta morfologia característica de uma blenda imiscível (Wang and Hillmyer, 2001). Por outro lado, o uso dos compatibilizantes proporcionou maior interação entre as fases da blenda e reduziu o tamanho das partículas de PE na matriz PLA. Além disso, inclusões são observadas no interior das partículas de PE. Tais inclusões são possivelmente partículas dos compatibilizantes E-GMA e EMA-GMA as quais não reagiram na interface e migraram para a fase com maior afinidade, no caso o PE, devido a alta concentração de etileno presente nos compatibilizantes (~92% para o E-GMA e ~68% para o EMA-GMA).

A Figura 20 apresenta as fotomicrografias obtidas por MET para as blendas PLA/PE/E-GMA (Figura 20a e b) e PLA/PE/EMA-GMA (Figura 20c e d), onde pode-se observar os domínios de PE, fase escura, dispersos na matriz PLA, fase clara. A Tabela 8 fornece o diâmetro ponderal médio ( $d_w$ ) e a polidispersidade ( $d_w/d_n$ ) das blendas PLA/PE/E-GMA e PLA/PE/EMA-GMA. Ambas as blendas exibiram  $d_w$

aproximados, sendo, 0,76 para a blenda compatibilizada com E-GMA e 0,72 para a blenda compatibilizada com EMA-GMA. De acordo com Bucknall & Paul (2009), existe um tamanho de partícula ótimo no qual a blenda alcança uma tenacidade máxima. Recentemente, Liu et al. (2011) estudando blendas PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn reportaram um  $d_w$  de 0,7-0,9  $\mu\text{m}$  e  $d_w/d_n$  de 1,6-2,4 para obtenção da máxima tenacificação nesse sistema. Ainda, Gramlich et al. (2010) estudando blendas PLA/(óleo de soja conjugado) reportaram um  $d_w$  de 0,5-0,9  $\mu\text{m}$  e  $d_w/d_n$  de  $\sim 2$  para máxima tenacificação do sistema estudado. Observa-se desta forma, que os valores obtidos neste trabalho para  $d_w$  estão dentro da margem especificada na literatura para obtenção de uma máxima tenacificação do PLA. A polidispersidade, entretanto, apresentou valores elevados, 3,4 para a blenda compatibilizada com E-GMA e 4,8 para a blenda compatibilizada com EMA-GMA. Este elevado valor indica que as partículas da fase dispersa apresentam ampla variação de tamanho, o que pode interferir negativamente nas propriedades das blendas. Entretanto, é importante observar que no presente trabalho não foi feita nenhuma investigação da correlação entre a variação de  $d_w$  e seu efeito na tenacidade das blendas. Desta forma a afirmação de que os valores de  $d_w$  encontrados neste trabalho coincidem com os valores encontrados na literatura para máxima tenacificação de determinados sistemas, tem a finalidade simplesmente comparativa e não significa que este seja o valor para máxima tenacificação de blendas PLA/PE. Estudos adicionais necessitam ser conduzidos para que se possa chegar a uma conclusão definitiva.

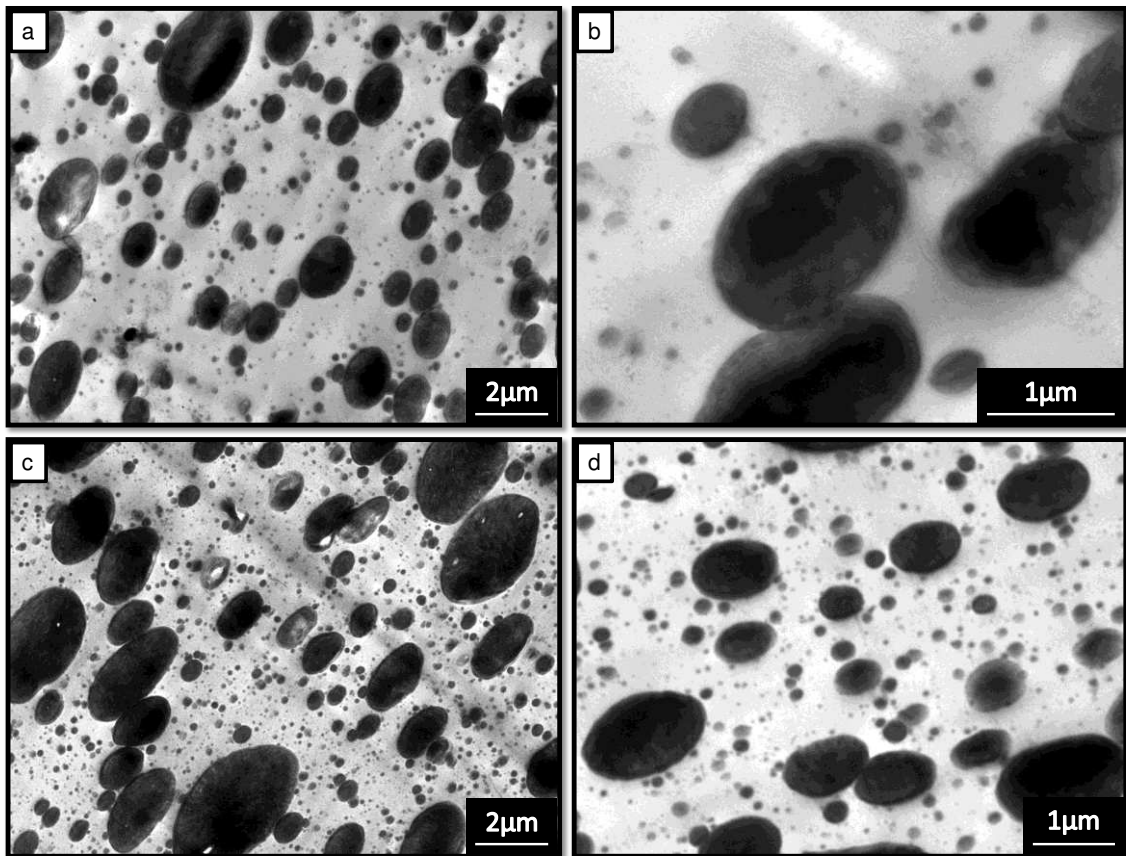


Figura 20. Fotomicrografias obtidas por MET para as blendas PLA/PE/E-GMA (a) e (b) e PLA/PE/EMA-GMA (c) e (d).

Tabela 8. Diâmetro ponderal médio e polidispersidade das blendas PLA/PE/E-GMA e PLA/PE/EMA-GMA

Composições	$d_w$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_w/d_n$
PLA/PE/E-GMA	0,76	3,4
PLA/PE/EMA-GMA	0,72	4,8



#### 4.4. CONCLUSÕES

Bioblendas de PLA/PE foram compatibilizadas com êxito pelos copolímeros E-GMA e EMA-GMA. A eficiência da compatibilização foi comprovada através de medidas do índice de fluidez, reometria de torque, análises morfológicas e propriedades mecânicas.

O ensaios de MFI indicou que houve a formação de copolímeros na interface dos componentes da blenda como consequência da ocorrência de reações entre os anéis epóxi presentes no GMA e os grupos funcionais carboxilas e hidroxilas do PLA.

Por reometria de torque observou-se que com a adição dos compatibilizantes foi obtida uma maior estabilidade do PLA sob processamento.

Por DSC evidenciou-se que a presença dos compatibilizantes proporcionou leve redução da temperatura de cristalização a frio enquanto que o grau de cristalinidade aumentou discretamente. A temperatura de transição vítrea e de fusão das blendas permaneceram praticamente inalteradas.

A adição de PE e dos compatibilizantes não interferiu negativamente no HDT do PLA, permanecendo esta propriedade praticamente inalterada.

A compatibilização da blenda proporcionou redução dos domínios da fase PE e maior adesão entre o PLA e o PE, resultando em aumento das propriedades mecânicas de alongamento até a ruptura e resistência ao impacto, sendo o maior alongamento até a ruptura obtido para a blenda PLA/PE/E-GMA e a maior resistência ao impacto para a blenda PLA/PE/EMA-GMA.

As fotomicrografias obtidas por MEV exibiram a presença de fibrilas na interface dos componentes da blenda as quais foram atribuídas aos copolímeros formados devido as reações entre os grupos GMA e os grupos funcionais do PLA.

Por MET observou-se que as blendas compatibilizadas apresentaram valores aproximados de tamanho dos domínios da fase dispersa, entretanto, com elevada polidispersidade.

## **5. SÍNTESE DE POLIETILENOS ENXERTADOS COM GRUPOS GMA E MA E ESTUDO DO USO DO PE-G-GMA EM BLENDS COM O PLA**

### **5.1. INTRODUÇÃO**

Polímeros reativos contendo grupos anidrido maleico e metacrilato de glicidila são amplamente utilizados como modificadores interfaciais para blends imiscíveis. Grupos reativos podem ser incorporados em um polímero através da polimerização ou copolimerização de monômeros contendo esses grupos, ou através da modificação química de polímeros já produzidos. A enxertia de grupos reativos iniciadas por radicais livres é um importante processo pós-polimerização usado para funcionalizar polímeros e expandir suas aplicações. O processo de enxertia através de extrusão reativa é um método interessante para produção industrial por ser rápido e não utilizar solvente. Entretanto, embora a enxertia iniciada por radicais livres em extrusora venha sendo foco de pesquisas desde 1970-80 (Gallucci & Going, 1982; Passaglia et al., 2014), aumentar a eficiência do processo para se obter maior grau de enxertia é ainda um desafio.

A limitação do grau de enxertia é proveniente do mecanismo envolvido na funcionalização do polímero no estado fundido. A enxertia inicia-se pela decomposição homolítica do iniciador (peróxido) gerando radicais primários os quais atacam as cadeias do polímero, abstraindo hidrogênios, e formando macrorradicais. Comparado aos radicais primários, os macrorradicais tem acessibilidade reduzida as moléculas dos monômeros devido a sua elevada massa molar. Por outro lado, os macrorradicais pode sofrer reações secundárias como formação de ligações cruzadas e cisão de cadeia. Por exemplo, durante o processo de enxertia, os macrorradicais do polietileno são suscetíveis a formarem ligações cruzadas enquanto que os macrorradicais do polipropileno tendem a sofrer degradação causada por cisão de cadeia (Moad, 1999; Chandranupap & Bhattacharya, 2000; Pesneau et al., 2004). Além disso, a alta viscosidade do polímero no estado fundido leva a uma mistura insuficiente dos reagentes, especialmente com o tempo de residência limitado no processo de extrusão.

A enxertia de grupos metacrilato de glicidila (GMA) e anidrido maleico (MA) em poliolefinas tem sido amplamente investigada na literatura, porém o grau de

enxertia conseguido é limitado. Além das dificuldades citadas anteriormente, o GMA e o MA possuem baixa reatividade devido a baixa densidade de elétrons em suas duplas ligações. O impedimento estérico também desfavorece a reatividade desses monômeros (Cartier & Hu, 1998b; Cartier & Hu, 1998c). O uso do estireno (St) como comonômero foi introduzido para aumentar o grau de enxertia e reduzir a ocorrência de reações secundárias (Hu et al., 1993; Sun et al., 1995a; Hu & Cartier, 1999). O estireno forma um complexo de transferência de carga (CTC) com o anidrido maleico, aumentando a densidade de elétrons nas vizinhanças de sua dupla ligação, aumentando a reatividade da molécula de MA. Por outro lado, o estireno pode reagir mais rapidamente com as moléculas dos macrorradicais que o GMA e o MA, desta forma o estireno estabiliza os macrorradicais prevenindo a formação de ligações cruzadas e a cisão de cadeia. As moléculas de GMA e MA irão então ligar-se as moléculas de estireno que reagiram previamente com os macrorradicais. A concentração inicial de estireno geralmente utilizada é igual a concentração inicial do monômero a ser enxertado, ou seja, 1:1 (mol/mol) (Li et al., 2001; Torres et al., 2001; Wei et al., 2003).

Outro fator limitante nas reações de enxertia iniciadas por radicais livres é a baixa eficiência do iniciador. Quando decomposto termicamente o iniciador produzirá dois radicais livres primários os quais permanecerão no meio de reação por um curto período de tempo (Odian, 2004). Os radicais primários poderão iniciar os monômeros, iniciar os macrorradicais ou sofrer recombinação, sendo consumidos uns pelos outros. O último processo é denominado "*cage effect*" e é responsável pela redução da eficiência do iniciador. Sabe-se que o *cage effect* aumenta com o aumento da viscosidade do meio (Russell et al., 1988). Desta forma, acredita-se que no processo de enxertia no estado fundido o *cage effect* é mais pronunciado que no processo de enxertia em solução, resultando em uma menor eficiência do iniciador. O *cage effect* é comumente observado quando ocorre decomposição térmica e dissociação homolítica do iniciador. Entretanto, a iniciação por redox (peróxido/agente redutor) é uma exceção ao *cage effect* pelo fato de que na presença de um agente redutor uma molécula do iniciador se decompõe para originar apenas um radical primário (Odian, 2004). Na literatura, a iniciação por redox é utilizada para enxertia ou polimerização iniciadas por radicais livres em

solução, entretanto, está técnica de iniciação não tem sido utilizada para enxertia no estado fundido.

Nesta etapa do trabalho, será estudada a enxertia de grupos funcionais GMA e MA no polietileno utilizando-se o método convencional de iniciação de reações de enxertia, ou seja, iniciação por decomposição térmica de um peróxido, e um novo método de iniciação através de reações de redox para enxertia no estado fundido. O processo de enxertia será realizado por extrusão reativa em extrusora de rosca dupla corrotacional. O peróxido de dicumila (DCP) será utilizado como iniciador de radicais livres e o 2-etil-hexanoato de estanho (II) -  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$  será utilizado como agente redutor. O  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  foi escolhido como agente redutor por possuir boa solubilidade com o polietileno no estado fundido. O polietileno enxertado com grupos GMA (PE-g-GMA) será utilizado para produção de blendas com o poli(ácido láctico) para avaliar o efeito da presença de grupos reativos nas propriedades da blenda. O objetivo desta etapa do trabalho é introduzir grupos GMA e MA no polietileno utilizando para isso o método de iniciação através de reações de redox por meio de extrusão reativa, e avaliar a influência da presença de grupos GMA nas propriedades de blendas entre os polietilenos modificados e o poli(ácido láctico), ou seja, blendas PLA/PE-g-GMA.

## 5.2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.2.1 Materiais

Poli(ácido láctico) – PLA, Ingeo<sup>®</sup> 3052D, NatureWorks LLC/Cargill. IF = 14 g/10 min. (190°C/2,16 kg), RI = 16 J/m, Tg = 55-60°C e Tm = 145-160°C.

Polietileno linear de baixa densidade (PEBDL), *l'm green*<sup>®</sup> SLH218, Braskem. IF = 2,3 g/10 min. (190°C/2,16 kg).

Copolímero de etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA), Lotader<sup>®</sup> AX 8840, Arkema. Contendo 8% de metacrilato glicidila. Polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA), Polybond<sup>®</sup> 3009, Chemtura. Contendo 1% de anidrido maleico. Esses dois polímeros comerciais foram utilizados como padrões para construção da curva de calibração.

Metacrilato de glicidila (GMA, 97% de pureza) e anidrido maleico (MA, 95% de pureza) foram os monômeros utilizados para funcionalizar o polietileno. Estireno (St, 99% de pureza) foi utilizado como comonômero. Peróxido de dicumila (DCP, 98% de pureza) foi utilizado como iniciador de radicais livres e 2-etil-hexanoato de estanho (II) (Sn(Oct)<sub>2</sub>, 95% de pureza) foi utilizado como agente de redução. Todas essas substâncias foram compradas a Sigma-Aldrich e foram usadas como recebidas.

### 5.2.2 Métodos

#### ***Enxertia dos grupos funcionais em extrusora***

A funcionalização do polietileno foi realizada em extrusora dupla rosca corrotacional, Leistritz ZSE-18HP, com diâmetro de rosca de 18 mm e razão L/D de 40. A velocidade da rosca foi mantida a 100 rpm para todas as composições. O método de alimentação e a temperatura da extrusora foram variados dependendo do monômero a ser enxertado. Para a produção do PE-g-GMA, todos os reagentes (GMA, St, DCP e Sn(Oct)<sub>2</sub> se usado) foram misturados e injetados na extrusora por meio de uma bomba seringa conectada a terceira zona de aquecimento enquanto o PE foi alimentado por um alimentador volumétrico através da zona de alimentação da extrusora. O perfil de temperatura utilizado foi, 155 - 135 - 130 - 150 - 175 - 180 - 180 - 180°C, da primeira zona de aquecimento próxima ao funil de alimentação até a

matriz. A temperatura foi reduzida na zona de alimentação dos reagentes para evitar uma polimerização antecipada dos monômeros antes de serem alimentados na extrusora. Por outro lado, para a produção do PE-g-MA, os reagentes (MA, St, DCP e Sn(Oct)<sub>2</sub> se usado) foram previamente misturados aos péletes do PE em um béquer e então a mistura foi alimentada na extrusora através do funil de alimentação. Esse método foi adotado devido o MA encontrar-se no estado sólido (forma de pó), não sendo possível dissolvê-lo completamente de forma a possibilitar a alimentação através da bomba seringa. Neste caso a temperatura em todas as zonas foi mantida à 180°C. Os monômeros que não reagiram e outros voláteis foram removidos da extrusora através de um sistema de exaustão localizado na sexta zona de aquecimento. O material extrudado foi resfriado em um banho de água e posteriormente peletizado.

### ***Purificação dos polímeros funcionalizados***

Antes de ser caracterizado o polietileno modificado foi purificado para remoção de monômeros residuais e outros possíveis produtos secundários (homopolímeros de St e GMA e copolímeros de St com o GMA ou o MA). Para isto, o polietileno enxertado (PE-g-GMA e PE-g-MA) (1,5 g) foi dissolvidos em 30 ml de xileno a 120°C sob agitação e refluxo durante uma hora e então foi precipitado em acetona (100 ml) a temperatura ambiente. O precipitado foi então filtrado e lavado três vezes com acetona e então deixado para secar a 80°C por 24 h (Wei et al., 2003).

### ***Reometria de torque***

Mudanças no valor do torque durante as reações de enxertia foram monitoradas em um reômetro de torque Haake Rheomix 600p operando a 180°C com velocidade do rotor de 50 rpm durante o tempo de 15 min.

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

Amostras dos polímeros enxertados foram purificadas e analisadas por FTIR. As análises de FTIR foram realizadas em um Thermo Nicolet Nexus 670. As amostras foram escaneadas entre 500 e 4000 cm<sup>-1</sup> com resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e 32 scans. Antes de serem analisadas no FTIR as amostras foram prensadas na forma

de filmes, utilizando-se uma prensa hidráulica, a uma temperatura de 190°C sob pressão de 2500 psi.

### **Medidas de viscosidade**

A viscosidade dos polímeros modificados foi medida em um reômetro oscilatório, HR-2 Discovery Hybrid Rheometer (TA Instruments). Utilizou-se geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro. A varredura de frequência foi realizada entre 0,05 e 100 rad/s dentro da região de viscoelasticidade linear (calculada pela varredura de amplitude). Alterações na viscosidade com a taxa de cisalhamento foram analisadas com a taxa de cisalhamento variando entre 0,01 e 10 1/s. Para todos os testes a distância entre as geometrias foi mantida a 1 mm e a temperatura a 200°C.

### **Produção das blendas por extrusão**

Blendas PLA/PE e PLA/PE-g-GMA foram produzidas na mesma extrusora utilizada para a produção do PE-g-GMA. A temperatura de processamento foi mantida a 200°C em todas as zonas e a velocidade de rotação das roscas foi de 50 rpm. Para todas as blendas a concentração de PLA foi mantida em 80%. A Tabela 9 fornece a composição das blendas produzidas nessa etapa do trabalho. Antes de ser processado o PLA foi seco a 80°C por 12 h em estufa convencional.

Tabela 9. Composições das blendas PLA/PE-g-GMA variando-se a concentração de GMA

Composições	PLA (%)	PE (%)	Concentração de GMA enxertado no PE (%)
PLA	100	-	-
PLA/PE	80	20	-
PLA/PE-g-GMA (1,7%)	80	20	1,7%
PLA/PE-g-GMA (3,1%)	80	20	3,1%
PLA/PE-g-GMA (4,7%)	80	20	4,7%

### ***Moldagem das blendas por injeção***

As blendas produzidas por extrusão foram moldadas por injeção na forma de corpos de prova de tração e impacto, segundo as normas ASTM D638 (Tipo I) e D256, respectivamente. Para moldagem dos corpos de prova foi utilizada uma injetora Sumitomo SE50D, operando a 190°C, com molde a temperatura de 30°C. Antes de ser moldado todo o material foi seco a 80°C por 24 h em estufa convencional.

### ***Ensaio mecânicos***

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em um equipamento Instron 4466 operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min, de acordo com a norma ASTM D638, em temperatura ambiente. Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados em corpos de prova entalhados, utilizando-se um equipamento BPI Basic Pendulum Impact tester (Dynisco) com pêndulo de 2,75 J, de acordo com a norma ASTM D256, em temperatura ambiente. Os resultados finais dos ensaios mecânicos foram obtidos a partir de uma média de 5 corpos de prova ensaiados.

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

Fotomicrografias da superfície de fratura de corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto a temperatura ambiente foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, Shimadzu SSX-550 Superscan, operando a uma voltagem de 15 kV, sob alto vácuo. Para que as fotomicrografias fossem obtidas, as superfícies de fratura das amostras foram recobertas com ouro.



## 5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.3.1 Reometria de torque

A Figura 21 e a Figura 22 apresentam as curvas do torque em função do tempo durante a reação de enxertia do GMA e do MA no PE, respectivamente. A massa total de cada formulação utilizada foi a mesma, ou seja, 45 g, para que o valor do torque pudesse ser comparado. O acentuado aumento no torque no início do teste é atribuído a fusão do polietileno.

A Figura 21 exibe a variação do torque com a adição de St e de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  durante a reação de enxertia do GMA no PE. O torque do PE puro também foi analisado para fins comparativos, e observou-se que seu torque atingiu, gradualmente, um valor constante após a fusão. Para todas as demais composições o torque passou a aumentar após a fusão (a aproximadamente 1,5 min.) e formou um pico a aproximadamente 3-4 min. de reação. A composição PE/GMA/DCP exibiu apenas um pequeno pico após ~3 min. de reação e então voltou a apresentar um torque similar ao do PE puro, indicando que a enxertia ocorreu de forma limitada. Quando o estireno foi adicionado a composição, o torque apresentou um significativo aumento, sugerindo um aumento na eficiência da reação de enxertia. De acordo com a literatura o uso do St como comonômero pode elevar o grau de enxertia em até ~4 vezes (Torres et al., 2001). Além disso, com a adição de St e de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  a formulação, o torque atingiu sua altura máxima, indicando que a maior extensão de enxertia foi obtida quando o método de iniciação por redox foi utilizado.

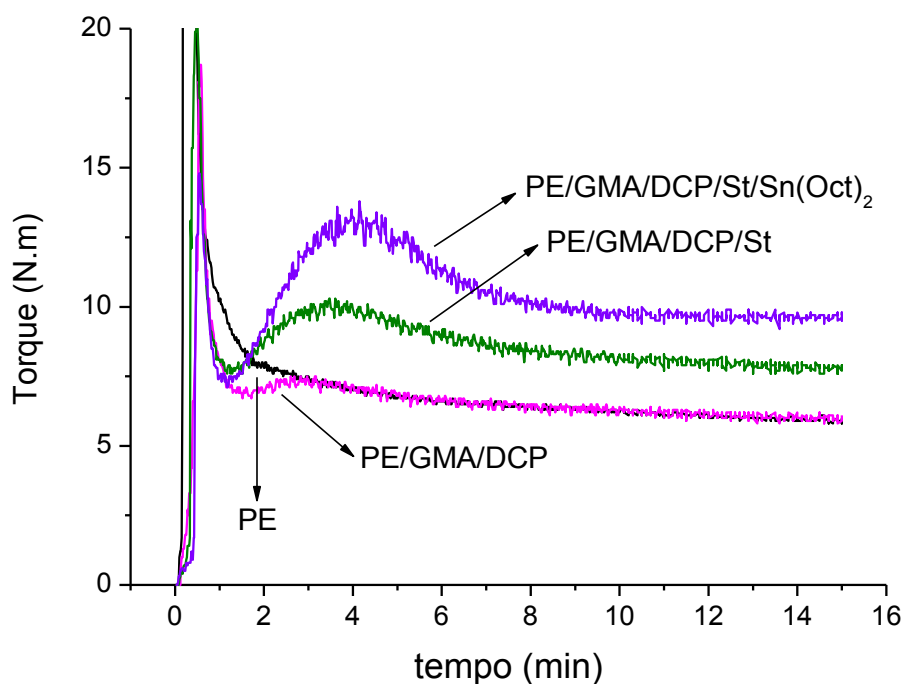


Figura 21. Evolução do torque em função do tempo durante a reação de enxertia do GMA no PE.

\*A concentração inicial de GMA foi de 5%. A concentração inicial de DCP e  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  foi de 0,5 pcr.

Quando utilizado, o estireno foi adicionado na mesma concentração do GMA (mol/mol).

A Figura 22 exibe a variação do torque com a adição de St e de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  durante a reação de enxertia do MA no PE. Com exceção do PE puro, todas as composições exibiram um significativo aumento no valor do torque após a fusão do PE, atingindo um valor máximo, e então decrescendo gradualmente com o tempo de reação. Um comportamento similar para as curvas de torque também foi observado por outros autores estudando a enxertia do MA no PE (Clark et al., 2012). Todavia, a adição do St e do  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  não causou mudanças significativas no torque.

A partir das curvas de torque obtidas durante a reação de enxertia do GMA e do MA no PE, observa-se que, de forma geral, o valor do torque obtido durante a enxertia do MA foi maior do que o obtido durante a enxertia do GMA, o que se deve provavelmente ao MA encontrar-se em estado sólido, enquanto que o GMA encontra-se em estado líquido a temperatura ambiente. Desta forma, o GMA contribui para a redução da viscosidade do PE no estado fundido durante a enxertia. Por fim, observou-se que o  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  não interferiu no mecanismo de reação, ou seja, a reação de enxertia iniciada por redox aparentemente segue a mesma tendência da reação de enxertia iniciada pela decomposição térmica do DCP.

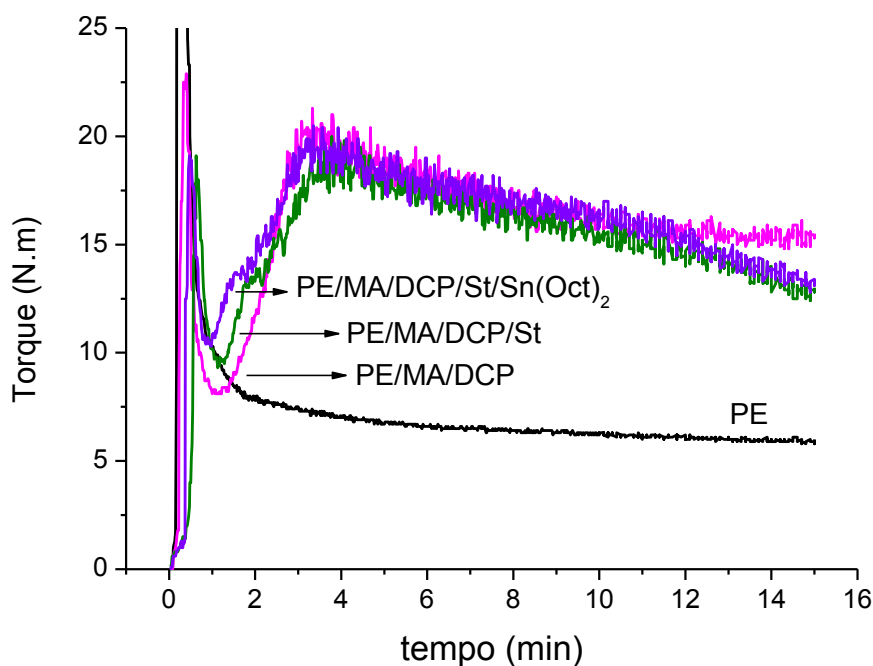


Figura 22. Evolução do torque em função do tempo durante a reação de enxertia do MA no PE.

\*A concentração inicial de MA foi de 2%. A concentração inicial de DCP e  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  foi de 0,5 pcr.

Quando utilizado, o estireno foi adicionado na mesma concentração do MA (mol/mol).

### 5.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 23 apresenta os espectros de absorção de FTIR para o PE e para o PE-g-GMA. O pico a  $1730\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído aos grupos carbonila do GMA e os três picos de baixa intensidade a  $990$ ,  $908$  and  $850\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos as vibrações referentes as deformações simétricas e assimétricas dos anéis epóxi presentes no GMA. Um pico a  $702\text{ cm}^{-1}$  também foi observado o qual é característico do estireno e corresponde a vibração do núcleo aromático (Torres et al., 2001). A presença desses picos confirma a ocorrência da enxertia. Observar-se também que na iniciação por reações de redox, utilizando o  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  como agente de redução, a intensidade dos picos característicos do GMA foi significativamente aumentada, o que significa que o grau de enxertia do GMA aumentou. O pico a  $702\text{ cm}^{-1}$  indica que o estireno utilizado como comonômero também foi enxertado no PE formando um copolímero com o GMA (PE-g-(St-co-GMA)). Quando a reação de enxertia foi iniciada por redox, o pico referente ao estireno também teve sua intensidade aumentada, indicando que uma maior quantidade de estireno foi enxertada no PE.

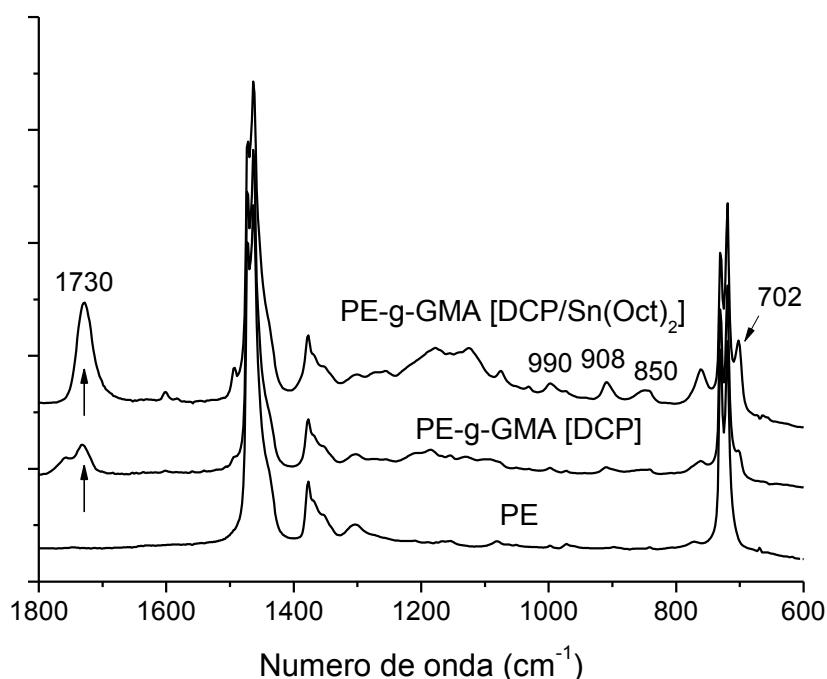


Figura 23. Espectros de FTIR para o PE puro e para o PE-g-GMA produzido através de reações de enxertia iniciadas por decomposição térmica do DCP e por redox, DCP/Sn(Oct)<sub>2</sub>.

\*A concentração inicial de GMA utilizada foi de 10%. As concentrações de DCP e de Sn(Oct)<sub>2</sub> foram 0,5 pcr, e a concentração de St foi igual a concentração de GMA (mol/mol).

A Figura 24 apresenta os espectros de absorção de FTIR para o PE e para o PE-g-MA. Os picos a 1780 e 1850 cm<sup>-1</sup> são atribuídos ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos carbonila do anidrido maleico (Sclavans et al., 2000; Li et al., 2001; Clark et al., 2001). Os espectros mostram que, como no caso do GMA, o grau de enxertia do anidrido maleico foi significativamente aumentado quando a reação de enxertia foi iniciada por reações de redox. Um pico a 702 cm<sup>-1</sup> também foi observado, o qual é atribuído a enxertia do estireno, formando um copolímero com o anidrido maleico (PE-g-(St-co-MA)).

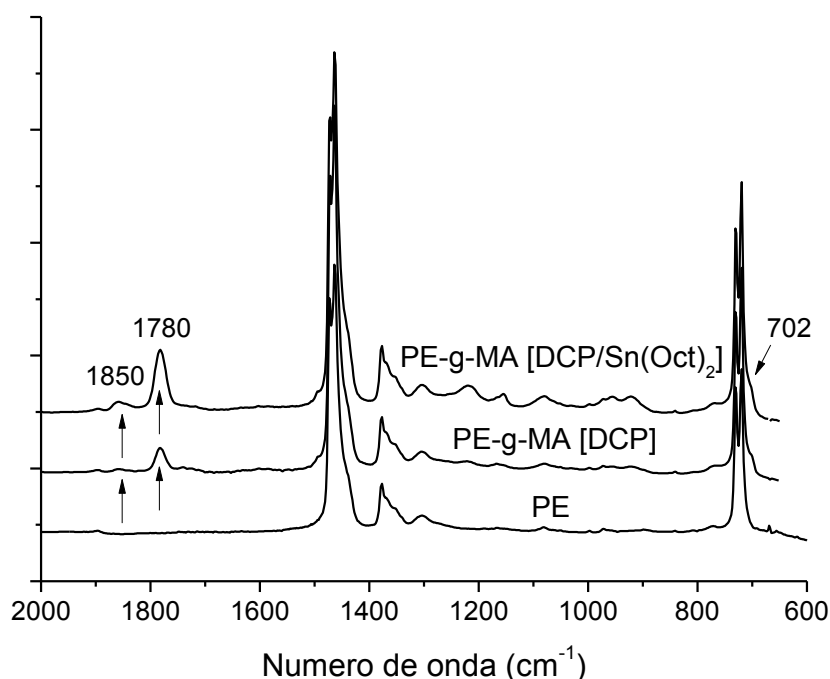


Figura 24. Espectros de FTIR para o PE puro e para o PE-g-MA produzido através de reações de enxertia iniciadas por decomposição térmica do DCP e por redox, DCP/Sn(Oct)<sub>2</sub>.

\*A concentração inicial de MA utilizada foi de 2%. As concentrações de DCP e de Sn(Oct)<sub>2</sub> foram 0,5 pcr, e a concentração de St foi igual a concentração de MA (mol/mol).

### 5.3.3 Análise quantitativa do grau de enxertia do GMA e do MA no PE

O grau de enxertia (*Gd*) do GMA e do MA no PE foi determinado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Uma curva de calibração foi criada utilizando-se amostras com grau de enxertia conhecido. O método de determinação do grau de enxertia através de curvas de calibração vem sendo utilizado por vários autores (Cartier & Hu, 1998b; Clark et al., 2001; Pesneau et al., 2004; Li & Xie, 2012). Esse método consiste na construção de uma curva de calibração baseada numa concentração conhecida de determinado monômero em função da razão da área de dois picos característicos de FTIR, um relacionado ao monômero e outro relacionado ao polímero, neste caso, o polietileno. O método de determinação do grau de enxertia por FTIR foi empregado ao invés do método de titulação e de ressonância magnética nuclear (RMN) pelo fato do PE possuir baixa solubilidade a temperatura ambiente, o que dificulta a execução desses métodos. Para a construção da curva de calibração, duas poliolefinas funcionalizadas

comerciais foram utilizadas, uma contendo 8% de GMA (Lotader AX 8840) e outra contendo 1% de MA (Polybond 3009). As poliolefinas funcionalizadas foram diluídas no PE utilizando-se um reômetro de torque para produzir amostras com diferentes concentrações de GMA e MA. Estas amostras foram então prensadas na forma de filmes para serem analisadas no FTIR. As curvas de calibração foram construídas com base nos espectros de FTIR das amostras. A Figura 25 apresenta as curvas de calibração para a determinação quantitativa do grau de enxertia do GMA e do MA no PE.

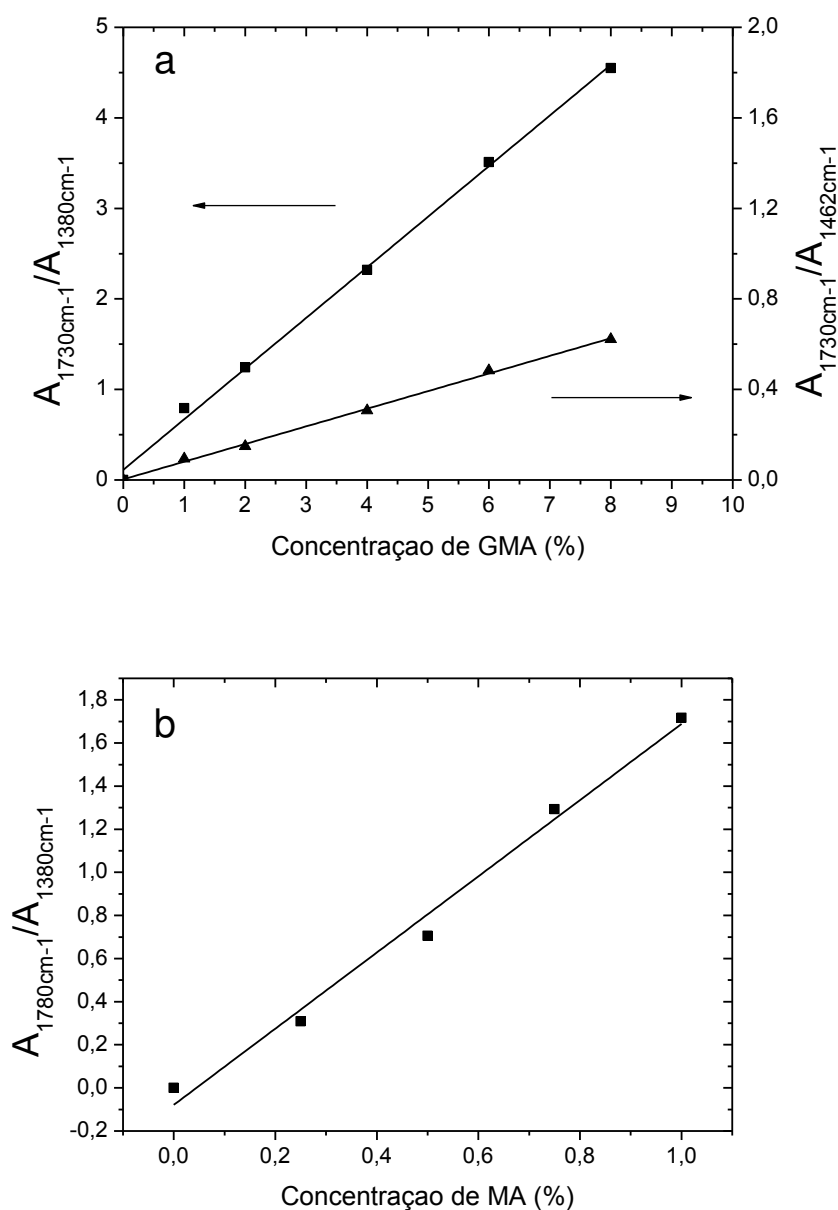


Figura 25. Curvas de calibração para o cálculo do grau de enxertia do GMA (a) e do MA (b) no PE por meio de FTIR.

Para determinar o grau de enxertia do GMA no PE, a razão entre a área dos picos  $A_{1730}/A_{1462}$  e  $A_{1730}/A_{1380}$ , foi utilizadas, onde  $A_{1730}$  é a área do pico a  $1730\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao grupo carbonila do GMA e  $A_{1462}$  e  $A_{1380}$  são as áreas dos picos a  $1462$  and  $1380\text{ cm}^{-1}$  correspondentes aos grupos metila do PE (Torres et al., 2001; Wei et al., 2003). Para determinar o grau de enxertia do MA no PE, a razão entre a área dos picos  $A_{1780}/A_{1380}$  foi utilizada, onde  $A_{1780}$  é a área do pico a  $1780\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao grupo carbonila do MA (John et al., 1997). Para determinação do grau de enxertia das composições realizadas nesse trabalho, as análises de FTIR foram repetidas de 3 a 5 vezes para cada amostra, sendo o resultado final obtido a partir da média das repetições. As equações 4 e 5 para determinação do grau de enxertia do GMA e do MA, respectivamente, foram obtidas a partir das curvas de calibração.

$$\text{Para o GMA: } Gd = \frac{\frac{A_{1730} - 0,003}{A_{1462}}}{0,078} \quad \text{ou} \quad Gd = \frac{\frac{A_{1730} + 0,192}{A_{1380}}}{1,784} \quad (4)$$

$$\text{Para o MA: } Gd = \frac{\frac{A_{1780} + 0,139}{A_{1380}}}{1,807} \quad (5)$$

A Tabela 10 apresenta os valores do grau de enxertia do GMA e do MA no PE obtidos por meio de reações iniciadas pela decomposição térmica do DCP e por reações de redox. Observa-se que tanto para a enxertia do GMA como para a enxertia do MA a iniciação por meio de reações de redox promoveu um aumento significativo do grau de enxertia ( $Gd$ ). Para o GMA, observa-se que o grau de enxertia aumentou com o aumento da concentração inicial de GMA, independente do tipo de iniciação. No entanto, a iniciação por redox levou a um aumento de cerca de 1,7-2,7 vezes no  $Gd$  comparado a iniciação pela decomposição térmica do DCP. Além disso, a eficiência da enxertia ( $G_{ef}$ ) também foi significativamente aumentada quando a iniciação por redox foi utilizada. A eficiência da reação de enxertia foi tomada como sendo a concentração de monômeros enxertados pela concentração

inicial do monômero. Para a enxertia do MA, a iniciação por redox também resultou em um expressivo aumento do grau de enxertia ( $G_d$ ), assim como da eficiência ( $G_{ef}$ ). Entretanto, comparado ao GMA, a enxertia do MA resulta em baixos níveis de concentração de MA, ou seja, baixos  $G_d$ , independente do tipo de iniciação utilizada. O aumento da concentração inicial de MA resulta apenas em um aumento limitado do grau de enxertia. Conseqüentemente, a eficiência da reação ( $G_{ef}$ ) diminui com o aumento da concentração inicial de MA, exibindo uma tendência bem diferente da apresentada na reação de enxertia do GMA. Outros autores também observaram redução da eficiência como aumento da concentração inicial de MA (Guldogan et al., 2004; Qiu et al., 2005). Esses resultados sugerem que, mesmo com a assistência do St como comonômero, a adição do MA no PE ainda é bastante dificultada pela deficiência de elétrons na insaturação e pelo impedimento estérico. Tais fatores são mais pronunciados para o MA que para GMA, o que resulta em baixas concentrações de MA enxertado no PE.

Tabela 10. Comparação do efeito da iniciação por de composição térmica do DCP e da iniciação por reação de redox, DCP/Sn(Oct)<sub>2</sub>, no grau de enxertia do GMA e do MA no PE

	Iniciação por decomposição térmica do DCP			Iniciação por reações de redox	
	[M] <sub>i</sub> (%)	$G_d$ (%)	$G_{ef}$ (%)	$G_d$ (%)	$G_{ef}$ (%)
GMA	4,0	1,00 ± 0,09	25,0	1,70 ± 0,06	42,5
	7,0	1,13 ± 0,11	16,0	3,10 ± 0,25	44,3
	10,0	2,15 ± 0,04	21,5	4,70 ± 0,45	47,0
MA	2,0	0,34 ± 0,01	17,0	0,72 ± 0,02	36,0
	3,5	0,50 ± 0,02	14,3	0,75 ± 0,03	21,4
	5,0	0,46 ± 0,03	9,2	0,76 ± 0,03	15,2

\* [M]<sub>i</sub> é a concentração inicial dos monômeros GMA e MA;

\*\*  $G_d$  é o grau de enxertia; e  $G_{ef}$  é a eficiência da reação de enxertia tomada como sendo a concentração de monômeros enxertados pela concentração inicial do monômero.

\*\*\* As concentrações iniciais de peróxido (DCP) e de Sn(Oct)<sub>2</sub> foram mantidas em 0,5 pcr.



Para melhor entender o efeito da proporção DCP/Sn(Oct)<sub>2</sub> na reação de enxertia do GMA e do MA no PE iniciadas por meio de reações de redox, uma série de experimentos foi formulada na qual a razão DCP/Sn(Oct)<sub>2</sub> foi variada, todavia mantendo-se a concentração total em 1 pcr. A Tabela 11 exibe o grau de enxertia (*G<sub>d</sub>*) e a eficiência da reação de enxertia (*G<sub>ef</sub>*) dos experimentos realizados variando-se a razão DCP/Sn(Oct)<sub>2</sub>. De maneira geral, o grau de enxertia e a eficiência da reação para ambos, GMA e MA, aumentaram inicialmente com a adição de Sn(Oct)<sub>2</sub> e atingiram valor máximo quando a razão DCP/Sn(Oct)<sub>2</sub> foi de 1:1 em peso (experimento 3). Com o aumento adicional de Sn(Oct)<sub>2</sub>, *G<sub>d</sub>* and *G<sub>ef</sub>* tenderam a decrescer. Esse decréscimo foi atribuído a redução de radicais primários devido a redução da concentração de DCP na reação. A partir desses resultados concluiu-se que o grau de enxertia mais elevado, tanto para o GMA como para o MA foi obtido quando a razão DCP/Sn(Oct)<sub>2</sub> foi de 1:1 em peso.

É interessante notar que a enxertia do GMA e do MA ocorreu mesmo quando apenas o Sn(Oct)<sub>2</sub> foi utilizado sem a presença do iniciador de radicais livres, o DCP, embora o grau de enxertia tenha sido expressivamente baixo (experimento 5). Uma explicação possível para a ocorrência da enxertia mesmo na ausência do DCP é que a reação tenha sido iniciada por radicais livres originados durante o processamento termomecânico (Gugumus, 2000; Andersson et al., 2004). A degradação termomecânica do polietileno envolve a formação de radicais alquila, através da quebra de ligações covalentes, os quais em seguida reagem com o oxigênio (oxidação) para formar hidroperóxidos os quais podem iniciar a reação de enxertia. Nesse caso, a presença do Sn(Oct)<sub>2</sub> pode também promover uma iniciação mais efetiva através de reações de redox com os hidroperóxidos. Para confirmar esse raciocínio, experimentos foram realizados onde a enxertia do GMA e do MA foi conduzida sem a presença do DCP. O agente redutor, Sn(Oct)<sub>2</sub>, foi utilizado em algumas das composições. Os resultados desses experimentos são exibidos na Tabela 12. Observa-se que a enxertia do GMA e do MA ocorreu mesmo sem a presença do DCP e do Sn(Oct)<sub>2</sub> no meio reativo, embora o grau de enxertia conseguido tenha sido bastante reduzido. Além disso, para assegurar que a funcionalização detectada não foi proveniente da presença de monômeros residuais, as amostras dos polietilenos enxertados foram purificadas duas vezes, pelo método de solubilização-precipitação. Os resultados evidenciaram que as amostras

submetidas a uma e a duas etapas de purificação apresentaram valores bastante aproximados para o grau de enxertia, sugerindo que uma única purificação foi suficiente para a remover os monômeros que não reagiram. Outros estudos também indicaram que uma única purificação foi suficiente para a remoção de monômeros residuais e de homopolímeros (Cartier & Hu, 1998a; Torres et al., 2001; Clark et al., 2001; Pesneau et al., 2004). Observa-se também que a presença do Sn(Oct)<sub>2</sub> contribuiu para o aumento do grau de enxertia. Como mencionado anteriormente, o Sn(Oct)<sub>2</sub> pode ter agido promovendo uma iniciação mais efetiva através de reações de redox com os hidroperóxidos formados durante o processamento.

Tabela 11. Influência da variação da razão DCP/Sn(Oct)<sub>2</sub> na enxertia do GMA e do MA no PE

Experimento	GMA				MA	
	DCP (pcr)	Sn(Oct) <sub>2</sub> (pcr)	<i>Gd</i> (%)	<i>G<sub>ef</sub></i> (%)	<i>Gd</i> (%)	<i>G<sub>ef</sub></i> (%)
1	1	0	2,05 ± 0,17	20,5	0,55 ± 0,05	27,5
2	0,75	0,25	1,81 ± 0,21	18,1	0,63 ± 0,02	31,5
3	0,5	0,5	4,70 ± 0,45	47,0	0,72 ± 0,02	36,0
4	0,25	0,75	1,77 ± 0,12	17,7	0,65 ± 0,01	32,5
5	0	1	0,50 ± 0,06	5,0	0,17 ± 0,01	8,5

\* *Gd* é o grau de enxertia e *G<sub>ef</sub>* é a eficiência da reação de enxertia tomada como sendo a concentração de monômeros enxertados pela concentração inicial do monômero.

\*\* As concentrações iniciais de GMA e MA foram 10 e 2%, respectivamente. Estireno foi adicionado como comonômero em concentrações iguais as concentrações de GMA e MA (mol/mol).

Tabela 12. Grau de enxertia do GMA e do MA no PE obtidos de reações sem o uso do DCP

	[M] <sub>i</sub> (%)		Grau de enxertia (Gd)			
			Sem Sn(Oct) <sub>2</sub>		Com Sn(Oct) <sub>2</sub>	
Purificação	GMA	MA	GMA	MA	GMA	MA
1 vez	10,0	-	0,32 ± 0,05	-	0,50 ± 0,08	-
2 vezes	10,0	-	0,28 ± 0,02	-	0,50 ± 0,06	-
1 vez	-	2,0	-	0,14 ± 0,01	-	0,17 ± 0,00
2 vezes	-	2,0	-	0,12 ± 0,02	-	0,16 ± 0,02

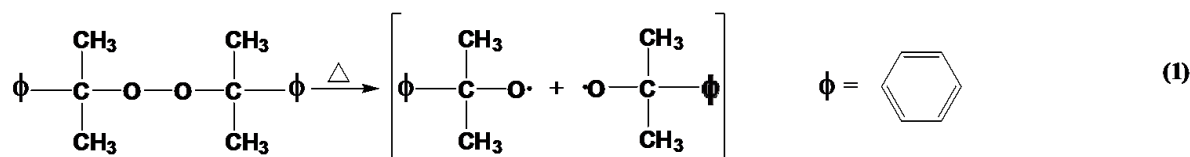
\* [M]<sub>i</sub> é a concentração inicial dos monômeros de GMA e MA; St foi adicionado como comonômero em concentrações iguais as concentrações de GMA e MA (mol/mol).

\*\* As reações de enxertia foram realizadas na presença de 1 pcr de Sn(Oct)<sub>2</sub>.

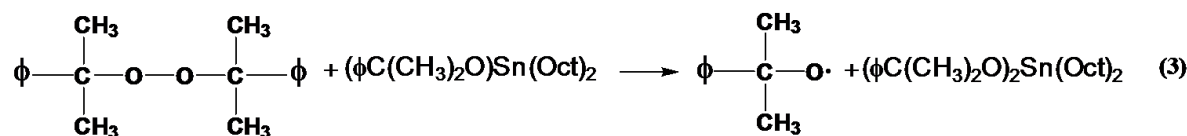
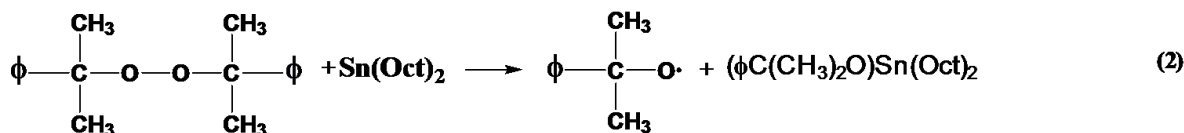
Ao contrário dos sais de ferro (Fe<sup>2+</sup>) e de cobre (Cu<sup>+</sup>) os quais são agentes redutores geralmente utilizados em sistemas de iniciação por redução, o uso do estanho (Sn<sup>2+</sup>) como agente redutor é pouco relatado na literatura. Neste trabalho, o Sn(Oct)<sub>2</sub> foi utilizado como agente redutor por ser miscível com o PE no estado fundido e por não causar mudança de coloração ao sistema. Levando em consideração o pronunciado aumento da eficiência nas reações de enxertia do GMA e do MA no PE pela adição do Sn(Oct)<sub>2</sub> e que o estado de oxidação +4 do estanho é mais estável que o +2, pode-se deduzir que a combinação do DCP com o Sn(Oct)<sub>2</sub> inicia as reações de enxertia por meio reações de redução-oxidação (redox). Baseando-se no que foi discutido até o momento sobre a iniciação por reações de redox e o uso do estireno como comonômero, um mecanismo de iniciação através de reações de redox utilizando-se o DCP como iniciador e o Sn(Oct)<sub>2</sub> como agente redutor foi proposto e está ilustrado no Esquema 2. Na ausência de um agente redutor e sob aquecimento, a molécula de DCP sofre decomposição homolítica originando um par de radicais livres, como ilustrado na etapa 1 do Esquema 2. Estes radicais podem iniciar a reação de enxertia ou sofrerem recombinação originando moléculas neutras (*cage effect*), o que reduz a eficiência do iniciador. Na presença de um agente redutor como, por exemplo, o Sn(Oct)<sub>2</sub> utilizado nesse trabalho, uma molécula de DCP origina apenas um radical livre e o *cage effect* é eliminado, etapas

2 e 3. Os radicais livres atacam o PE e abstraem átomos de hidrogênio, resultando na formação de macrorradicais. Como discutido anteriormente, o ataque dos macrorradicais do PE pelas moléculas de GMA e de MA é significativamente dificultado pelo efeito estérico e pela baixa densidade de elétrons nas vizinhanças das duplas-ligações dos monômeros, resultando em uma baixa eficiência da enxertia (Sun et al., 1995b; Cartier & Hu, 1998b; Cartier & Hu, 1998c). O estireno por sua vez possui menor efeito estérico assim como elevada densidade de elétrons em sua dupla-ligação (podendo formar um complexo de transferência de carga com o MA). Desta forma o estireno reage com os macrorradicais do PE mais rápido que as moléculas do GMA e do MA. Assim, o GMA e o MA reagem com as moléculas de St que reagiram primeiramente com os macrorradicais do PE, formando-se o PE enxertado, de acordo com a etapa 4 do Esquema 2.

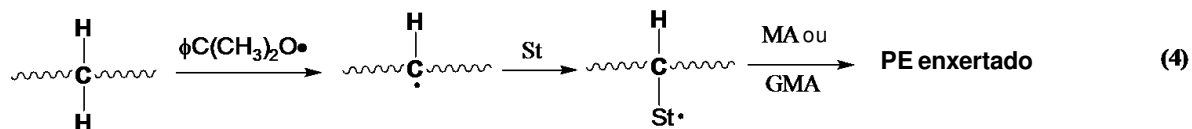
#### Decomposição térmica do DCP



#### Reações de oxidação-redução do sistema DCP/Sn(Oct)<sub>2</sub>



#### Enxertia de grupos GMA e MA no PE assistida por St



Esquema 2. Decomposição térmica do DCP (1); reações de redox utilizando-se o sistema DCP/Sn(Oct)<sub>2</sub> (2 & 3); e produção do PE enxertado utilizando o St como comonômero (4).

### 5.3.4 Propriedades reológicas dos polietilenos enxertados

As propriedades reológicas de um polímero são determinadas por sua estrutura molecular. A presença de ramificações e de ligações cruzadas levam a um aumento na resistência a deformação de um polímero no estado fundido, ou seja, a um aumento na viscosidade. A Figura 26 exibe as curvas da viscosidade complexa em função da frequência angular, obtidas em regime oscilatório, para o PE puro e para o PE-g-GMA (a) e o PE-g-MA (b) os quais foram produzidos utilizando-se tanto o método de iniciação por decomposição térmica do DCP como o método de iniciação através de reações de redox. Como pode ser observado a partir da Figura 26, os polietilenos enxertados exibiram viscosidade significativamente mais elevada que o PE puro e a viscosidade aumentou com o aumento do grau de enxertia. Os polietilenos enxertados exibiram também pouco comportamento pseudoplástico na faixa de frequência medida, enquanto que o PE puro apresentou um comportamento pseudoplástico típico, com um platô newtoniano a baixas frequências e comportamento pseudoplástico a altas frequências.

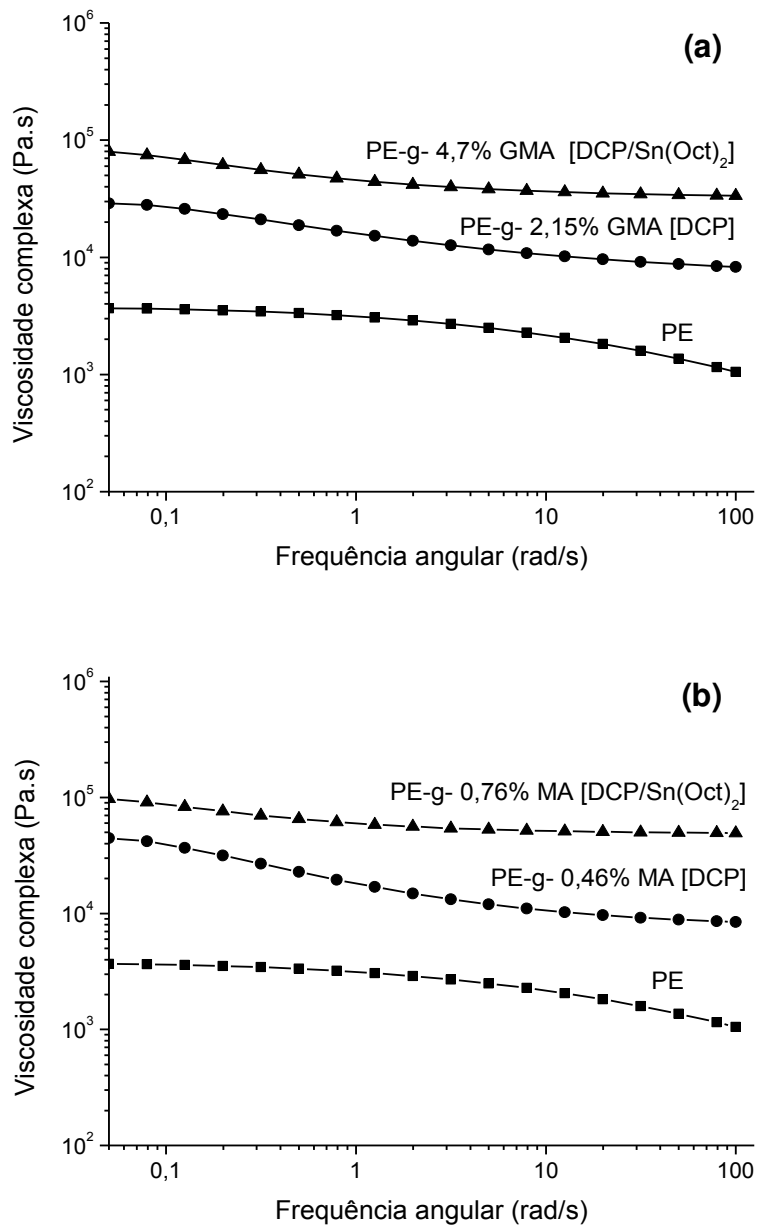


Figura 26. Viscosidade complexa em função da frequência angular para o PE puro e o PE enxertado com grupos GMA e MA.

A Figura 27 exhibe as curvas da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento, obtidas em regime permanente, para o PE puro e para o PE-g-GMA (a) e o PE-g-MA (b) os quais foram produzidos utilizando-se tanto o método de iniciação por decomposição térmica do DCP como o método de iniciação através de reações de redox. Pode-se observar que, em baixas taxas de cisalhamento, os polietilenos enxertados apresentaram viscosidade significativamente mais elevada

que o PE puro e que a viscosidade aumentou com o aumento do grau de enxertia. Este fato está provavelmente ligado a inserção de ramificações laterais a cadeia do PE, as quais restringem a deformação do polímero no estado fundido. Com o aumento do grau de enxertia, ou seja, aumento do número e do tamanho das cadeias enxertadas, há também um aumento da restrição à deformação do PE, levando a viscosidades mais elevadas. Por outro lado, a medida que a taxa de cisalhamento aumentou, a viscosidade dos polietilenos enxertados tenderam a diminuir e a convergir para viscosidades aproximadas a do PE puro. Isto ocorreu provavelmente devido ao fato que, uma vez que as cadeias dos polímeros enxertados entram em movimento elas tendem a alinhar-se, o que facilita seu escoamento, reduzindo assim a viscosidade. Outro fato que pode ser observado é que o PE puro exibiu claramente a presença de um platô newtoniano em taxas de cisalhamento inferiores a  $1 \text{ s}^{-1}$  e apresentou comportamento pseudoplástico para taxas de cisalhamento superiores a esse valor. Por outro lado, os polímeros enxertados não exibiram nitidamente a presença de um platô newtoniano.

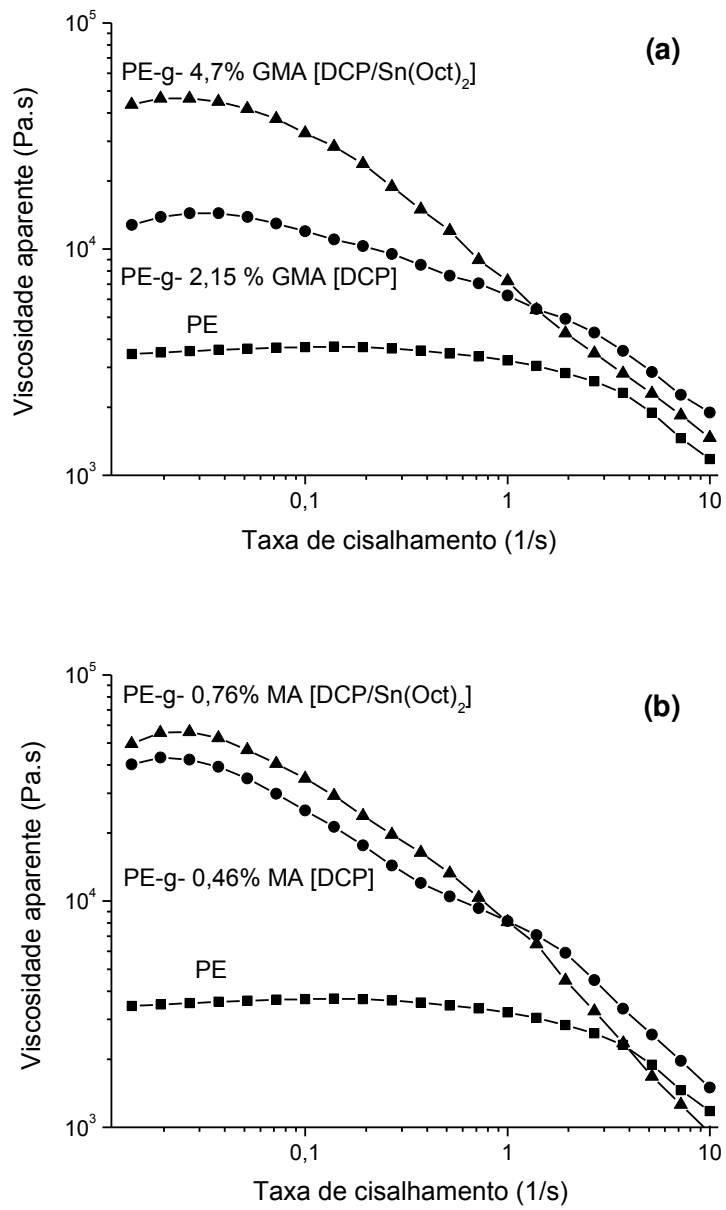


Figura 27. Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para o PE puro e o PE enxertado com grupos GMA e MA.



### 5.3.5 Propriedades mecânicas

Nesta etapa do trabalho foi realizada a enxertia dos grupos funcionais GMA e MA no PE. Entretanto, o objetivo principal deste estudo é a modificação das propriedades mecânicas do biopolímero poli(ácido láctico) através da produção de blendas com o polietileno. Porém, sabe-se que o poli(ácido láctico) e o polietileno são imiscíveis, e as blendas produzidas entre esses dois polímeros são incompatíveis. Para tornar essa blenda compatível faz-se necessário o uso de agentes compatibilizantes. Como discutido na primeira etapa, compatibilizantes contendo grupos metacrilato de glicidila (GMA) são eficientes para compatibilização de blendas com o PLA. O GMA possui anéis epóxi em sua estrutura os quais podem reagir com os grupos terminais, carboxilas e hidroxilas, do PLA. Desta forma, o polietileno enxertado com grupos GMA (PE-g-GMA) constitui-se uma boa alternativa para produção de blendas compatíveis com o PLA.

Com o objetivo de se avaliar o efeito da presença e da concentração dos grupos GMA nas propriedades das blendas PLA/PE-g-GMA, uma série de composições foi formulada. As propriedades mecânicas do PLA, e das blendas PLA/PE e PLA/PE-g-GMA (onde a concentração de GMA foi variada) estão apresentadas na Tabela 13. Pode-se observar que a blenda PLA/PE é incompatível, exibindo propriedades inferiores as propriedades do PLA puro. Por outro lado, as blendas PLA/PE-g-GMA exibiram melhoras em algumas propriedades como, alongamento até a ruptura e resistência ao impacto, comparadas ao PLA puro. Observa-se também que com o aumento da concentração de GMA estas propriedades também foram aumentadas. A maior concentração de GMA aumenta a probabilidade de ocorrência de reações entre os anéis epóxi do GMA com os grupos funcionais do PLA. A ocorrência dessas reações, por sua vez, promoverá uma maior adesão interfacial e a redução da tensão interfacial entre o PLA e o PE, o que leva a obtenção de propriedades melhoradas.

Tabela 13. Propriedades mecânicas do PLA e das blendas PLA/PE e PLA/PE-g-GMA

Composições (80/20)	Módulo (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento até a ruptura (%)	Resistência ao impacto (J/m)
PLA	2,5 ± 0,08	56,2 ± 3,3	4,1 ± 0,4	15,0 ± 0,6
PLA/PE	2,0 ± 0,02	39,6 ± 0,45	2,7 ± 0,1	14,2 ± 0,6
PLA/PE-g-GMA (1,7%)	1,9 ± 0,10	37,0 ± 0,4	4,5 ± 0,7	19,0 ± 0,7
PLA/PE-g-GMA (3,1%)	1,9 ± 0,08	40,0 ± 0,5	9,2 ± 1,0	19,5 ± 1,4
PLA/PE-g-GMA (4,7%)	2,2 ± 0,15	43,2 ± 0,8	11,3 ± 2,2	20,9 ± 0,6

### 5.3.6 Morfologia

A Figura 28 ilustra as fotomicrografias obtidas das superfícies de fratura dos corpos de prova das blendas PLA/PE e PLA/PE-g-GMA. A blenda PLA/PE apresentou morfologia característica de blendas imiscíveis, onde as fases não têm afinidade entre si. Observa-se a presença de grandes domínios de PE provenientes da coalescência a qual é favorecida pela elevada tensão interfacial e pela ausência de compatibilizantes, os quais impedem a coalescência por impedimento estérico. Um grande número de partículas de PE arrancadas da matriz também é observado. Por outro lado, as blendas do PLA com os polietilenos enxertados com GMA apresentaram morfologia muito mais refinada. Além disso, a medida que a concentração de GMA foi aumentada, a morfologia tornou-se cada vez mais refinada, ou seja, observou-se redução gradativa do tamanho das partículas de PE, redução do número de partículas arrancadas da matriz e melhor molhabilidade dos domínios de PE pela matriz PLA.

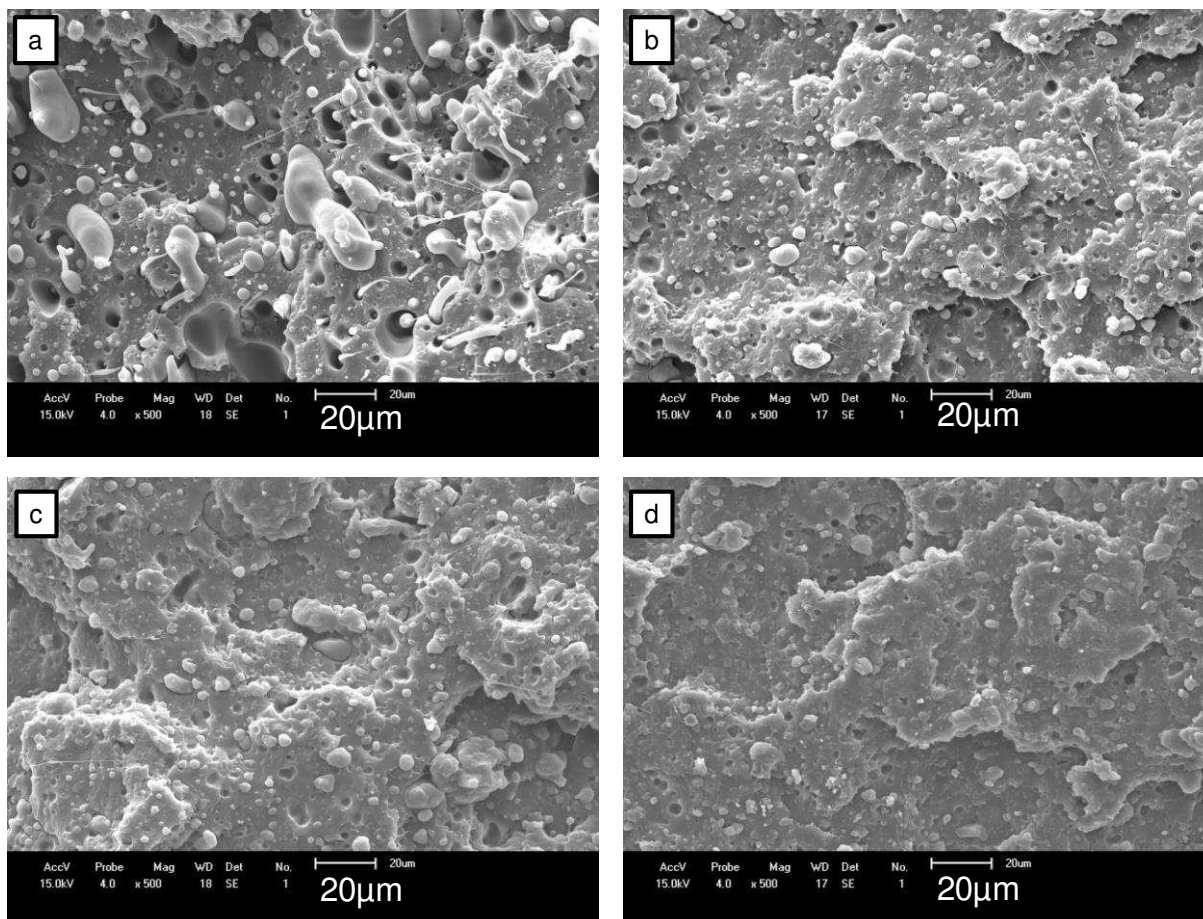


Figura 28. Fotomicrografias das superfícies de fratura das blends PLA/PE (a), PLA/PE-g-GMA (1,7%) (b), PLA/PE-g-GMA (3,1%) (c) e PLA/PE-g-GMA (4,7%) (d).

Outro fato importante que pôde ser observado a partir das fotomicrografias foi a presença de fibrilas correspondentes a formação de copolímeros na interface obtidos das reações entre os anéis epóxi e os grupos reativos do PLA. A Figura 29 apresenta fotomicrografias mostrando em detalhe a presença dessas fibrilas. As regiões onde as fibrilas estão presentes são indicadas por setas vermelhas.

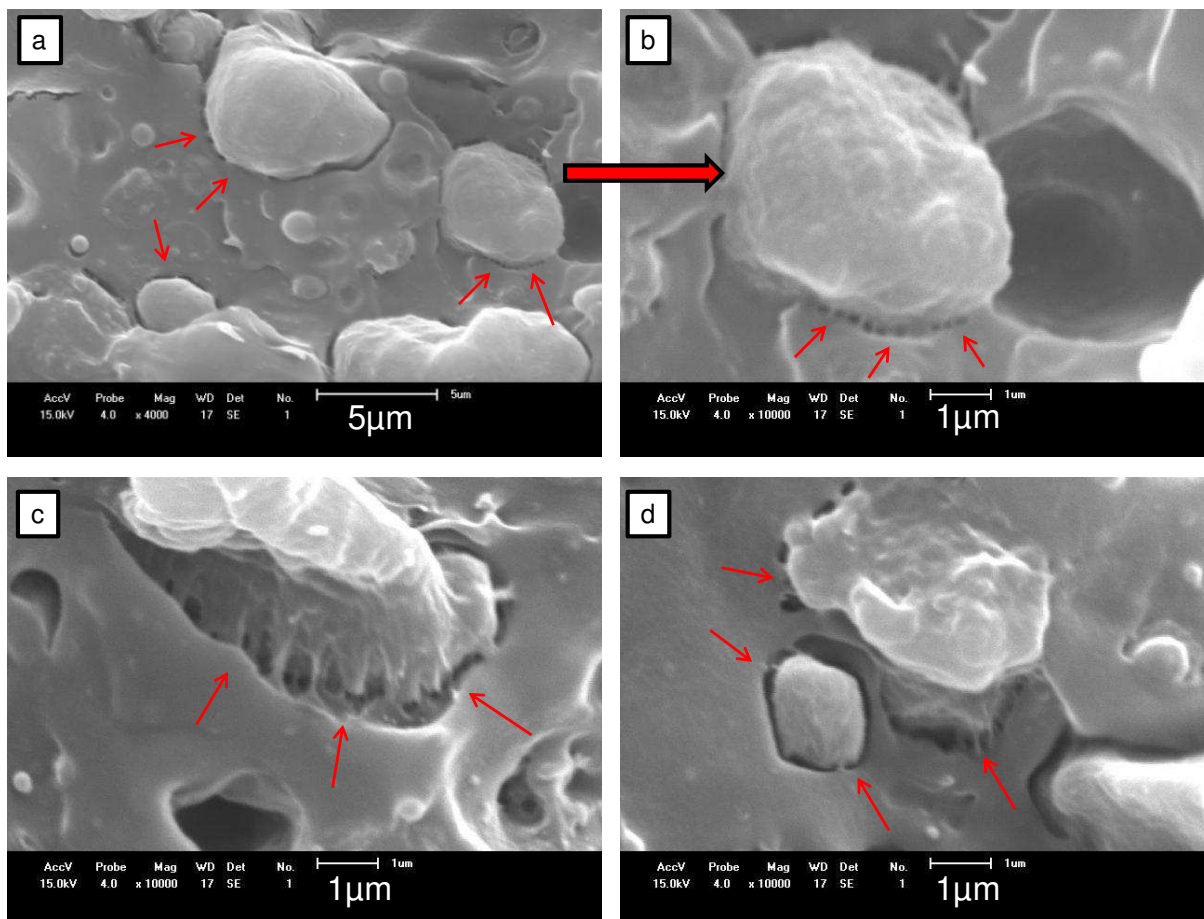


Figura 29. Fotomicrografias mostrando em detalhe a presença de fibrilas correspondentes a formação de copolímeros na interface para as blendas PLA/PE-g-GMA (1,7%) (a & b), PLA/PE-g-GMA (3,1%) (c) e PLA/PE-g-GMA (4,7%) (d).

#### 5.4. CONCLUSÕES

A enxertia de grupos GMA e MA no PE foi realizadas com sucesso, através do método de iniciação por reações de redox, por meio de extrusão reativa. Mais especificamente o sistema DCP/Sn(Oct)<sub>2</sub> foi utilizado para iniciar as reações de enxertia.

O método de iniciação por redox provou ser mais eficiente na enxertia dos grupos GMA e MA no PE que o método convencional de iniciação por decomposição térmica de peróxidos (DCP).

Um aumento significativo do grau de enxertia e da eficiência de enxertia foi observado quando a iniciação por redox foi utilizada. Este fato foi atribuído a eliminação do *cage effect* associado a iniciação convencional por decomposição térmica do peróxido.

A proporção ótima para o sistema de redox (DCP/Sn(Oct)<sub>2</sub>) foi de aproximadamente 1:1 (em massa) para promover obtenção do grau de enxertia mais elevado e da máxima eficiência da reação de enxertia, tanto para o GMA quanto para o MA.

O grau de enxertia do GMA aumentou com o aumento da concentração inicial de GMA, por outro lado, o grau de enxertia do MA exibiu pouca dependência da concentração inicial de MA.

A enxertia de grupos funcionais GMA no PE promoveu a compatibilização das blendas PLA/PE-g-GMA. A compatibilidade aumentou com o aumento da concentração de GMA no PE-g-GMA.

Por meio das análises de microscopia eletrônica de varredura pôde-se observar a formação de fibrilas na interface dos componentes da blenda, evidenciando a ocorrência de reações entre os anéis epóxi do GMA e os grupos funcionais do PLA.

## **6. CONCLUSÕES GERAIS**

### ***1ª Etapa***

Blendas de poli(ácido láctico)/polietileno (PLA/PE) foram compatibilizadas com êxito pelos copolímeros de etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA) e de etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EMA-GMA), levando a tenacificação do PLA.

### ***2ª Etapa***

Um novo método de iniciação de reações de enxertia de grupos funcionais em polímeros, no estado fundido, baseado na iniciação através de reações de redox (DCP/Sn(Oct)<sub>2</sub>), foi introduzido. O novo método provou ser mais eficiente que o método de iniciação por decomposição térmica do DCP.

A presença de grupos GMA no PE promoveu a compatibilidade de blendas PLA/PE-g-GMA, a qual aumentou com o aumento da concentração de GMA no PE.

### ***Conclusão geral da tese***

Blendas de poli(ácido láctico)/polietileno (PLA/PE) foram compatibilizadas com êxito por agentes compatibilizantes contendo grupos metacrilato de glicidila (GMA). A compatibilização das blendas promoveu a tenacificação do PLA.

## 7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

No estudo do uso dos compatibilizantes E-GMA e EMA-GMA na blenda PLA/PE, variar a concentração dos compatibilizantes e avaliar o efeito dessa variação na tenacificação do PLA.

Fazer uso de catalisadores capazes de acelerar as reações entre os anéis epóxi presentes nos compatibilizantes E-GMA e EMA-GMA e os grupos funcionais terminais, carboxilas e hidroxilas, do PLA. Avaliar o efeito do uso do catalisador nas propriedades mecânicas e morfológicas da blenda.

Fazer uso do método de iniciação por reações de redox para produção de polipropilenos enxertados com grupos GMA ou MA, com o intuito de validar o método também para o polipropileno.

Utilizar outros peróxidos, diferentes do DCP, para avaliar a eficiência desses na iniciação por redox para enxertia de grupos funcionais em polímeros no estado fundido.

Utilizar o PE-g-GMA como compatibilizante para a blenda PLA/PE, uma vez que no presente trabalho o PE-g-GMA foi utilizado como segunda fase da blenda. Pode-se utilizar o PE-g-GMA com diferentes concentrações de GMA e/ou utilizar uma concentração fixa de GMA variando-se a concentração de PE-g-GMA na blenda.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 15448-1. Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis  
Parte 1: Terminologia.

AFRIFAH, K. A.; MATUANA, L. M. Impact Modification of Polylactide with a Biodegradable Ethylene/Acrylate Copolymer. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.295, n.9, p.802–811, 2010.

ANDERSON, K. S.; HILLMYER, M. A. The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/polyethylene blends. **Polymer**, v.45, n.26, p.8809-8823, 2004.

ANDERSSON, T.; STÅLBOM, B.; WESSLÉN, B. Degradation of polyethylene during extrusion. II. Degradation of low-density polyethylene, linear low-density polyethylene, and high-density polyethylene in film extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v.91, n.3, p.1525-1537, 2004.

ANDERSON, K. S.; LIM, S. H.; HILLMYER, M. A. Toughening of polylactide by melt blending with linear low-density polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v.89, n.14, p.3757–3768, 2003.

ANDERSON, K. S.; SCHRECK, K. M.; HILLMYER, M. A. Toughening Polylactide. **Polymer Reviews**, v.48, n.1, p.85- 108, 2008.

ANTUNES, A. M. S.; GIANNINI, R. G.; BORSCHIVER, S.; PEREIRA, V. L. S. B. Tendências tecnológicas de polietilenos e polipropileno através da prospecção em documentos de patente nos Estados Unidos e Europa – 1990/1997. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.10, n.1, p.56-63, 2000.

ASTM D6400-04. Standard Specification for Compostable Plastics.

AVEROUS, L. Polylactic acid: synthesis, properties and applications. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from renewable Resources**. Oxford, Elsevier Ltd., 2008. p.433-450.



BALAKRISHNAN, H.; HASSAN, A.; IMRAN, M.; WAHIT, M. U. Toughening of Polylactic Acid Nanocomposites: A Short Review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v.51, n.2, p.175–192, 2012.

BALAKRISHNAN, H.; HASSAN, A.; WAHIT, M. U.; YUSSUF, A. A. RAZAK, S. B. A. Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties. **Materials & Design**, v.31, n.7, p.3289-3298, 2010.

BAOUZ, T.; REZGUI, F.; YILMAZER, U. Ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate toughened poly(lactic acid) nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.128, n.5, p.3193-3204, 2013.

BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers**. United Kingdom, Rapra Technology Limited, 2005.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from renewable Resources**. Oxford, Elsevier Ltd., 2008. p.1-16.

BIRESAW, G.; CARRIERE, C. J.; WILLETT, J. L. Interfacial Adhesion in Model Bioblends. **Journal of Applied Polymer Science**, v.94, n.1, p.65–73, 2004.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVEROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, v.34, n.2, p.125-155, 2009.

BRITO, G. F. **Tenacificação do biopolímero poli (ácido láctico) com adição de modificadores de impacto e de argila**. 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A. Tenacificação do Poli(Ácido Láctico) pela Adição do Terpolímero (Etileno-Acrilato de Metila-Metacrilato de Glicidila). **Polímeros**, v.22, n.2, p.164-169, 2012a.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A. Polylactide/Biopolyethylene bioblends. **Polímeros**, v.22, n.5, p.427-429, 2012b.

BUCKNALL, C. B.; PAUL, D. R. Notched impact behavior of polymer blends: Part 1: New model for particle size dependence. **Polymer**, v.50, n.23, p.5539-5548, 2009.

BURTON, E. L.; WOODHEAD, M.; COATES, P.; GOUGH, T. Reactive grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v.117, n.5, p.2707-2714, 2010.

CALVÃO, P. S. **Elaboration et caractérisation de mélanges a base de polyesters biodegradables et d'élastomères**. 2010. Tese de doutorado. l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O.O.; MASPOCH, M.L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, v.95, n.2, p.116-125, 2010.

CARTIER, H.; HU, G. H. Plastification or melting: A critical process for free radical grafting in screw extruders. **Polymer Engineering & Science**, v.38, n.1, p.177-185, 1998a.

CARTIER, H.; HU, G. H. Styrene-assisted melt free radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v.36, n.7, p.1053-1063, 1998b.

CARTIER, H.; HU, G. H. Styrene-assisted free radical grafting of glycidyl methacrylate onto polyethylene in the melt. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v.36, n.15, p.2763-2774, 1998c.

CHANDRANUPAP, P.; BHATTACHARYA, S. N. Reactive processing of polyolefins with MAH and GMA in the presence of various additives. **Journal of Applied Polymer Science**, v.78, n.13, p.2405-2415, 2000.

CLARK, D. C.; BAKER, W. E.; WHITNEY, R. A. Peroxide-initiated comonomer grafting of styrene and maleic anhydride onto polyethylene: Effect of polyethylene microstructure. **Journal of Applied Polymer Science**, v.79, n.1, p.96-107, 2001.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.1, p.1-13, 2003.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Chemkeys, 2008. p.197-205.

DONG, W.; JIANG, F.; ZHAO, L.; YOU, J.; CAO, X.; LI, Y. PLLA Microalloys versus PLLA Nanoalloys: preparation, morphologies and properties. **Applied Materials and Interface**, v.4, n.7, p.3667–3675, 2012.

FENG, Y.; ZHAO, G.; YIN, J.; JIANG, W. Reactive compatibilization of high-impact poly(lactic acid)/ethylene copolymer blends catalyzed by *N,N*-dimethylstearylamine. **Polymer International**, v.63, n.7, p.1263-1269, 2014.

FINK, J. K. **Reactive polymers fundamentals and applications**. United States of America, William Andrew, Inc., 2005.

GALLUCCI, R. R.; GOING, R. C. Preparation and reactions of epoxy-modified polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v.27, n.2, p.425-437, 1982.

GNANOU, Y.; FONTANILLE, M. Structure morphologique des polymères. **Techniques de l'Ingénieur**. Referência, AM3038, 2009. Disponível em: < <http://www.techniques-ingenieur.fr> >.

GONZALEZ-LEON, J. A.; MAYES, A. M. Phase behavior prediction of ternary polymer mixtures. **Macromolecules**, v.36, n.7, p.2508-2515, 2003.

GRAMLICH, W. M.; ROBERTSON, M. L.; HILLMYER, M. A. Reactive Compatibilization of Poly(L-lactide) and Conjugated Soybean Oil. **Macromolecules**, v.43, n.5, p.2313-2321, 2010.

GUGUMUS, F. Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer 6. Discussion of hydroperoxide formation and decomposition. **Polymer Degradation and Stability**, v.68, n.3, p.337-352, 2000.

GÜLDOĞAN, Y.; EĞRI, S.; RZAEV, Z. M. O.; PIŞKIN, E. Comparison of maleic anhydride grafting onto powder and granular polypropylene in the melt by reactive extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v.92, n.6, p.3675-3684, 2004.

HAN, C. D. **Rheology and Processing of Polymeric Materials, volume 2, Polymer Processing**. Oxford university press, 2007.

HAQ, M.; BURGUEÑO, R.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Hybrid bio-based composites from blends of unsaturated polyester and soybean oil reinforced with nanoclay and natural fibers. **Composites Science and Technology**, v.68, n.15-16, p.3344–3351, 2008.

HU, G. H.; FLAT, J. J.; LAMBLA, M. Exchange and free radical grafting reactions in reactive extrusion. **Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia**, v.75, n.1, p.137-157, 1993.

HU, G. H.; CARTIER, H. Styrene-assisted melt free radical grafting of glycidyl methacrylate onto an ethylene and propylene rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v.71, n.1, p.125-133, 1999.

HUNEAULT, M. A.; LI, H. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. **Polymer**, v.48, n.1, p.270-280, 2007.

JAMSHIDIAN, M.; TEHRANY E. A.; IMRAN, M.; JACQUOT, M.; DESOBRY, S. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.9, n.5, p.552–571, 2010.

JUNTUEK, P.; RUKSAKULPIWAT, C.; HUMSAMRONG, P.; RUKSAKULPIWAT, Y. The study of using glycidyl methacrylate grafted natural rubber as an impact modifier of polylactic acid. **Clean Technology 2010**, p.302–305, 2010.

LI, J. L.; XIE, X. M. Reconsideration on the mechanism of free-radical melt grafting of glycidyl methacrylate on polyolefin. **Polymer**, v.53, n.11, p.2197-2204, 2012.

LI, Y.; XIE, X. M.; GUO, B. H. Study on styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene. **Polymer**, v.42, n.8, p.3419-3425, 2001.

LIM, L.-T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science**, v.33, n.8, p.820–852, 2008.

LIU, H.; CHEN, F.; LIU, B.; ESTEP, G.; ZHANG, J. Super toughened poly (lactic acid) ternary blends by simultaneous dynamic vulcanization and interfacial compatibilization. **Macromolecules**, v.43, n.14, p.6058–6066, 2010.

LIU, H.; SONG, W.; CHEN, F.; GUO, L.; ZHANG, J. Interaction of microstructure and interfacial adhesion on impact performance of polylactide (PLA) ternary blends. **Macromolecules**, v.44, n.6, p.1513–152, 2011.

LIU, H.; ZHANG, J. Research Progress in Toughening Modification of Poly(lactic acid). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v.49, n.15, p.1051–1083, 2011.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVASAUCEDO, J.-E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. **Chemosphere**, v.73, n.4, p.429–442, 2008.

MA, P.; HRISTOVA-BOGAERDS, D.G.; GOOSSENS, J.G.P.; SPOELSTRA, A.B.; ZHANG, Y.; LEMSTRA, P.J. Toughening of poly(lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents. **European Polymer Journal**, v.48, n.1, p.146–154, 2012.

MADIVAL, S.; AURAS, R.; SINGH, S. P.; NARAYAN, R. Assessment of the environmental profile of PLA, PET and PS clamshell containers using LCA methodology. **Journal of Cleaner Production**, v.17, n.13, p.1183–1194, 2009.

MOAD, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. **Progress in Polymer Science**, v.24, n.1, p.81–142, 1999.

MOHAMED, A.; FINKENSTADT, V. L.; GORDON, S. H.; PALMQUIST, D. E. Thermal and mechanical properties of compression-molded pMDI-reinforced PCL/gluten composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.118, n.5, p.2778–2790, 2010.

MOHAMED, A.; GORDON, S. H.; BIRESAW, G. Polycaprolactone/polystyrene bioblends characterized by thermogravimetry, modulated differential scanning calorimetry and infrared photoacoustic spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**, v.92, n.7, p.1177-1185, 2007.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; SELKE, S. E.; HARTE, B. R.; HINRICHSEN, G. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. In: Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

NAMPOOTHIRI, K. M.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, v.101, n.22, p.8493–8501, 2010.

NASCIMENTO, L.; GAMEZ-PEREZ, J.; SANTANA, O. O.; VELASCO, J. I.; ZASPOCH, M. LI.; FRANCO-URQUIZA, E. Effect of the Recycling and Annealing on the Mechanical and Fracture Properties of Poly(Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v.18, n.4, p.654–660, 2010.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. John Wiley & Sons, 2004.

OYAMA, H. T. Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer. **Polymer**, v.50, n.3, p.747-751, 2009.

PASSAGLIA, E.; COIAI, S.; AUGIER, S. Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers. **Progress in Polymer Science**, v.34, n.9, p.911-947, 2009.

PASSAGLIA, E.; COIAI, S.; CICOGNA, F.; CIARDELLI, F. Some recent advances in polyolefin functionalization. **Polymer International**, v.63, n.1, p.12-21, 2014.

PESNEAU, I.; CHAMPAGNE, M. F.; HUNEULT, M. A. Glycidyl methacrylate-grafted linear low-density polyethylene fabrication and application for polyester/polyethylene bonding. **Journal of Applied Polymer Science**, v.91, n.5, p.3180-3191, 2004.

PLACKETT, D.; SODERGARD, A. Polylactide – Based Biocomposites. In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton, Taylor & Francis, 2005.

QIU, W.; ENDO, T.; HIROTSU, T. A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins. **European Polymer Journal**, v.41, n.9, p.1979-1984, 2005.

RASAL, R. M.; HIRT, D. E. Poly(lactic acid) Toughening with a Better Balance of Properties. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.295, n.3, p.204–209, 2010.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly(lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science**, v.35, n.3, p.338–356, 2010.

RAY, S. S., BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v.50, n.8, p.962-1079, 2005.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Biodegradable Polylactide and Its Nanocomposites: Opening a New Dimension for Plastics and Composites. **Macromolecular Rapid Communications**, v.24, n.14, p.815–840, 2003.

ROBESON, L. M. **Polymer blends: a comprehensive review**. Munich, Carl Hanser Verlag, 2007.

RUDNIK, E. **Compostable Polymer Materials**. Oxford, Elsevier Ltd, 2008.

RUSSELL, G. T.; NAPPER, D. H.; GILBERT, R. G. Termination in free-radical polymerizing systems at high conversion. **Macromolecules**, v.21, n.7, p.2133-2140, 1988.

SARASUA, J. R.; PRUD'HOMME, R. E.; WISNIEWSKI, M.; BORGNE, A. L.; SPASSKY, N. Crystallization and melting behavior of polylactides. **Macromolecules**, v.31, n.12, p.3895-3905, 1998.

SCLAVONS, M.; FRANQUINET, P.; CARLIER, V.; VERFAILLIE, G.; FALLAIS, I.; LEGRAS, R.; LAURENT, M.; THYRION, F. C. Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy. **Polymer**, v.41, n.6, p.1989-1999, 2000.

SMITH, C. Why green plastics are here to stay. **Injection World**, p.13-20, 2012.

SMITH, R. **Biodegradable polymers for industrial applications**. Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2005.

SUN, Y. J.; HU, G. H.; LAMBLA, M. Free radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene in a co-rotating twin screw extruder. **Journal of Applied Polymer Science**, v.57, n.9, p.1043-1054, 1995a.

SUN, Y. J.; HU, G. H.; LAMBLA, M. Melt free-radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v.229, n.1, p.1-13, 1995b.

TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of polymer processing**. John Wiley & Sons, 2006.

TORRES, N.; ROBIN, J. J.; BOUTEVIN, B. Functionalization of high-density polyethylene in the molten state by glycidyl methacrylate grafting. **Journal of Applied Polymer Science**, v.81, n.3, p.581-590, 2001.

UTRACKI, L. A., **Polymer Blends Handbook, Volume 1**. The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 2002.

VALLIM, M. R. **Efeito compatibilizante do polietileno de alta densidade pós-consumo em blendas com poliamida-6**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas.

WANG, Y.; HILLMYER, M. A. Polyethylene-poly(L-lactide) diblock copolymers: synthesis and compatibilization of poly(L-lactide)/polyethylene blends. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v.39, n.16, p.2755–2766, 2001.

WEI, Q.; CHIONNA, D.; GALOPPINI, E.; PRACELLA, M. Functionalization of LDPE by melt grafting with glycidyl methacrylate and reactive blending with polyamide-6. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.204, n.8, p.1123–1133, 2003.

WILLIAMS, C. K.; HILLMYER, M. A. Polymers from Renewable Resources: A Perspective for a Special Issue of Polymer Reviews. **Polymer Reviews**, v.48, n.1, p.1-10, 2008.

[www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br)

ZHANG, X.; LI, Y.; HAN, L.; HAN, C.; XU, K.; ZHOU, C.; ZHANG, M.; DONG, L. Improvement in toughness and crystallization of poly(L-lactic acid) by melt blending with ethylene/methyl acrylate/glycidyl methacrylate terpolymer. **Polymer Engineering & Science**, v.53, n.12, p.2498–2508, 2013.



## 9. ANEXOS

### ANEXO A

Parecer do orientador no exterior, prof. Dr. Jinwen Zhang, sobre as atividades desenvolvidas na Washington State University (WSU).



School of Mechanical and Materials Engineering

February 26, 2014.

To whom it may concern,

This letter is to certify that Gustavo de Figueiredo Brito took his visiting study from January 1, 2013 to December 31, 2013 in my group at Washington State University. During his visiting study, Gustavo worked on a project on functionalization of polyethylene via a novel melt free radical grafting reaction in extrusion.

The results from Gustavo's research in my group are being translated into one U.S patent and one manuscript. An intellectual property disclosure has been filed by Washington State University based on his work and a manuscript has been drafted and will be submitted for publication very soon.

Should you have any questions about Gustavo's visiting study at my group, please feel free to contact me.

Sincerely,

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "J. Zhang".

Jinwen Zhang, PhD, Associate Professor  
School of Mechanical and Materials and Engineering  
Composite Materials and Engineering Center  
Washington State University  
Pullman, WA 99164-1806  
Ph: (509) 335-8723; Fax: (509) 335-5077  
Email: [jwzhang@wsu.edu](mailto:jwzhang@wsu.edu)

**ANEXO B**

Certificado de participação como aluno de pós-graduação visitante na Washington State University (WSU).

