

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

Danilo Diniz Siqueira

**FUNCIONALIZAÇÃO DA POLI(ϵ -CAPROLACTONA) COM ANDRIDO MALEICO:
OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS POR PLANEJAMENTO
FATORIAL**

Campina Grande – PB
2018

Danilo Diniz Siqueira

**FUNCIONALIZAÇÃO DA POLI(ϵ -CAPROLACTONA) COM ANIDRIDO MALEICO:
OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS POR PLANEJAMENTO
FATORIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientadoras: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo

Profa. Dra. Renate Maria Ramos Wellen

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- S618f Siqueira, Danilo Diniz.
Funcionalização da poli(ε-caprolactona) com anidrido maleico :
otimização das condições reacionais por planejamento fatorial / Danilo
Diniz Siqueira. – Campina Grande, 2018.
95 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e
Tecnologia, 2018.
"Orientação: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo, Profa. Dra. Renate
Maria Ramos Wellen".
Referências.
1. Polímeros. 2. Poli(ε-caprolactona) - Funcionalização. 3. Anidrido
Maleico. 4. Peróxido de Dicumila. I. Araújo, Edcleide Maria. II. Wellen,
Renate Maria Ramos. III. Título.

CDU 678.7 (043)

VITAE DO CANDIDATO

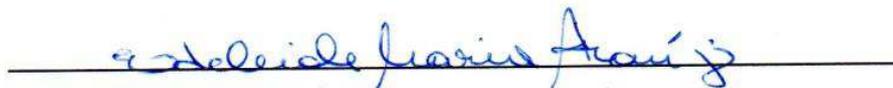
- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2015).

DANILO DINIZ SIQUEIRA

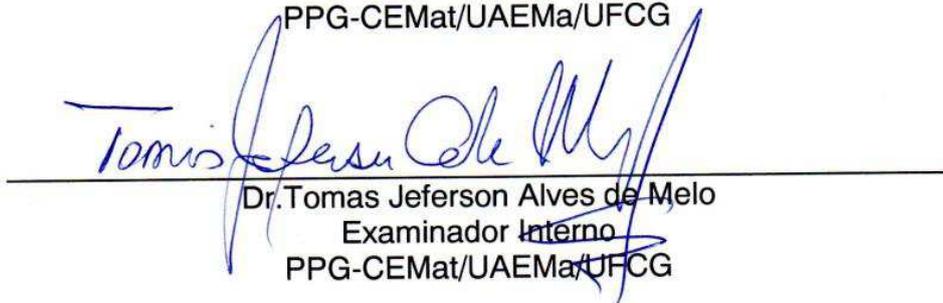
**FUNCIONALIZAÇÃO DA POLI (ε- CAPROLACTONA) COM ANIDRIDO
MALÉICO: OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS POR
PLANEJAMENTO FATORIAL**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de **Mestre
em Ciência e Engenharia de
Materiais.**

Aprovado em: 27/02/2018



Dr.^a Edcleide Maria Araújo
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Tomas Jeferson Alves de Melo
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Carlos Thiago Candido Cunha
Examinador Externo
UAEMa/UFCG

AGRADECIMENTOS

A Deus porque sem Ele nada disso seria possível e por Ele me conceder sabedoria para seguir sempre o caminho certo.

Aos meus pais, Joseildo e Josenilda, pelo amor, por não me deixarem faltar nada e por sempre estarem me apoiando em todas as decisões da minha vida.

À minha noiva e amiga, Vanessa, pelo amor, carinho, dedicação, companheirismo e por estar ao meu lado em todos os momentos.

Ao meu irmão, Rodrigo, pela amizade e ajuda nos momentos mais difíceis.

A meus sobrinhos Lucas e Mateus.

À toda minha família, que de alguma forma, contribuíram para o meu crescimento e torcem por mim.

Aos meus Amigos (Diêgo, Rodolfo, Lindembergue, Bruno, Eduardo, Emerson, Arthur, Mateus, Hivson, Nilman, Bruno Brito,) que fazem parte do grupo de whatsapp mais polêmico da atualidade “Materiais da Benção”.

Á minha orientadora Dr.^a Edcleide Maria Araújo, pelos ensinamentos, conselhos e por sempre acreditar em meu trabalho.

Á minha orientadora particular Dr.^a Dayanne Diniz de Souza Moraes, pelo incentivo, amizade e por sempre cobrar o meu melhor em todos os momentos, como também pelas suas contribuições valiosas para discussão do trabalho.

Á professora Dr. Renate Wellen, pela sua disponibilidade em sempre ajudar em todos os momentos de dificuldade da pesquisa.

Ao professor Guilhermino Fachine pelos ensaios de Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC).

Aos funcionários da UAEMA/UFCG, pela cooperação na realização deste trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa e pelo apoio financeiro na realização deste trabalho.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

RESUMO

Neste trabalho, a funcionalização da PCL com o anidrido maléico (MA), foi realizada visando com isso melhorar a compatibilidade de misturas poliméricas. Uma vez que a reação de enxertia visa superar a baixa energia superficial entre polímeros, utilizando um planejamento fatorial 2^3 . O trabalho foi dividido em duas partes: Na primeira parte, foi realizada a sintetização dos polímeros funcionalizados processados em um misturador interno e em uma extrusora dupla rosca corrotacional, com o peróxido de dicumila (DCP) como um iniciador a fim de acelerar a reação de enxertia, utilizando-se o método convencional de iniciação de reações de enxertia, ou seja, iniciação por decomposição térmica de um peróxido e, com o anidrido maleico (MA) como grupo funcional. Na segunda parte do trabalho, foram realizadas as caracterizações destes polímeros funcionalizados, com o intuito de comprovar a enxertia dos grupos funcionais MA na cadeia principal da PCL. A porcentagem de anidrido maleico enxertado (%gMA) foi obtida por titulação utilizando o polímero funcionalizado purificado. Após a purificação dos polímeros funcionalizados foram realizadas as seguintes caracterizações: Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Viscosidade Intrínseca pelo o ensaio de Ubbelohde, Reometria de Torque e Difração de Raio-x (DRX). Foi observado que um aumento na concentração do iniciador aumentou a porcentagem de anidrido maleico enxertada, ocorrendo uma redução na massa molar do polímero funcionalizado. A variável MA mostrou ser significativa na reação de enxertia, conforme visto por meio de um programa estatístico, utilizando-se 0,3 e 1,0 % de DCP. Por outro lado, o aumento na concentração de MA resultou na diminuição da viscosidade intrínseca dos polímeros funcionalizados. O processo mais eficiente foi para os polímeros funcionalizados na extrusora onde as composições com 2,5% MA e 1,0% DCP sintetizados a 110°C e 2,5%MA e 0,3% DCP sintetizado a 160°C apresentaram 45 e 60% de eficiência de enxertia, respectivamente.

Palavras-chave: funcionalização, poli(ϵ -caprolactona), anidrido maleico, peróxido de dicumila, planejamento fatorial.

ABSTRACT

In this work, the functionalisation of PCL with anhydrous malic acid (MA) was carried out in order to improve the compatibility of polymer blends. Since the grafting reaction aims to overcome the low surface energy between polymers, using a 2^3 factorial design. The work was divided into two parts: In the first part, the synthesized functionalised polymers were run in an internal mixer and a double screw co-rotating extruder, with dicumyl peroxide (DCP) as a primer in order to accelerate the reaction of using the conventional method of initiation of grafting reactions, that is, initiation by thermal decomposition of a peroxide and, with the maleic anhydride (MA) as a functional group. In the second part of the work, the characterization of these functionalized polymers was carried out, in order to verify the grafting of the functional groups MA in the main chain of PCL. The percentage of grafted maleic anhydride (% gMA) was obtained by titration using the purified functionalized polymer. After purification of the functionalized polymers, the following characterizations were performed: Fourier Transform Infrared Espectroscopy (FTIR), Size Exclusion Chromatography (SEC), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Intrinsic Viscosity by the Ubbelohde assay, Rheometria of Torque and X-Ray Diffraction (XRD). It was observed that an increase in primer concentration increased the percentage of maleic anhydride grafted, resulting in a reduction in the molar mass of the functionalized polymer. The MA variable showed to be significant in the grafting reaction, as seen through a statistical program, using 0.3 and 1.0% DCP. On the other hand, the increase in MA concentration resulted in a decrease in the intrinsic viscosity of the functionalized polymers. The most efficient process was for the functionalized polymers in the extruder where the compositions with 2.5% MA and 1.0% DCP synthesized at 110 ° C and 2.5% MA and 0.3% DCP synthesized at 160 ° C showed 45 and 60% grafting efficiency, respectively.

Keywords: functionalization, poly (ϵ -caprolactone), maleic anhydride, dicumyl peroxide, factorial planning.

PUBLICAÇÕES

- SIQUEIRA, D. D.; MORAIS, D. D. S. ; ARAUJO, E. M. ; LUNA, C. B. B. ; WELLEN, R. M. R. . **Avaliação da síntese de um copolímero biodegradável utilizando planejamento fatorial.** In: 14^o Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPol, Águas de Lindoia - SP, 2017.
- SIQUEIRA, D. D.; MORAIS, D. D. S.; ARAÚJO, E. M.; LUNA, C. B. B.; WELLEN, R. M. R. Otimização da Funcionalização de um Polímero Biodegradável Utilizando Planejamento Fatorial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos.**
- SIQUEIRA, D. D.; MORAIS, D. D. S.; ARAÚJO, E. M.; LUNA, C. B. B.; WELLEN, R. M. R. Efeito das Variáveis Reacionais na Síntese de um Polímero Biodegradável Funcionalizado: PCL-g-MA. **Revista Matéria.** v.23, n. 1, 2018.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da poli(ϵ -caprolactona) – PCL.....	22
Figura 2 - Decomposição térmica do peróxido de dicumila.....	24
Figura 3 - Mecanismo de enxertia do anidrido maleico na poli(ϵ -caprolactona) (Adaptado de John, 1997).....	25
Figura 4 -Esquema de síntese dos polímeros funcionalizados no misturador interno e na extrusora dupla rosca.....	31
Figura 5 - Perfil de rosca da extrusora dupla rosca corrotacional Coperion ZSK 18K.	31
Figura 6 - Espectros de FTIR da PCL, do MA e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 110°C.....	40
Figura 7 - Espectros de FTIR da PCL, do MA e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 160°C.....	41
Figura 8 - Região de ampliação das curvas de FTIR da PCL pura, MA e dos polímeros funcionalizados sintetizados a 110°C.	42
Figura 9 - Região de ampliação das curvas de FTIR da PCL pura, MA e dos polímeros funcionalizados sintetizados a 160°C.	42
Figura 10 - Difratogramas da PCL, MA e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA, sintetizados a 110°C no misturador interno.....	43
Figura 11 - Difratogramas da PCL, MA e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA, sintetizados a 160°C no misturador interno.....	44
Figura 12 - Curva de RMN do tempo de recuperação da PCL.....	45
Figura 13 - Curva de RMN do tempo de recuperação da PCL-g-MA (5,0%MA - 0,3%DCP), sintetizado na extrusora a 110°C.	45
Figura 14 - Curva de RMN do tempo de recuperação da PCL-g-MA (5,0%MA - 0,3%DCP), sintetizado no misturador interno a 110°C.....	46
Figura 15 - Curva de RMN do tempo de recuperação da PCL-g-MA (5,0%MA - 0,3%DCP), sintetizado na extrusora a 160°C.	46

Figura 16 - Curva de RMN do tempo de recuperação da PCL-g-MA (5,0%MA - 0,3%DGP), sintetizado no misturador interno a 160°C.....	47
Figura 17 - Curvas TG para PCL e para os polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 110 °C.....	49
Figura 18 - Curvas TG para PCL e os polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 160 °C.....	50
Figura 19 - Curvas de torque versus tempo da PCL pura e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA a 110°C: (a) no intervalo de (0 -10) minutos e (b) no intervalo de (5 - 10) minutos.....	53
Figura 20 - Curvas de torque versus tempo da PCL pura e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA a 110°C: (a) no intervalo de (0 -10) minutos e (b) no intervalo de (5 - 10) minutos.....	54
Figura 21 - Curvas de temperatura versus tempo da PCL pura e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA puro para a síntese a 110°C.	55
Figura 22 - Curvas de temperatura versus tempo da PCL pura e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA puro para a síntese a 160°C.	55
Figura 23 - Diagrama de Pareto para os efeitos das concentrações de MA e de DGP, da temperatura no torque médio.	57
Figura 24 - Superfície de respostas para reometria de torque das variáveis: concentração de peróxido de dicumila (DGP) versus concentração anidrido maleico (MA).	59
Figura 25 - Superfície de respostas para reometria de torque das variáveis: Temperatura (Temp) versus concentração de anidrido maleico (MA).....	60
Figura 26 - Superfície de respostas para reometria de torque das variáveis: Temperatura (Temp) versus concentração de peróxido de dicumila (DGP).....	60
Figura 27 - Diagrama de pareto para os efeitos das concentrações de MA e de DGP, da temperatura na massa molar viscosimétrica dos polímeros funcionalizados sintetizados no misturador interno.....	64
Figura 28 - Superfícies de respostas para a massa molar viscosimétrica das variáveis: concentração de DGP versus concentração de MA dos polímeros funcionalizados, sintetizados no misturador interno.	66

Figura 29 - Superfícies de respostas para a massa molar viscosimétrica das variáveis: Temperatura versus concentração de MA dos polímeros funcionalizados, sintetizados no misturador interno.....	66
Figura 30 - Superfícies de respostas para a massa molar viscosimétrica das variáveis Temperatura versus DCP dos polímeros funcionalizados, sintetizados no misturador interno.	67
Figura 31 - Diagrama de Pareto para os efeitos das concentrações de MA, de DCP e da temperatura na massa molar viscosimétrica dos polímeros funcionalizados sintetizados na extrusora.	69
Figura 32 - Superfícies de respostas para a massa molar viscosimétrica das variáveis Temperatura versus DCP dos polímeros funcionalizados sintetizados na extrusora.	71
Figura 33 - Diagrama de Pareto para os efeitos das concentrações de MA, de DCP e da temperatura no grau de enxertia da PCL funcionalizada com anidrido maleico, sintetizados no misturador interno.....	74
Figura 34 - Superfície de respostas para o grau de enxertia (%gMA) das variáveis: concentração de MA versus concentração de DCP dos polímeros funcionalizados, sintetizados no misturador interno.....	75
Figura 35 - Superfície de respostas para grau de enxertia (%gMA) das variáveis: concentração de DCP versus Temperatura (Temp) dos polímeros funcionalizados, sintetizados no misturador interno.....	76
Figura 36 - Superfície de respostas para porcentagem de grafitização (%gMA) das variáveis MA versus Temp, dos polímeros funcionalizados sintetizados no misturador interno.	77
Figura 37 - Diagrama de Pareto para os efeitos das concentrações de MA e de DCP, do grau de enxertia de MA dos polímeros funcionalizados, sintetizados na extrusora.	78
Figura 38 - Superfície de respostas para grau de enxertia (%gMA) das variáveis: concentração de MA versus concentração de DCP dos polímeros funcionalizados, sintetizados na extrusora.	79

Figura 39 - Superfície de respostas para porcentagem de grafitização (%gMA) das variáveis: concentração de DCP versus Temperatura (Temp) dos polímeros funcionalizados, sintetizados na extrusora.	80
Figura 40 - Superfície de respostas para porcentagem de grafitização (%gMA) das variáveis: concentração de MA versus temperatura dos polímeros funcionalizados, sintetizados na extrusora.	81
Figura 41 - Gráfico de eficiência de enxertia do MA na PCL para os polímeros funcionalizados a 110°C.....	83
Figura 42 - Gráfico de eficiência de enxertia do MA na PCL para os polímeros funcionalizados a 160°C.....	84

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial no misturador interno e extrusora.	32
Tabela 2 - Matriz planejamento e valores das respostas para cada experimento realizado com os polímeros funcionalizados sintetizados no misturador interno (misturador interno).....	33
Tabela 3 - Matriz planejamento e valores das respostas para cada experimento realizado com os polímeros funcionalizados sintetizados na extrusora.	34
Tabela 4 - Tabela dos resultados do tempo de relaxação da PCL e dos polímeros funcionalizados a 110 e 160 °C, e sintetizados no misturador interno e na extrusora.	48
Tabela 5 - Estabilidade térmica da PCL pura e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA a 110° e 160°C.....	51
Tabela 6 - Valores no intervalo de estabilização (5 – 10) para o torque médio e temperatura média da PCL pura e dos polímeros funcionalizados PCL-MA a 110° e 160°C.	56
Tabela 7 - Tabela dos efeitos estimados para o torque médio dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA.....	56
Tabela 8 - ANOVA para resposta do torque médio dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA.....	57
Tabela 9 - Valores obtidos da Viscosidade relativa (η_{rel}), viscosidade intrínseca [η_{int}] e Massa molar viscosimétrica (Mv) da PCL pura e dos polímeros PCL-MA puro sintetizados a 110° e 160°C no misturador interno.	62
Tabela 10 - Valores obtidos da Viscosidade relativa (η_{rel}), viscosidade intrínseca [η_{int}] e Massa molar viscosimétrica (Mv) da PCL pura e dos polímeros PCL-MA puro sintetizados a 110° e 160°C na extrusora.	62
Tabela 11 - Efeitos estimados para a massa molar viscosimétrica dos polímeros funcionalizados (PCL-g-MA) sintetizados no misturador interno.....	63
Tabela 12 - ANOVA para resposta da massa molar viscosimétrica dos polímeros funcionalizados (PCL-g-MA) sintetizados no misturador interno.....	64

Tabela 13 - Efeitos estimados para a massa molar viscosimétrica dos polímeros funcionalizados (PCL-g-MA) sintetizados na extrusora.....	68
Tabela 14 - ANOVA para resposta da massa molar viscosimétrica dos polímeros funcionalizados (PCL-g-MA) sintetizados na extrusora.....	68
Tabela 15 - Tabelas das massas molares numérica (Mn), ponderal (Mw) e Mw/Mn da PCL e dos polímeros funcionalizados sintetizados, no misturador interno e extrusora, a 160°C.	72
Tabela 16 - Efeitos estimados para o grau de enxertia dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 110° e 160°C no misturador interno.....	73
Tabela 17 - ANOVA para resposta do grau de enxertia dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 110° e 160°C no misturador interno.....	73
Tabela 18 - Efeitos estimados para o grau de enxertia dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA, sintetizados na extrusora.....	77
Tabela 19 - ANOVA para resposta do grau de enxertia dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA, sintetizados na extrusora.	78
Tabela 20 - Tabela dos valores médios de grafitação de MA na PCL para as sínteses no misturador interno a 110 e 160°C.....	81
Tabela 21 - Tabela dos valores médios de grafitação de MA na PCL para as sínteses na extrusora a 110 e 160°C.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM - American Standard for Testing and Methods

CH₄ - Metano

CO₂ - Dióxido de Carbono

DGP - Peróxido de Dicumila

DRX - Difração de Raio-X

KOH - Hidróxido de Potássio

MA - Anidrido maleico

PC - Policarbonato

PCL - Poli(ϵ -caprolactona)

PCL-g-MA - Poli(ϵ -caprolactona) enxertada com anidrido maleico

PHB - Poli(hidroxibutirato)

PLA - Poli(ácido láctico)

PS - Poliestireno

PVC - Poli(cloreto de vinila)

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

SAN - Estireno-co-acrilonitrila

SEC - Cromatografia por Exclusão de Tamanho

T - Temperatura absoluta

TPS - Amido termoplástico

ΔG_m - Energia livre de Gibbs da mistura

ΔH_m - Variação molar da entalpia de mistura

ΔS_m - Variação molar da entropia de mistura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1	Polímeros Biodegradáveis	21
2.2	Poli(ϵ -Caprolactona)	22
2.3	Funcionalização com Anidrido Maleico (MA)	23
2.4	Planejamento Experimental	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	Materiais.....	30
3.2	Metodologia.....	30
3.2.1	Enxertia dos Grupos Funcionais.....	30
3.2.2	Purificação do Polímero Funcionalizado.....	32
3.2.3	Planejamento Fatorial.....	32
3.3	Caracterizações	34
3.3.1	Determinação do Grau de enxertia.....	34
3.3.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	35
3.3.3	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	35
3.3.4	Reometria de Torque.....	36
3.3.5	Viscosidade Intrínseca.....	36
3.3.6	Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)	38
3.3.7	Termogravimetria (TG)	38
3.3.8	Difração de Raios – X (DRX)	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	40
4.2	Difração de Raios – X (DRX)	43

4.3	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	44
4.4	Termogravimetria (TG).....	48
4.5	Reometria de Torque	52
4.6	Superfície de respostas para a reometria de torque	56
4.7	Viscosidade intrínseca	61
4.7.1	Superfície de resposta para a massa molar viscosimétrica (Mv) dos polímeros sintetizados no misturador interno.....	63
4.7.2	Superfície de resposta para a massa molar viscosimétrica (Mv) dos polímeros sintetizados na extrusora.....	67
4.8	Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	72
4.9	Grau de enxertia do MA na PCL	72
4.9.1	Superfícies de respostas para o grau de enxertia das sínteses no misturador interno	72
4.9.2	Superfícies de respostas para o grau de enxertia das sínteses na extrusora	77
4.9.3	Eficiência de enxertia: Misturador interno versus Extrusora	81
5	CONCLUSÕES	85
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
	ANEXOS	93

1 INTRODUÇÃO

A preocupação ambiental e o desenvolvimento tecnológico sustentável têm estimulado pesquisas no campo da tecnologia “verde” usando as ciências e a engenharia para desenvolver materiais que favoreçam a um ciclo de vida fechado. Esta tendência diz respeito principalmente ao emprego de polímeros biodegradáveis, ou seja, polímeros em que a degradação se inicia primariamente pela ação enzimática de microrganismos quando estes estão dispostos em ambientes bioativos. O uso de polímeros biodegradáveis oferece uma série de vantagens, tais como: aumento da fertilidade do solo, uma vez que o ciclo destes polímeros proporciona matéria húmica estabilizada; acúmulo de baixos volumes de materiais plásticos descartados no meio ambiente e redução do custo na gestão de resíduos. Além disso, os polímeros biodegradáveis podem ainda ser reciclados em metabólitos úteis (monômeros ou oligômeros) por microrganismos e enzimas (Gross e Kalra, 2002).

Neste sentido, os poliésteres alifáticos, a exemplo da Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) são os compostos mais conhecidos, devido à sua excelente biodegradabilidade. Estes polímeros contêm grupos funcionais ésteres em suas estruturas, os quais são facilmente atacados por fungos através de hidrólise e oferecem uma variedade de propriedades, desde polímeros rígidos altamente cristalinos a polímeros dúcteis (CHANDRA E RUSTGI, 1998; Rosa *et al.*, 2005). Entretanto, tornar a PCL um material de aplicação prática é ainda um desafio, especialmente quando se requer a obtenção de uma mistura compatível com polímeros convencionais, como por exemplo: poli(cloreto de vinila) (PVC), policarbonato (PC), estireno-co-acrilonitrila (SAN), amido termoplástico (TPS) e poliestireno (PS) (Avérous, 2004; Balsamo *et al.*, 2006, Masek e Zaborski, 2014; Morais, 2015).

A fim de melhorar a compatibilidade com outros polímeros, a técnica de funcionalização por enxertia com anidrido maleico (MA) tem sido fortemente utilizada para a produção de materiais com maior desempenho e morfologia estabilizada. Uma vez que a reação de enxertia visa superar a baixa energia superficial entre os polímeros que poderá resultar em melhorias nas aplicações do tipo: revestimentos e na adesão com polímeros polares, metais e fibras de vidro. Torna-se bastante

interessante também quando empregada em uma mistura entre polímeros naturais e poliéster alifático, que poderá fornecer um material biodegradável (John *et al.*, 1997; Rzayev, 2011).

A funcionalização com anidrido maleico (MA) já é bem conhecida em polímeros convencionais, especialmente em polipropilenos e polietilenos e, estes têm sido utilizados para melhorar a compatibilidade com polímeros termoplásticos polares e a adesão a fibras de vidro e materiais compósitos (Roover *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 2002; Han *et al.*, 2009; Hu citado por Rzaev, 2011).

Apesar de o anidrido maleico ser muito reativo e bem utilizado na enxertia de poliolefinas convencionais, a sua utilização em poliésteres, como a PCL, tem sido pouco explorada. Algumas pesquisas apontam para a viabilidade e eficácia da funcionalização de poliésteres alifáticos e aromáticos biodegradáveis com o grupo anidrido maleico (John *et al.* 1997; Carlson *et al.*, 1999; Mani *et al.*, 1999; Bhattacharya e Misra, 2004; Nabar *et al.*, 2005).

Portanto, a enxertia da PCL com anidrido maleico (PCL-g-MA), gerando um polímero funcionalizado biodegradável, torna-se bastante relevante do ponto de vista científico e tecnológico, uma vez que os estudos com este material ainda são escassos no sentido do aprimoramento de suas propriedades, aplicações e avaliação da degradabilidade deste. Além disso, a síntese desse polímero funcionalizado pode ser um ponto de partida para novos avanços na produção de materiais com características que contribuam para um ciclo ambientalmente sustentável, após o descarte do produto final, sejam estes através de misturas entre o PCL-g-MA e polímeros naturais ou sintéticos (os quais em sua maioria não são susceptíveis ao ataque imediato de microrganismos), ou na forma de compósitos PCL-g-MA e fibras ou cargas naturais (ex. amido, fibras, argilas, etc).

Esta pesquisa teve como objetivo desenvolver um polímero funcionalizado biodegradável, PCL-g-MA, cuja síntese parte da introdução ou enxertia de grupos anidrido maleico na poli(ϵ -caprolactona) – PCL por meio de um misturador interno e por extrusão reativa. Avaliando os efeitos das concentrações de anidrido maleico (MA) e de peróxido de dicumila (DCP), assim como também das temperaturas de sínteses propostas. Para otimização das respostas obtidas na funcionalização da PCL foi utilizado um tratamento estatístico, visando comparar os efeitos das variáveis e dos processos empregados para uma melhor eficiência da enxertia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros Biodegradáveis

São materiais degradáveis, em que a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO₂, CH₄, componentes celulares e outros produtos, segundo estabelecido pela “American Standard for Testing and Methods” (ASTM-D-833). Ou de outro modo, são materiais que se degradam em dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas. Descobertos há cerca de 10 anos, os plásticos biodegradáveis, também denominados plásticos biológicos ou bioplásticos, hoje ainda têm uma participação mínima no mercado internacional. Apesar da vantagem de sua aplicação quanto à preservação do meio ambiente, os plásticos biológicos são mais caros, e têm aplicações mais limitadas que os sintéticos (Lee e Choi, 1998; Chandra e Renu, 1998; Rosa *et al.*, 2004).

Os principais polímeros biodegradáveis são os poliésteres baseados nos ácidos hidróxi-carbônicos. Os poliésteres biodegradáveis ainda apresentam um custo elevado, mas já despertam grande interesse pelo fato de serem produzidos por fermentação ou rotas sintéticas acessíveis. Entre os polímeros biodegradáveis mais conhecidos, destacam-se o poli(hidroxibutirato) – PHB, a poli(ε-caprolactona) – PCL, o poli(ácido láctico) – PLA e copolímeros biodegradáveis (Ecoflex® da BASF, e Eastar Bio® da Eastaman Chemical Company). Estes polímeros apresentam excelentes aplicações no setor de embalagens e filmes flexíveis, devido a sua alta resistência à umidade, à gordura, à mudança de temperatura e propriedade de barreira a gases. Eles também são potenciais matérias primas para uso como biomateriais, no desenvolvimento de dispositivos de osteosíntese, suturas, implantes e liberação controlada de ativos (Casarin *et al.*, 2013).

Recentemente, o uso de plásticos biodegradáveis nos vários campos industriais tem aumentado rapidamente. Vários tipos de plásticos biodegradáveis têm sido desenvolvidos. Entre estes plásticos biodegradáveis, a Policaprolactona (PCL) foi desenvolvida como um plástico biodegradável do tipo de poliéster alifático derivado da síntese química de petróleo bruto. Algumas características da PCL são: boa resistência ao cloro, baixo ponto de fusão (60°C), baixa viscosidade e fácil

processabilidade. O baixo ponto de fusão da PCL é adequado para ser utilizado na compostagem, como meio de descarte do mesmo, uma vez que a temperatura obtida durante a compostagem é superior a 60°C. A PCL é usada principalmente em resinas para revestimentos de superfície, adesivos, couro sintéticos e tecidos. Também está sendo utilizada para fabricar reforços de calçado e talas ortopédicas, sacos para compostagem, suturas e fibras. Ela é muitas vezes misturada com amido para se obter um material com propriedades biodegradáveis, de modo a reduzir o seu preço (Funabashi *et al.*, 2007). A Figura 1 ilustra a estrutura molecular da PCL.

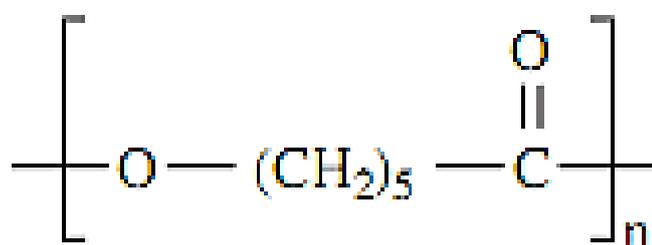


Figura 1- Estrutura química da poli(ε-caprolactona) – PCL.

2.2 Poli(ε-Caprolactona)

A Policaprolactona (PCL) foi desenvolvida como um plástico biodegradável do tipo, poliéster alifático, derivado do petróleo (fontes fósseis). Embora não seja produzida a partir de fontes naturais renováveis, como o amido, ela é completamente biodegradável (Joshi, 2008).

A PCL biodegrada dentro de alguns meses até alguns anos, dependendo do peso molecular, do grau de cristalinidade, e das condições de degradação a que esta for submetida. Muitos micróbios na natureza são capazes de biodegradar completamente a PCL. Neste caso, a fase amorfa é degradada primeira, resultando em um aumento no grau de cristalinidade, enquanto que o peso molecular permanece constante. Em seguida, as quebras das ligações de éster resultam em perda de massa. O polímero degrada-se por cisão das cadeias, a temperaturas mais elevadas. Outra maneira de degradação é a auto catalisação, fenômeno que ocorre durante a hidrólise através da liberação de ácidos carboxílicos, mas também pode ser catalisada por enzimas, que resultam na decomposição mais rápida. Enquanto

que a PCL pode ser degradada enzimaticamente no ambiente, no corpo humano esta não sofre este tipo de degradação. A sua ampla aplicabilidade e as interessantes propriedades (degradabilidade controlada, miscibilidade com outros polímeros, biocompatibilidade) faz desse polímero um material bastante útil (Labet e Thielemans, 2009).

A estrutura química da PCL é composta por um grupo éster relativamente polar e por cinco grupos metileno apolar, estes são responsáveis pelo caráter hidrofóbico apresentado pelo polímero, ou seja, não ocorre boa interação da água com o mesmo, diferentemente do que se espera de outros poliésteres que são altamente hidrofílicos, como exemplo, a poliamida. Uma vez que a hidrólise enzimática (principal processo de degradação sofrido pelos ésteres) depende do caráter hidrofóbico característico da cadeia polimérica, o ataque por microorganismos ocorre na superfície do polímero, caso a PCL apresentasse uma alta hidrofilicidade, o início da degradação por hidrólise poderia ser facilitado (França, 2014).

2.3 Funcionalização com Anidrido Maleico (MA)

O anidrido maleico (MA) e os seus análogos isoestruturais, tais como: os ácidos maleico, fumárico, citracónico e itacônico, assim como também os derivados amidas, imidas, ésteres e nitrilas são monômeros polifuncionais e têm sido sucessivamente empregados como enxertos (síntese de polímeros funcionalizados) para a modificação de vários polímeros termoplásticos. Como exemplo, tem-se: as poliolefinas e as poliamidas, polímeros biodegradáveis, polissacarídeos e borrachas naturais e sintéticas. Sendo também utilizados para a produção de materiais de engenharia que requeiram alto desempenho, na bioengenharia e em materiais nanoestruturados (Rzayev, 2011).

A introdução ou a reação de enxertia do anidrido maleico em polímeros 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 e contínuo e não utilizar solventes (RZAYEV, 2011). A funcionalização por meio do processamento em extrusora dupla rosca faz com que esses equipamentos atuem tal como um reator de fluxo contínuo,

desempenhando um papel cada vez mais importante na produção de polímeros modificados para aplicações industriais (Sathe *et al.*, 1994; Cha e White, 2001).

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 macroradicais, os quais poderão reagir com os monômeros dos grupos funcionais originando o polímero funcionalizado ou polímero enxertado (Cartier & Hu, 1998a; Cartier & Hu, 1998b; Moad, 1999; Passaglia *et al.*, 2009).

A Figura 2 apresenta a reação de decomposição térmica do peróxido de dicumila. A figura 3 apresenta o esquema de enxertia do anidrido maleico na PCL, na primeira etapa, ocorre a cisão da cadeia do iniciador que produz radicais que, em seguida, irão atuar na abstração de hidrogênios da PCL. Na segunda etapa, o radical da cadeia da PCL conduz a uma cisão- β , uma reação intramolecular rápida que parece ser predominante no estado fundido e na presença de peróxidos orgânicos. Na terceira etapa, ocorre a adição de uma ligação dupla ao radical a partir da cisão- β que conduz à enxertia do anidrido maleico no final da cadeia. A reação de recombinação irá conduzir a um produto, conforme já reportado por John *et al.* (1997). Tal como representado no produto I ou uma homopolimerização como ilustrado em II.

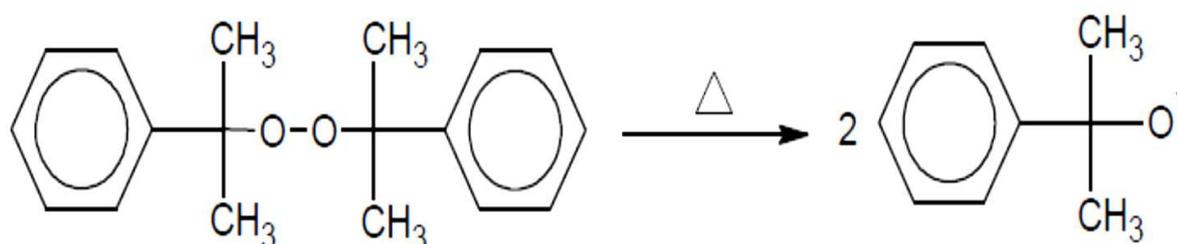


Figura 2 - Decomposição térmica do peróxido de dicumila.

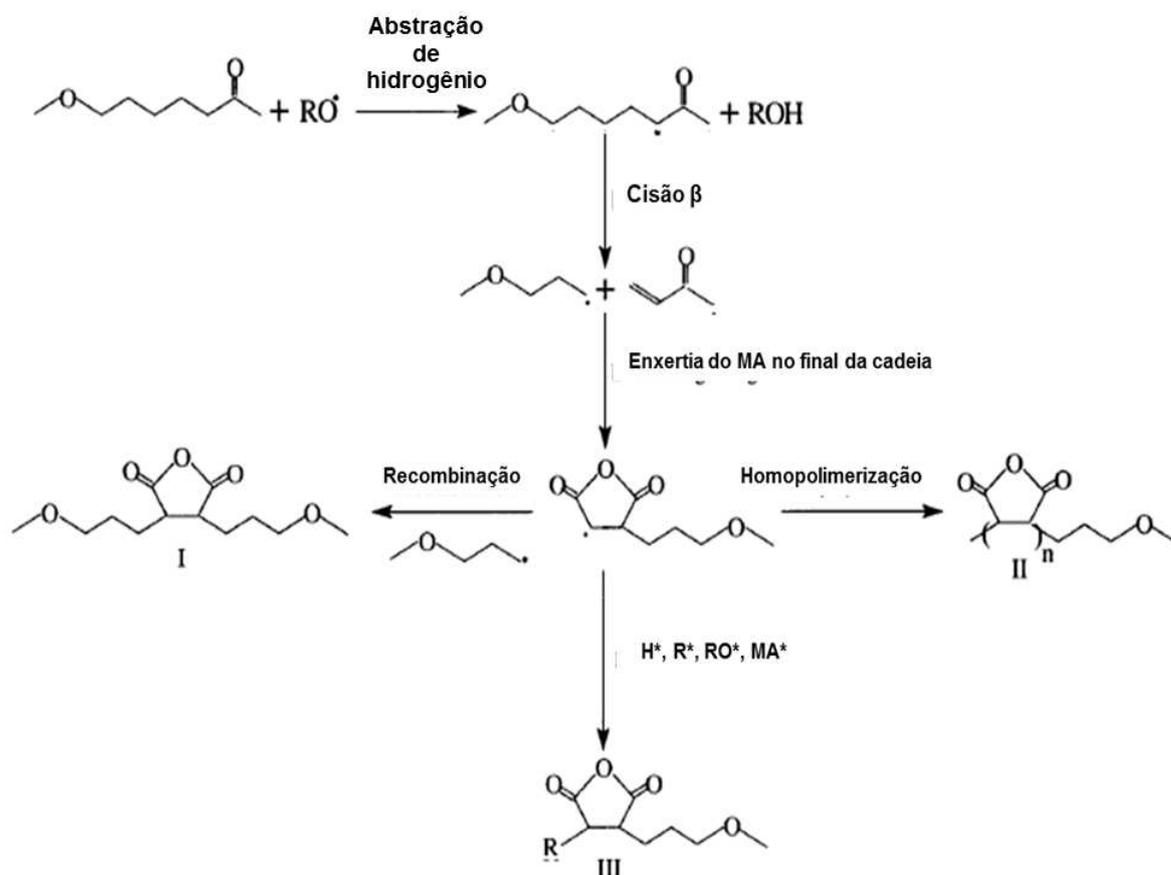


Figura 3 - Mecanismo de enxertia do anidrido maleico na poli(ε-caprolactona) (Adaptado de John, 1997).

Alguns estudos relatam a funcionalização de poliésteres e de poliolefinas com anidrido maleico e avaliam a eficácia da funcionalização dos mesmos, assim como também o seu emprego em compósitos poliméricos:

John *et al.* (1997) enxertaram o anidrido maleico na PCL em um misturador interno e em uma extrusora utilizando peróxido de dicumila como iniciador. O estudo investigou o efeito da temperatura de processamento tanto no misturador quanto na extrusora e de diferentes concentrações de monômero e iniciador. Os resultados indicaram que a reação de enxerto do MA na PCL foi confirmada por técnicas de RMN e FTIR. Para um determinado nível de peróxido, as temperaturas mais altas de processamento favoreceram um maior percentual de MA enxertado. Observou-se uma temperatura e concentração do iniciador ótima (0,3%) para uma maior porcentagem de anidrido maleico na PCL e após isso esta foi diminuída. Apesar da eficiência na grafitação da PCL, os autores utilizaram velocidades de

extrusão e de alimentação muito baixas, o que não favorece a reprodução das mesmas condições empregadas neste estudo nos dias atuais, considerando a evolução dos equipamentos usados para a extrusão reativa (extrusoras e misturadores).

Mani *et al.* (1999) relataram que o anidrido maleico foi enxertado em poliésteres alifáticos e aromáticos por extrusão reativa na presença de um iniciador de radicais livres utilizando uma extrusora de dupla rosca. A reação de enxerto foi confirmada por análises espectroscópicas e por espectros de RMN, os resultados indicaram que os enxertos consistem em unidades de anidrido succínico simples. O teor de enxerto foi determinado por um método de titulação não aquoso. Foram estudados os efeitos da concentração do iniciador e do monómero e a temperatura de reação na enxertia e na viscosidade intrínseca. A baixa percentagem de enxerto em poli (ácido láctico) foi observada devido à presença de locais de radicais livres limitados na estrutura do polímero. As concentrações de monómero, iniciador e temperatura afetam o teor de enxertia com mínima degradação.

Lanzilotta *et al.* (2002) estudaram a modificação por extrusão reativa do PLA com MA para síntese do copolímero PLA-g-MA. De acordo com os autores, a melhoria das propriedades foi alcançada no emprego do copolímero em compósitos PLA/linho, entretanto, esses resultados não justificaram os custos do processamento.

Plackett (2004) funcionalizou o PLA com o MA em clorobenzeno em uma solução com peróxido de benzoíla a 130 ° C, sob atmosfera de argônio durante 4 h. O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar o PLA-g-MA e estudar se o uso deste aditivo pode melhorar as propriedades de biocompósitos de PLA. O autor investigou o efeito do PLA-g-MA como um aditivo por três métodos: (1) com uma composição disponível comercialmente L-PLA e de fibra de madeira em um misturador Brabender; (2) com uma composição disponível comercialmente L-PLA e nanoargila em um misturador Haake e, (3) no tratamento da solução de fibras de juta, as quais foram utilizadas para preparar compostos de juta-PLA por um processo de moldagem por compressão. Por MEV, os compostos de madeira/PLA indicaram melhoria na adesão, o que pode ter sido devido à presença do PLA-g-MA. Os compósitos de juta-PLA mostraram uma redução na resistência à tração, resultante da adição do PLA-g-MA com as fibras. A adição do PLA enxertado

apresentou mudanças no padrão de difração dos compósitos. De acordo com os autores, esse efeito pode estar relacionado com mudanças na cristalinidade do PLA.

Zhang *et al.* (2004) utilizaram o MA na compatibilização reativa do poli(ácido láctico) (PLA), visando melhorar as propriedades mecânicas do PLA/amido. A adesão interfacial entre o amido e o PLA foi significativamente melhorada e as propriedades mecânicas aumentaram substancialmente em comparação com as misturas PLA/amido. Os compósitos PLA/amido compatibilizados com 1% em peso de MA e 10% em peso do iniciador L101 resultaram em uma maior resistência à tração. No entanto, demonstrou-se que o alongamento até a ruptura permaneceu quase o mesmo que a composição PLA virgem/amido.

Bettini (2001) utilizou o anidrido maleico para ser enxertado com o polipropileno em uma extrusora dupla rosca. A alta concentração de peróxido provocou uma elevação da percentagem de MA enxertado e uma redução do peso molecular. Os PPs enxertados com anidrido maleico apresentaram maiores percentagens de cristalinidade e temperaturas de fusão mais baixas, o aumento da percentagem de cristalinidade foi atribuído à redução do peso molecular e ao aumento da polaridade das amostras enxertadas, a redução da temperatura de fusão ocorreu devido à presença de possível ramificação.

Piming (2014) realizou a enxertia do anidrido maleico (MA) em poli (ácido láctico) (PLA) na presença de estireno usando uma metodologia de enxerto de radicais livres. O grau de enxerto de MA aumentou de 0,65% em peso para 1,1% em peso, onde a eficiência de enxerto de MA foi de 27%. O grau de enxertia de MA aumentou com o aumento na concentração de MA e mostrou um máximo a 180°C. Os mecanismos de enxerto de MA na presença de estireno foram analisados com base na titulação, análise termogravimétrica e resultados de infravermelhos, isto é, o MA é enxertado em cadeias de PLA através de monômeros simples. A estabilidade térmica do PLA foi comprometida até certo ponto pelo enxerto de MA, resultando em reduções na temperatura de decomposição (Td-5%) e peso molecular do PLA. Além disso, as temperaturas de cristalização e fusão do PLA foram ligeiramente reduzidas após o enxerto.

Muñoz (2016) realizou a enxertia do anidrido maleico no PP utilizando a montmorilonita orgânica usada como suporte para o peróxido, através de um planejamento fatorial, onde a concentração de anidrido maleico, a concentração de

peróxido e o tempo de reação foram variados. Foi observado que a estrutura do PP enxertada, apresentou ramificações mais longas na presença da argila, um aumento na concentração do peróxido causou um aumento na enxertia do MA e uma redução na massa molar, por outro lado, o aumento na concentração do MA resultou em um aumento significativo na viscosidade.

2.4 Planejamento Experimental

Quando se deseja estudar os efeitos e influência das variáveis e avaliar muitas variáveis simultaneamente com confiabilidade estatística dos resultados, o planejamento fatorial tem sido bastante utilizado nos mais diversos experimentos. Para o planejamento dos experimentos, precisam-se determinar quais são os fatores e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar. Necessita-se definir os objetivos a serem alcançados com os experimentos, pois isso determinará o tipo de planejamento experimental que deve ser utilizado.

No planejamento fatorial são investigados as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta ou respostas. Se a combinação de k fatores for investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de $2k$ experimentos. Normalmente, os níveis dos fatores quantitativos (concentração de uma substância, valores de pH, etc.) são nomeados pelos sinais – (menos) para o nível mais baixo e + (mais) para o nível mais alto. Porém, o importante está na relação inicial entre o sinal dado e o efeito obtido, não sendo um critério definido a nomeação dos sinais. Para fatores qualitativos (tipos de ácidos, tipos de catalisadores, etc.), como não existem valores altos ou baixos, fica a critério do pesquisador nomear os seus níveis (Davies, 1993; Souza, 2007).

Dentro deste planejamento de experimentos, o planejamento fatorial de dois níveis tem grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta de interesse. Para executar um planejamento fatorial especificam-se os fatores ou variáveis a serem analisados e os níveis em que cada fator será estudado. Geralmente, estes níveis são classificados em alto e baixo. Quando se trabalha com três variáveis em dois níveis diferentes, há oito possibilidades de combinações. Estes oito experimentos resultam de um planejamento fatorial 2^3 (Souza, 2007).

Com as respostas, determina-se se cada variável estudada tem ou não influência no estudo realizado. Com os efeitos, constrói-se o modelo matemático que possibilita simular valores de respostas no intervalo estudado.

Na literatura há diferentes métodos para se avaliar efeitos e coeficientes significativos. Dentre os mais usados, destaca-se a análise de variância (ANOVA), o gráfico de probabilidade normal (distribuição normal) e a comparação de efeitos com uma medida independente da variabilidade e as avaliações de significância para a decisão estatística com o emprego do teste t (distribuição de Student) (Davies, 1993; Barros Neto, 2002; Souza, 2007).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

- A Poli (ϵ -caprolactona) (PCL), de nome comercial Capa[®] 6500, possui IF= 7,9 g/10min (160°C/2,16kg) fabricada pela Perstorp Winning Fórmulas. No Anexo A encontra-se a ficha técnica com mais informações do fabricante.
- Peróxido de Dicumila (DCP), fabricada pela Sigma-Aldrich Brasil Ltda. No anexo B encontra-se a ficha técnica com mais informações do fabricante.
- Anidrido Maleico (MA), pó 95% de pureza, fabricado pela Sigma-Aldrich Brasil Ltda. No anexo C encontra-se a ficha técnica com mais informações do fabricante.

3.2 Metodologia

3.2.1 Enxertia dos Grupos Funcionais

A funcionalização da poli(ϵ -caprolactona) foi realizada em um misturador interno, reômetro de torque Thermocientific PolyLab QC, operando a 110°C e 160°C, com velocidade do rotor de 60 rpm, durante 10min e com fator de enchimento de 70%. O outro método de síntese foi realizado em uma extrusora dupla rosca corrotacional, interpenetrante, modular, com razão L/D de 40, modelo ZSK 18 mm, Werner-Pfleiderer, Coperion. Antes da mistura por extrusão, os materiais foram pré-misturados a seco manualmente para promover uma maior homogeneização. Para todas as misturas, as seguintes condições de processo foram utilizadas: taxa de alimentação de 3 kg/h; velocidade das roscas de 250 rpm; perfil de temperatura na zona de alimentação de 80°C e nas demais zonas a temperatura fixada em 110° ou 160°C, de acordo com o proposto no estudo. O material resultante foi granulado logo após sua extrusão.

Foram analisados também o efeito da concentração (0,3 e 1,0 v/v)% do iniciador peróxido de dicumila (DCP), com uma concentração de monômero MA, variando em 2,5 e 5,0 (m/m)%. A Figura 4 ilustra o esquema de síntese dos polímeros funcionalizados:

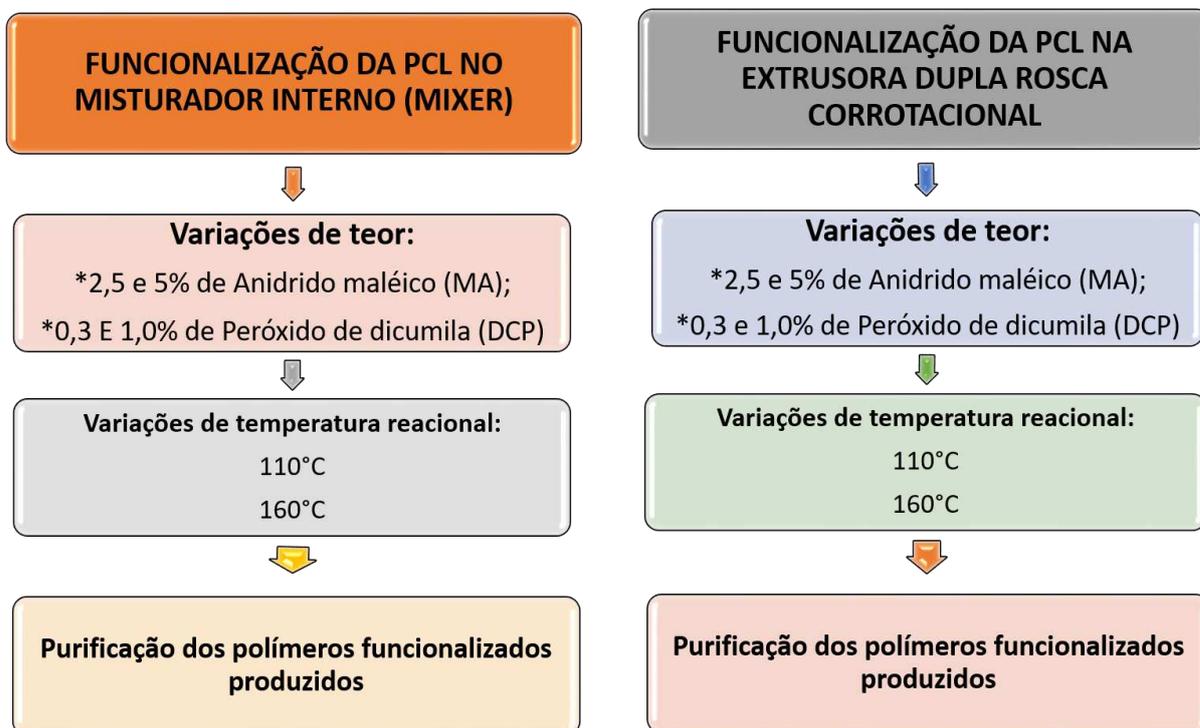


Figura 4 -Esquema de síntese dos polímeros funcionalizados no misturador interno e na extrusora dupla rosca

A Figura 5 ilustra o perfil de rosca utilizada no processamento das blendas e dos polímeros puros. A configuração da rosca possui seções de mistura com elementos dispersivos e distributivos. A zona de alimentação principal dos materiais pré-misturados está indicada na Figura 5 com a seta para baixo. As setas voltadas para cima são de pontos de degasagem (vents).

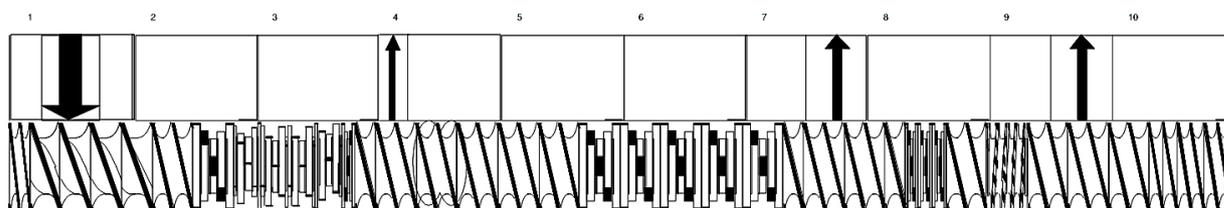


Figura 5 - Perfil de rosca da extrusora dupla rosca corrotacional Coperion ZSK 18K.

3.2.2 Purificação do Polímero Funcionalizado

Antes de ser caracterizada, a poli(ϵ -caprolactona) modificada foi purificada para remoção de monômeros residuais e outros possíveis produtos secundários. Uma porção do polímero enxertado foi dissolvida no xileno a 120°C com agitação e, submetida a refluxo durante 4-5 h. A solução foi filtrada em metanol e, o polímero precipitado, foi lavado com mais metanol e então deixado para secar sob vácuo por 24 h a 40°C.

3.2.3 Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial foi realizado no software Statistica 7, as variáveis e limites inferiores e superiores estão descritos na Tabela 1, foi utilizado um planejamento 2^3 com replica, onde as mesmas estão descritas nas tabelas com a letra "r". Os experimentos foram realizados de modo aleatório para minimizar erros sistemáticos, conforme apresentado nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 1 - Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial no misturador interno e extrusora.

<i>Variáveis</i>	<i>Nivel inferior (-)</i>	<i>Nivel superior (+)</i>
Temperatura (°C)	110	160
Anidrido Maleico (%)	2,5	5,0
Peróxido de Dicumila (%)	0,3	1,0

Tabela 2 - Matriz planejamento e valores das respostas para cada experimento realizado com os polímeros funcionalizados sintetizados no misturador interno (misturador interno).

Ensaio	MA (%)	DCP (%)	Temperatura (°C)	Torque Médio (N.m)	Teor de Grafitização (%gMA)	Massa Molar Viscosimétrica Mv (kg/mol)
1	2,5	0,3	110	3,31	0,85	2,84
2	5,0	0,3	110	3,27	1,27	7,28
3	2,5	1,0	110	3,61	0,39	5,63
4	5,0	1,0	110	3,16	0,71	8,26
5	2,5	0,3	160	2,00	0,88	9,62
6	5,0	0,3	160	1,70	0,95	8,05
7	2,5	1,0	160	4,69	1,59	12,71
8	5,0	1,0	160	2,74	1,37	10,31
9 (r)	2,5	0,3	110	3,34	0,78	4,42
10 (r)	5,0	0,3	110	3,29	1,74	6,14
11 (r)	2,5	1,0	110	3,63	0,81	7,18
12 (r)	5,0	1,0	110	3,19	1,10	7,69
13 (r)	2,5	0,3	160	1,97	0,95	8,26
14 (r)	5,0	0,3	160	1,73	1,35	9,68
15 (r)	2,5	1,0	160	4,90	1,03	10,21
16 (r)	5,0	1,0	160	2,56	1,47	8,15

Tabela 3 - Matriz planejamento e valores das respostas para cada experimento realizado com os polímeros funcionalizados sintetizados na extrusora.

Ensaio	MA (%)	DCP (%)	Temperatura (°C)	Teor de Grafitização (%gMA)	Massa Molar Viscosimétrica Mv (kg/mol)
1	2,5	0,3	110	0,8335	9,0973
2	5,0	0,3	110	0,7354	8,0937
3	2,5	1,0	110	1,0541	8,0654
4	5,0	1,0	110	0,8825	8,2641
5	2,5	0,3	160	1,765	3,2668
6	5,0	0,3	160	2,0592	5,5998
7	2,5	1,0	160	1,3483	6,1595
8	5,0	1,0	160	1,2502	11,0574
9 (r)	2,5	0,3	110	0,7199	6,7963
10 (r)	5,0	0,3	110	0,9097	6,6654
11 (r)	2,5	1,0	110	1,2607	7,3768
12 (r)	5,0	1,0	110	0,6703	7,6976
13 (r)	2,5	0,3	160	1,3287	3,5125
14 (r)	5,0	0,3	160	1,4283	3,8463
15 (r)	2,5	1,0	160	1,1406	7,2807
16 (r)	5,0	1,0	160	1,7577	10,2461

3.3 Caracterizações

3.3.1 Determinação do Grau de enxertia

O teor de anidrido no polímero enxertado foi determinado por titulação dos grupos de ácidos derivados das funções anidrido, usando o procedimento descrito na literatura (John *et al.*, 1997): uma da amostra extraída foi submetida a refluxo em xileno saturado com água. A solução foi titulada com 0,05 N de KOH etanólico, utilizando azul de timol em dimetilformamida como indicador. Um excesso de KOH foi adicionado e a cor azul escura foi titulada por meio de um ponto de extremidade amarela por adição de ácido clorídrico isopropanóico 0,05N antes da solução resfriar. O PCL-g-MA foi completamente solúvel em xileno saturado de água e não

precipitou durante a titulação. Um ensaio em branco foi realizado com o mesmo método e o resultado foi reportado de acordo com a Equação 1:

$$\%gMA = \frac{N(V_1 - V_2) \times 98,06}{2 \times W \times 1000} \times 100\% \quad (1)$$

Onde,

N = normalidade do KOH

V₁ = Volume da titulação da PCL

V₂ = Volume da titulação da PCL-g-MA

W = Massa da amostra

3.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi realizada em um Espectrômetro Spectrum 400 da Perkin Elmer FT-IR/FT-NIR Spectrometer, com varredura de 4000 a 650 cm⁻¹ no modo ATR. O ensaio foi realizado na PCL pura, no anidrido maleico e nas amostras purificadas após a enxertia do MA, em forma de pó de ambas as amostras sintetizadas no misturador.

3.3.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As amostras após a purificação, sob a forma de pó, foram submetidas a ondas de radiofrequência e seus núcleos foram excitados. Foram analisadas apenas as amostras com a composição 5%MA e 0,3% de DCP, sintetizadas no misturador interno e na extrusora, por serem representativas, uma vez também que os espectros de infravermelho indicam as bandas características da enxertia do MA nas mesmas.

As medidas de tempo de relaxação spin-rede (T₁) foram realizadas em um Espectrômetro Maran Ultra 23, operando-se a 23 MHz para ¹H. O tempo de relaxação, T₁, foi determinado usando-se a técnica de inversão-recuperação (180° - t - 90°). O pulso de 90° foi de 4,6 μs.

Todas as amostras foram analisadas em seus estados originais, sem nenhum tipo de pré-tratamento. Alíquotas de 2 gramas foram inseridas em tubos de vidro temperado de 18mm de diâmetro e deixadas em repouso na sonda do equipamento por 10 minutos para a estabilização térmica a 30 ± 1 °C.

Os tempos de relaxação longitudinal, ou spin-rede, foram obtidos a partir da sequência de pulsos Inversão-Recuperação. Os sinais de recuperação obtidos foram ajustados de acordo com a função:

$$M_z(t) = \sum_n A_n \left[1 - 2 \exp\left(\frac{-t}{T_{1n}}\right) \right] + k \quad (2)$$

Onde T_{1n} é o tempo de relaxação de cada região da matriz polimérica, ou seja, regiões com mobilidades características de acordo com o ambiente químico em que se encontram. A_n é a fração ou percentual de cada uma dessas regiões e k é um parâmetro de ajuste da linha base do sinal para correção do ruído intrínseco.

3.3.4 Reometria de Torque

Mudanças no valor do torque para o polímero puro e para as reações de enxertia foram monitoradas em um reômetro de torque Thermocientific PolyLab QC, operando a 110 e 160 °C, com velocidade do rotor de 60 rpm, durante 10min. Os valores do torque médio foram reportados para as amostras em duplicatas, segundo o proposto no planejamento, com os devidos erros.

3.3.5 Viscosidade Intrínseca

As medidas de viscosidade intrínseca, $[\eta]$, dos polímeros puros e funcionalizados foram realizadas segundo norma ASTM D 4603 empregando um viscosímetro Ubbelohde nº1. Este método permite determinar a viscosidade intrínseca dos polímeros com o tempo de fluxo da solução com uma única concentração. Isto significa que não existe a necessidade de medidas adicionais de tempos de fluxo fazendo sucessivas diluições da solução original. O solvente utilizado foi o tolueno P.A. As amostras foram analisadas da forma como obtidas no

misturador interno ou na extrusora e, soluções com concentrações de 0,003 g/mL foram preparadas. Cada amostra foi dissolvida no solvente a $30^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$, por um tempo máximo de 30 min, e após completa solubilização, cada solução foi filtrada, colocada no viscosímetro e foram realizadas a média de 3 tempos para cada amostra.

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ de uma solução polimérica está relacionada à massa molar viscosimétrica média do polímero que pode ser estimada através da equação de Mark-Houwink, conforme a Equação 3:

$$[\eta] = K (M_v)^{\alpha} \quad (3)$$

Onde: K e α são constantes que dependem do polímero, do solvente e da temperatura do ensaio de viscosimetria. Estas constantes são tabeladas em manuais técnicos.

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ é obtida pela extrapolação das viscosidades inerente (η_{iner}) e específica reduzida (η_{red}) de soluções diluídas para a concentração zero (Lucas *et al.*, 2001). A partir da viscosidade intrínseca de um polímero, a massa molar pode ser calculada aplicando-se a equação de Mark-Houwink.

No limite da concentração $c \rightarrow 0$ a viscosidade da solução tende à viscosidade do solvente, $\eta \rightarrow \eta_0$; portanto $\eta_{red} \rightarrow 1$. Porém, a viscosidade inerente tende a um valor finito, que chamamos viscosidade intrínseca $[\eta]$, Equação 4:

$$\text{Viscosidade intrínseca: } [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{iner} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \quad (4)$$

Os valores de viscosidade relativa, viscosidade específica, viscosidade específica reduzida e viscosidade inerente são obtidos pelas seguintes equações:

$$\text{Viscosidade relativa: } \eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \text{ (adimensional)} \quad (5)$$

Onde: t = tempo de escoamento e t_0 = tempo de escoamento do solvente puro.

$$\text{Viscosidade específica: } \eta_{\text{esp}} = \eta_{\text{rel}} - 1 = \left(\frac{t-t_0}{t_0} \right) \quad (6)$$

$$\text{Viscosidade específica reduzida: } \eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{esp}}}{c} \quad (7)$$

Onde: c = concentração da solução, usualmente expressa em g/cm^3 (g/mL) ou g/dL ($1 \text{ g/dL} = 0.01 \text{ g/cm}^3$).

$$\text{Viscosidade inerente: } \eta_{\text{iner}} = \frac{\ln(\eta_{\text{rel}})}{c} \quad (8)$$

Os valores de viscosidade específica reduzida (η_{red}) e viscosidade inerente (η_{iner}) são plotados num gráfico em função da concentração do polímero no solvente (c). Extrapolando-se a reta para uma concentração tendendo a zero, obtém-se nesse ponto o valor da viscosidade intrínseca $[\eta]$.

3.3.6 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

As análises de cromatografia foram realizadas em um equipamento HT-GPC-module 350A, da marca Viscotek-Malven, com colunas GPC HT-806M da marca Shodex. As amostras de PCL após a enxertia foram solubilizadas em Tetrahydrofurano, a 40°C , utilizado também como eluentes. Padrões de poliestireno foram utilizados para calibração do equipamento.

3.3.7 Termogravimetria (TG)

As análises de TG foram realizadas em um aparelho Shimadzu DTG 60H, empregando-se cerca de $5 \pm 0,5$ mg das amostras purificadas, sintetizadas no misturador interno, a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e vazão do gás de $100 \text{ mL}/\text{min}$ da temperatura ambiente até 500°C , utilizando atmosfera inerte de nitrogênio.

3.3.8 Difração de Raios – X (DRX)

A análise de DRX, para os polímeros funcionalizados e da PCL purificados e do MA foram conduzidas em um aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40kV, corrente de 30mA, varredura entre 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min. Foram relatadas apenas as curvas referentes as amostras sintetizadas no misturador interno.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 6 e 7, ilustram os espectros da PCL pura, do anidrido maleico e seus polímeros funcionalizados, com 0,3 e 1,0% de DCP e 2,5 e 5,0% de MA, sintetizados a 110 e 160°C. Observam-se as seguintes bandas de absorção comuns nas Figuras 6 e 7: 2952 e 2863 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação CH_2 ; em 1724 cm^{-1} , refere-se ao estiramento da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) do grupo éster da PCL; as bandas em 1487 e 1364 cm^{-1} representam o estiramento dos grupamentos CH no CH_2 ; as bandas em 1268, 1160 e 1294 cm^{-1} referem-se ao alongamento na fase cristalina das ligações $\text{C}-\text{O}$ e $\text{C}-\text{C}$; em 1240 cm^{-1} , estiramento assimétrico do $\text{C}-\text{O}-\text{C}$; em 1170 cm^{-1} , estiramento simétrico do $\text{C}-\text{O}-\text{C}$; em 1156 cm^{-1} , alongamento das ligações $\text{C}-\text{O}$ e $\text{C}-\text{C}$ da fase amorfa (Elzein *et al.*, 2004).

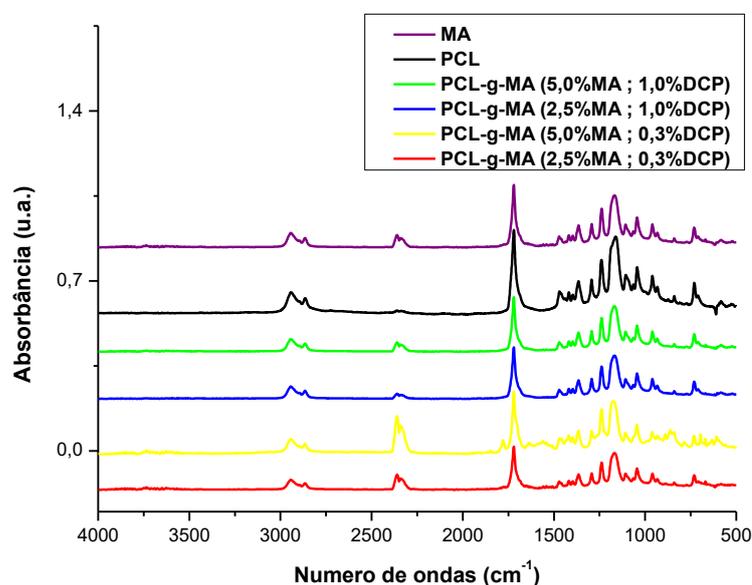


Figura 6 - Espectros de FTIR da PCL, do MA e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 110°C.

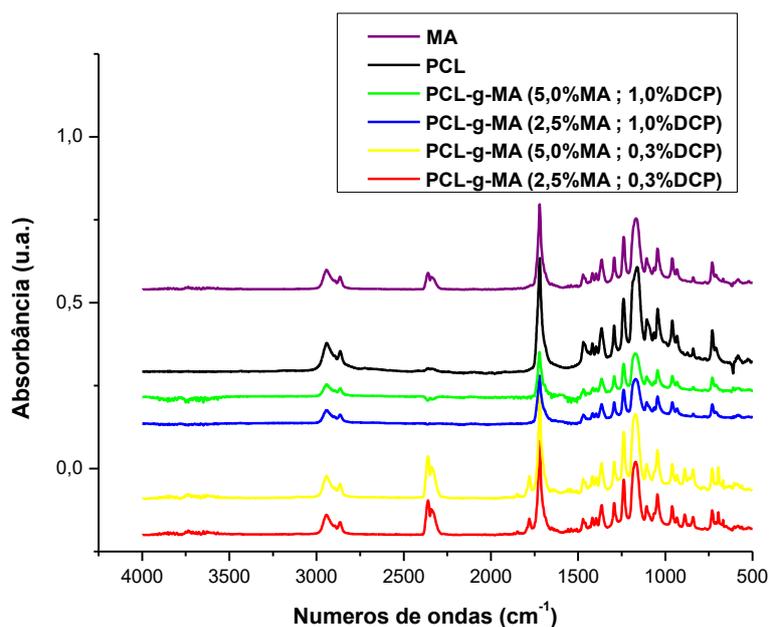


Figura 7 - Espectros de FTIR da PCL, do MA e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 160°C.

As Figuras 8 e 9 ilustram as regiões de ampliação dos espectros de FTIR da PCL pura, do anidrido maleico e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 110 e 160°C. Para o MA, verifica-se o pico característico em 1720 cm^{-1} , referente ao estiramento da carbonila (C=O) da estrutura cíclica do MA. A presença de picos 1780 e 1850 cm^{-1} na composição com 5,0% de MA e 0,3% de DCP à 110°C, estão associadas aos grupos funcionais anidridos relacionados à enxertia dos grupos MA nas cadeias da PCL. No entanto, nota-se a partir das regiões de ampliação para as composições com 2,5% MA e 0,3% de DCP a 110° e 160°C, o início do aparecimento das bandas referentes ao grupo anidrido maleico nas cadeias da PCL, com pouca intensidade, possivelmente devido ao baixo grau de enxertia. Já para os polímeros sintetizados com 1,0% de DCP, não são observados os picos 1780 e 1850 cm^{-1} , isto ocorre devido a reações durante a enxertia esses resultados corroboram com os estudos de (Jonh *et al.* 1997; Mani *et al.*, 1999; WU, 2003; Oromiehie *et al.*, 2014).

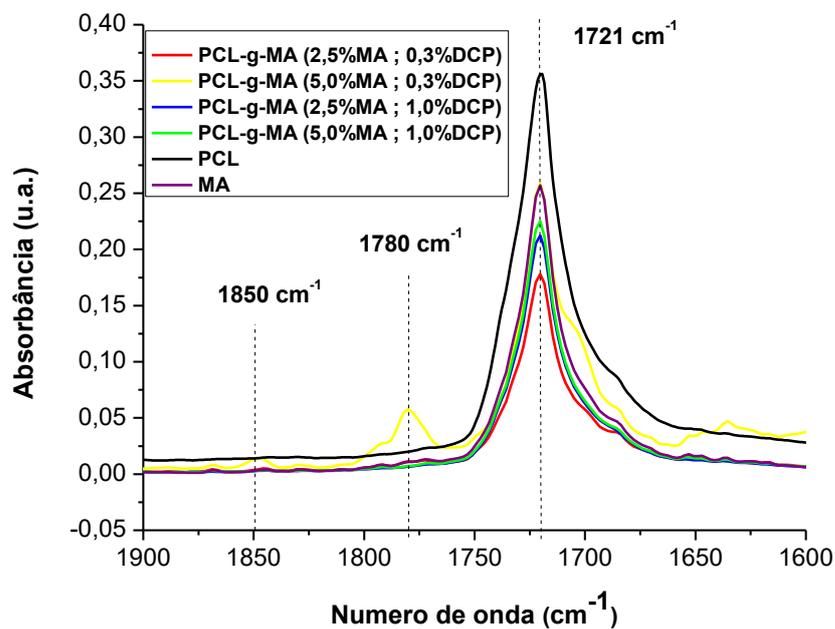


Figura 8 - Região de ampliação das curvas de FTIR da PCL pura, MA e dos polímeros funcionalizados sintetizados a 110°C.

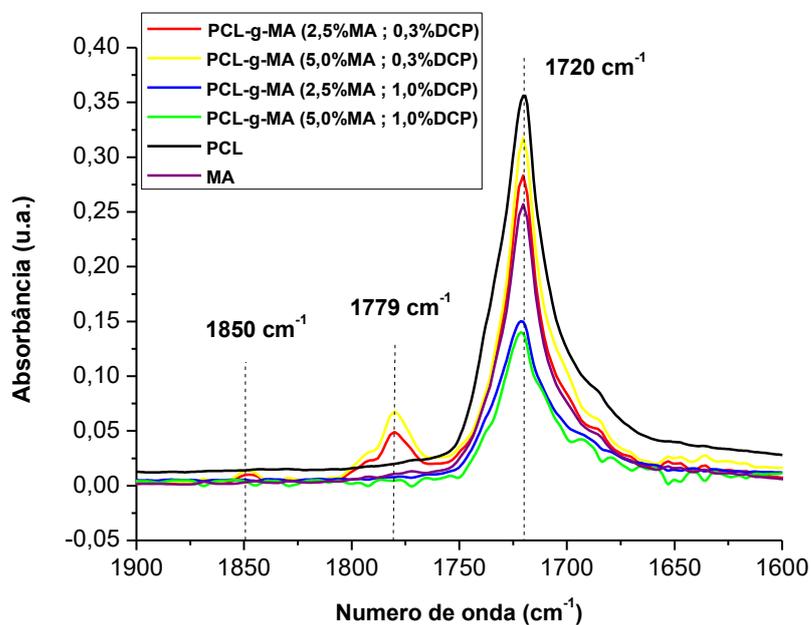


Figura 9 - Região de ampliação das curvas de FTIR da PCL pura, MA e dos polímeros funcionalizados sintetizados a 160°C.

4.2 Difração de Raios – X (DRX)

As Figuras 10 e 11 ilustram as curvas de DRX da PCL, do MA e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 110°C e 160°C. As curvas aqui apresentadas se referem as amostras sintetizadas no misturador interno.

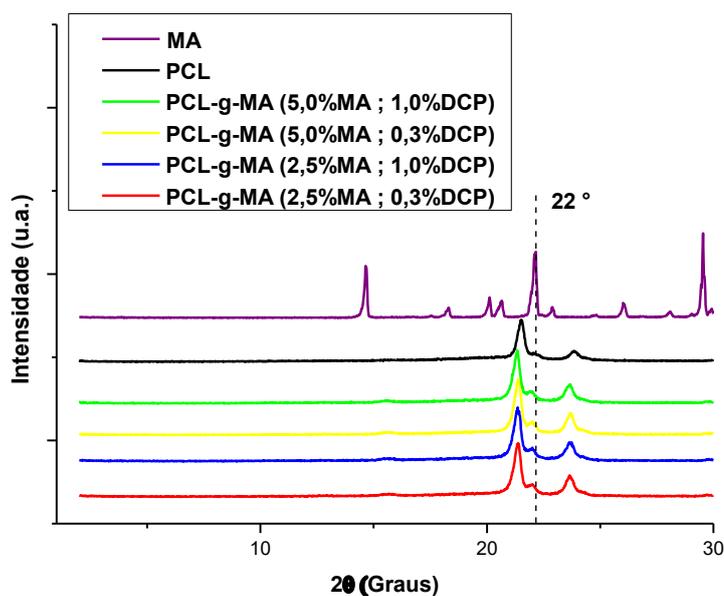


Figura 10 - Difratogramas da PCL, MA e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA, sintetizados a 110°C no misturador interno.

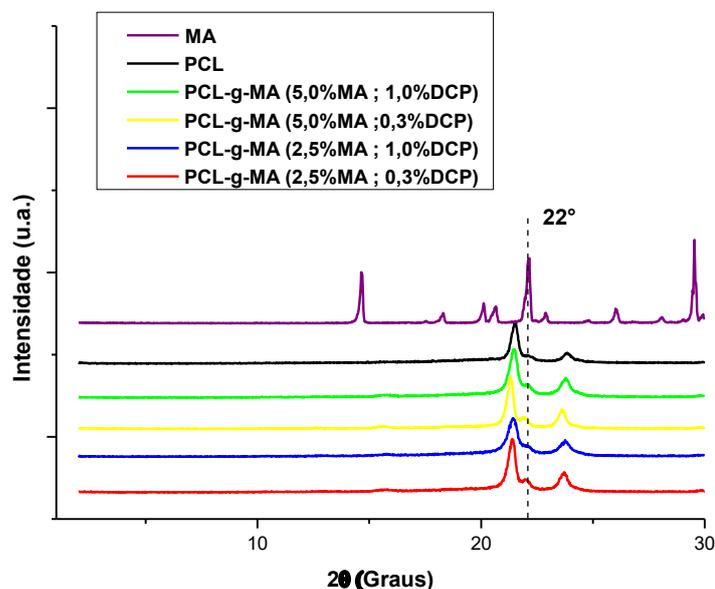


Figura 11 - Difratogramas da PCL, MA e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA, sintetizados a 160°C no misturador interno.

Verifica-se a partir dos difratogramas da PCL pura, do anidrido maleico e dos polímeros funcionalizados sintetizados no misturador interno a presença de picos semelhantes para ambas temperaturas de síntese. Para a PCL observa-se a presença de dois picos característicos: o primeiro em aproximadamente $2\theta = 21,6^\circ$ e o segundo por volta de $2\theta = 23,7^\circ$, atribuídos aos planos de reflexão (110) e (200), conforme também visto e reportado por Jiang *et. al.* (2001). No entanto, a partir dos difratogramas dos polímeros funcionalizados (PCL-g-MA) e do anidrido maleico (MA), observam-se um pico em aproximadamente $2\theta = 22,0^\circ$, referente ao pico característico do anidrido maleico, o que pode indicar um confinamento desses grupos nas cadeias da PCL, corroborando com os resultados reportados anteriormente, confirmando também a eficiência da reação de enxertia do anidrido maleico na PCL.

4.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A análise de RMN foi realizada com o objetivo de comprovar a enxertia do anidrido maleico na PCL, e isto é feito analisando o tempo de relaxação da PCL em relação ao tempo de relaxação dos polímeros funcionalizados, Figuras 12 a 16.

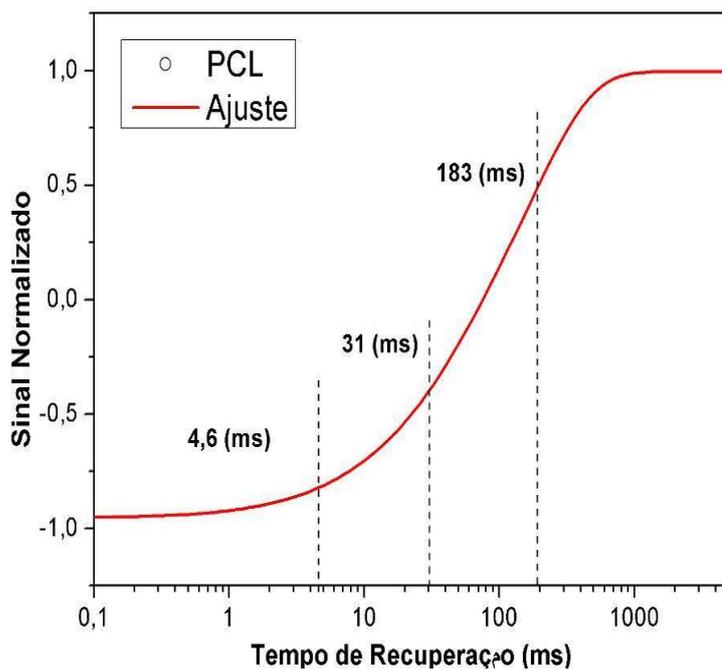


Figura 12 - Curva de RMN do tempo de recuperação da PCL.

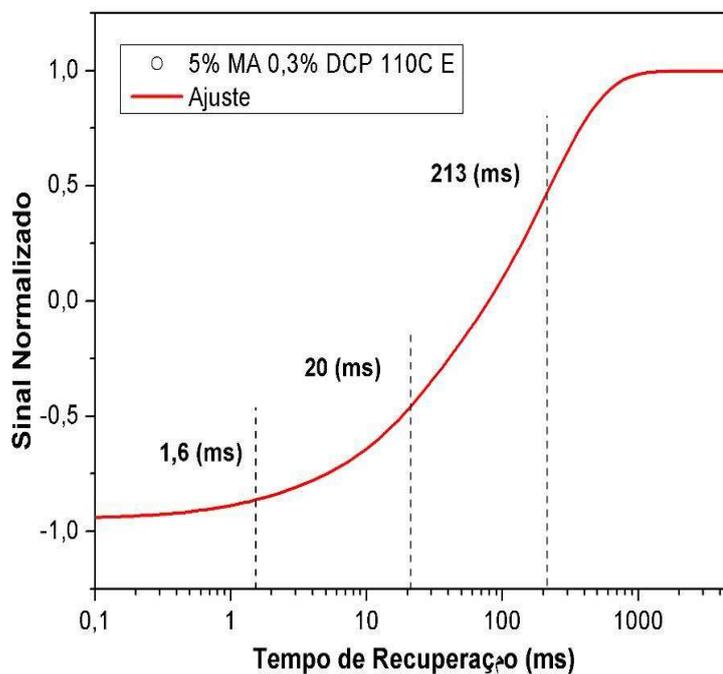


Figura 13 - Curva de RMN do tempo de recuperação da PCL-g-MA (5,0%MA - 0,3%DGP), sintetizado na extrusora a 110°C.

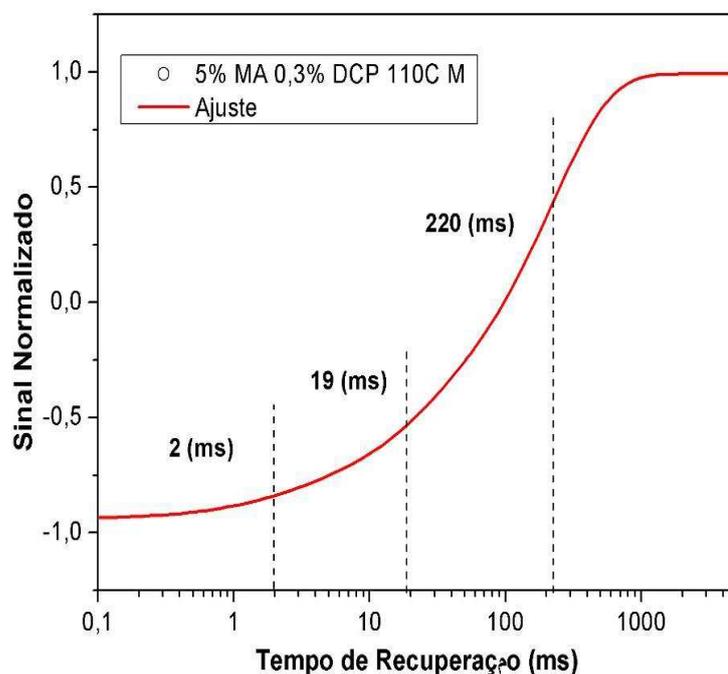


Figura 14 - Curva de RMN do tempo de recuperação da PCL-g-MA (5,0%MA - 0,3%DCP), sintetizado no misturador interno a 110°C.

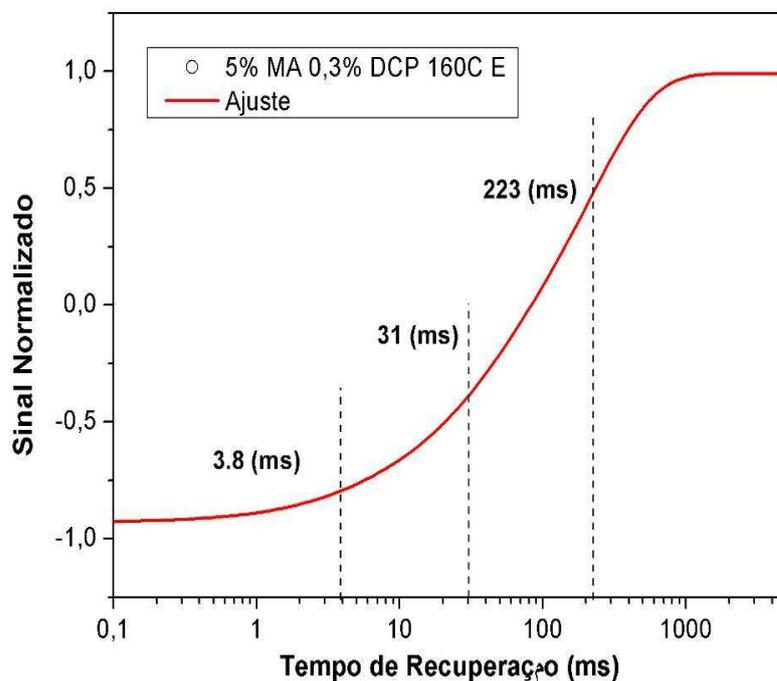


Figura 15 - Curva de RMN do tempo de recuperação da PCL-g-MA (5,0%MA - 0,3%DCP), sintetizado na extrusora a 160°C.

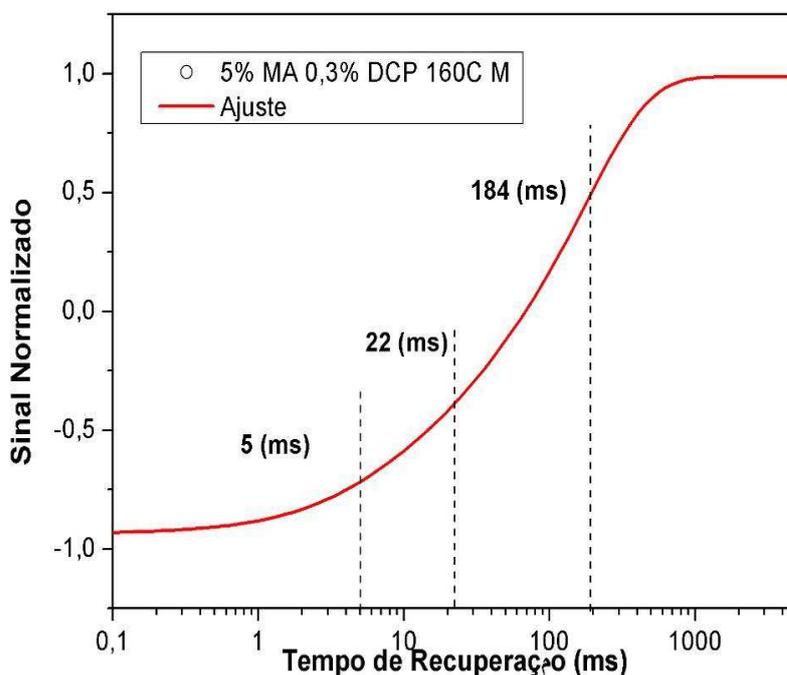


Figura 16 - Curva de RMN do tempo de recuperação da PCL-g-MA (5,0%MA - 0,3%DCP), sintetizado no misturador interno a 160°C.

Em matrizes poliméricas estudadas no estado sólido, os segmentos de cadeias possuem valores de tempo de correlação (τ_c) da ordem de microssegundos, onde τ_c é o tempo médio para um segmento girar aproximadamente 1 radiano. Nestas condições de mobilidade, o tempo de relaxação longitudinal (T_1) é diretamente proporcional a τ_c , ou seja, quanto menor a mobilidade de uma determinada região da matriz polimérica, maior será o τ_c e conseqüentemente o T_1 dos segmentos de cadeia que compõem esta região.

As três regiões ou componentes exponenciais, encontradas no ajuste não linear dos sinais, indicam a presença de 3 ambientes de relaxação distintos, cada um com seu respectivo valor percentual e de T_1 , conforme indicado na Tabela 4. Desta forma, a região de menor valor de T_1 está relacionada aos segmentos de maior mobilidade, tais como pontas de cadeias da fase amorfa. A região de valor intermediário pode ser assinalada aos segmentos amorfos de menor mobilidade em função dos emaranhados. Finalmente, a região de maior tempo de relaxação corresponde aos segmentos em regiões de mobilidade mais restrita, rígida, como aqueles que formam as estruturas cristalinas e também os confinados entre os cristais da PCL. Caso alguma amostra tenha sido reticulada pelo DCP, os segmentos entre as reticulações formadas também estariam nessa fração.

Tabela 4 - Tabela dos resultados do tempo de relaxação da PCL e dos polímeros funcionalizados a 110 e 160 °C, e sintetizados no misturador interno e na extrusora.

Amostra	$T_{1,1H}$ (ms)^a	A_1 (%)^b	$T_{1,2H}$ (ms)^a	A_2 (%)^b	$T_{1,3H}$ (ms)^a	A_3 (%)^b
PCL Pura	4,6	3,0	31	23	183	74
5% MA 0,3% DCP 110C E	1,6	3,0	20	22	213	75
5% MA 0,3% DCP 110C M	2,0	5,0	19	15	220	80
5% MA 0,3% DCP 160C E	3,8	5,0	31	22	223	73
5% MA 0,3% DCP 160C M	5,0	8,0	22	17	184	75

Todas as amostras mostraram 3 tempos de relaxação devidos a presença de segmentos/domínios de mobilidades moleculares distintas. O menor valor é referente a umidade absorvida, o valor intermediário referente a fração móvel e o maior valor de relaxação é referente ao domínio de maior rigidez. A adição de 5% MA e 0,3% DCP causou um aumento no maior tempo de relaxação em função de mudanças na organização molecular dos sistemas face a incorporação desses componentes, exceto para a amostra com 5% MA e 0,3% DCP sintetizada a 160°C no misturador interno, a qual obteve um comportamento similar ao polímero puro, o que é atribuído a uma não eficiência do processo nesta condição.

4.4 Termogravimetria (TG)

A partir das curvas de TG é possível verificar a eficiência da funcionalização da PCL, como reportado por (BETTINI E AGNELLI, 2000). Para garantir a eficiência da purificação realizada após a sintetização, as amostras, PCL e PCL-g-MA purificadas por dissolução em xileno e precipitação em metanol, foram submetidas a análise termogravimétrica. A temperatura de decomposição da PCL pura é um pouco maior que nas composições de PCL-g-MA, indicando que o MA enxertado não altera o comportamento de degradação. Assim, as curvas termogravimétricas indicam que o polímero funcionalizado não será degradado durante o processamento,

comportamento semelhante observado por (Montanheiro *et al.*, 2016) para sistema de PHB-g-MA.

A Figura 17 ilustra as curvas TG da PCL e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 110°C. É possível observar apenas uma única etapa de decomposição para a PCL pura, com início da decomposição a partir de 335°C. Para os polímeros funcionalizados, notam-se dois eventos de perda de massa: o primeiro ocorrendo em $T_{onset} = 145^\circ\text{C}$, referente possivelmente à decomposição do grupo anidrido maleico MA; e o segundo aproximadamente $T_{onset} = 321,0^\circ\text{C}$ provavelmente referente à decomposição da PCL nos polímeros funcionalizados PCL-g-MA.

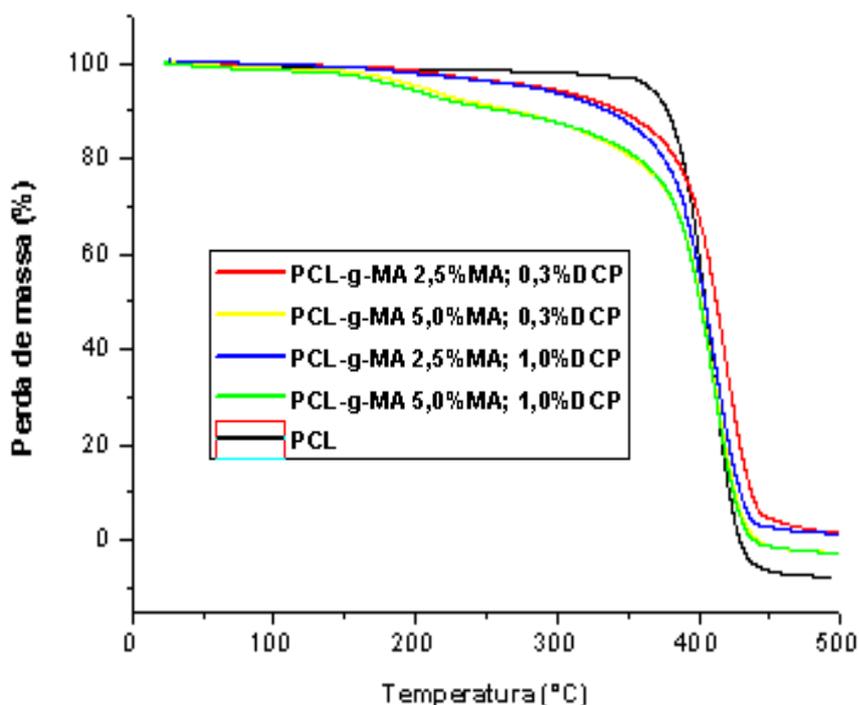


Figura 17 - Curvas TG para PCL e para os polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 110 °C.

Observa-se para as curvas TG da PCL e para os sistemas PCL-g-MA sintetizados a 160°C, Figura 18, um evento de decomposição a partir de aproximadamente 322°C para a PCL, já para os polímeros funcionalizados um comportamento um pouco distinto, principalmente para PCL-g-MA (2,5% MA e 0,3 % DCP), com início da decomposição em torno de 285°C. Verifica-se um sútil aumento da estabilidade térmica na composição com 2,5%MA e 1%DCP, comparada aos demais polímeros PCL-g-MA, com T_{onset} próxima a PCL em 307°C.

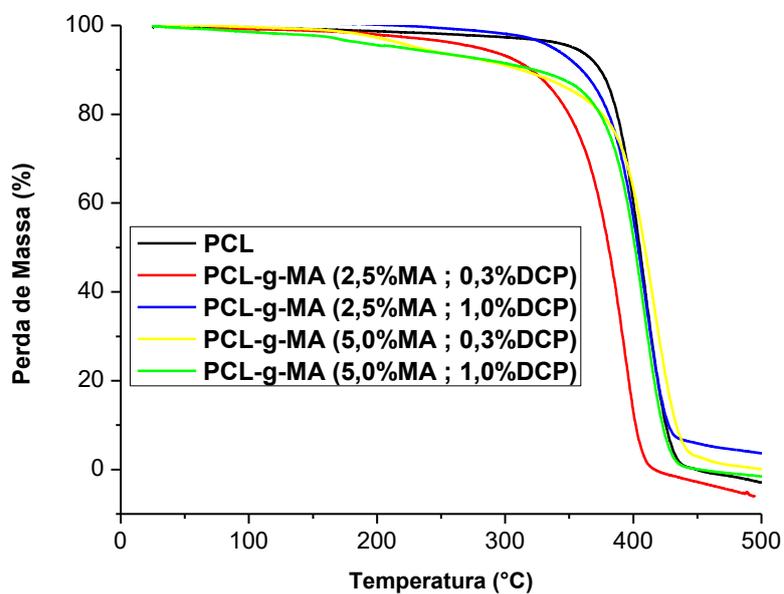


Figura 18 - Curvas TG para PCL e os polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 160 °C.

Avaliando a estabilidade térmica relativa dos polímeros funcionalizados produzidos, as temperaturas para 10% de perda de massa ($T_{10\%}$), para 50% de perda de massa ($T_{50\%}$) e para a temperatura de degradação máxima ($T_{d_{máx}}$) desses sistemas foram calculadas e apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Estabilidade térmica da PCL pura e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA a 110° e 160°C.

Composições	T_{10%} (°C)	T_{50%} (°C)	T_dmáx (°C)	Resíduo a 500°C (mg)
PCL (110°C)	377,8	404,3	409,0	0,00
PCL-g-MA (2,5%MA; 0,3% DCP - 110°C)	344,5	412,3	411,9	0,00
PCL-g-MA (2,5%MA; 1,0% DCP - 110°C)	336,6	403,8	418,7	0,00
PCL-g-MA (5,0%MA; 0,3% DCP - 110°C)	270,3	401,3	411,9	0,00
PCL-g-MA (5,0%MA; 1,0% DCP - 110°C)	265,9	401,5	417,8	0,05
PCL (160°C)	373,9	405,0	408,3	0,00
PCL-g-MA (2,5%MA; 0,3% DCP - 160°C)	327,8	389,3	404,4	0,00
PCL-g-MA (2,5%MA; 1,0% DCP - 160°C)	369,2	414,7	420,2	0,17
PCL-g-MA (5,0%MA; 0,3% DCP - 160°C)	306,6	403,6	426,5	0,00
PCL-g-MA (5,0%MA; 1,0% DCP - 160°C)	345,2	411,3	419,9	0,00

É possível observar para os polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 110°C que em relação à PCL pura, a uma concentração com 2,5% de MA já se tem 10% da perda de massa a partir de 344,5°C para 0,3% DCP e com 1,0% DCP a partir de 336,6°C. Aumentando-se o teor de anidrido maleico se tem uma diminuição da temperatura de perda a 10% de massa ainda mais pronunciada, em relação à PCL pura. Já para as composições a 160°C, verifica-se que a um mesmo teor de MA, com o aumento da concentração de DCP, se tem um aumento da temperatura a 10% de perda, ou seja, um retardo para o início da decomposição.

Para 50% de perda de massa nos sistemas a 110°C, observa-se uma maior temperatura para 2,5% MA e 0,3% DCP, nas demais composições não se verifica, em geral, variações significativas, ou seja, as temperaturas para 50% de perda de massa da PCL não diminuiram. Já para os polímeros funcionalizados sintetizados a 160°C, verifica-se uma diminuição mais significativa na temperatura para 50% de perda para a composição PCL-MA (2,5% MA; 0,3% DCP) como já mencionado anteriormente.

Em relação à decomposição máxima dos polímeros funcionalizados, observou-se em geral que tanto os polímeros funcionalizados a 110°C e 160°C mostraram um aumento da temperatura máxima de decomposição em relação à PCL pura.

4.5 Reometria de Torque

A Figura 19 ilustra as curvas de torque versus tempo da PCL pura e dos polímeros funcionalizados (PCL-g-MA) com diferentes concentrações de MA e do peróxido de dicumila (DCP) a 110°C obtidas no misturador interno.

Verifica-se que o torque aumenta no início do processamento, devido à dissipação de energia mecânica nos sólidos particulados, atinge um pico e decresce quando o polímero funde (ou amolece) e o mecanismo de dissipação de energia mecânica é dominado pelo atrito viscoso na matriz fundida. A partir de 5 a 10 min de processamento pode-se assumir que o polímero se encontra substancialmente fundido.

A PCL apresenta um torque médio de aproximadamente 3,47 N.m, também visualizado na Tabela 6 e, com a adição do MA e do iniciador DCP, tem-se uma elevação pronunciada do torque de todos os sistemas, com o maior torque ficando em 3,60 N.m e o menor valor de torque em 3,10 N.m. Verifica-se também que o efeito do iniciador peróxido é mais pronunciado no torque do que o aumento da concentração de MA, como visto na Figura 19. O sistema com maior valor foi para 2,5% de MA e 1% de iniciador, com aumento de 5,88% em relação a PCL pura. Nota-se ainda que o sistema com o mesmo teor de peróxido e maior concentração de MA (5%), apresenta o menor valor para o torque com uma redução de 8,82% em relação a PCL pura. Em geral, todos os sistemas PCL-g-MA sintetizados a 110°C, apresentaram torques similares, ou seja, se tem pouca influência na viscosidade nos sistemas, mesmo aumentando o teor de anidrido maleico e de peróxido de dicumila nas composições, conforme Tabela 6.

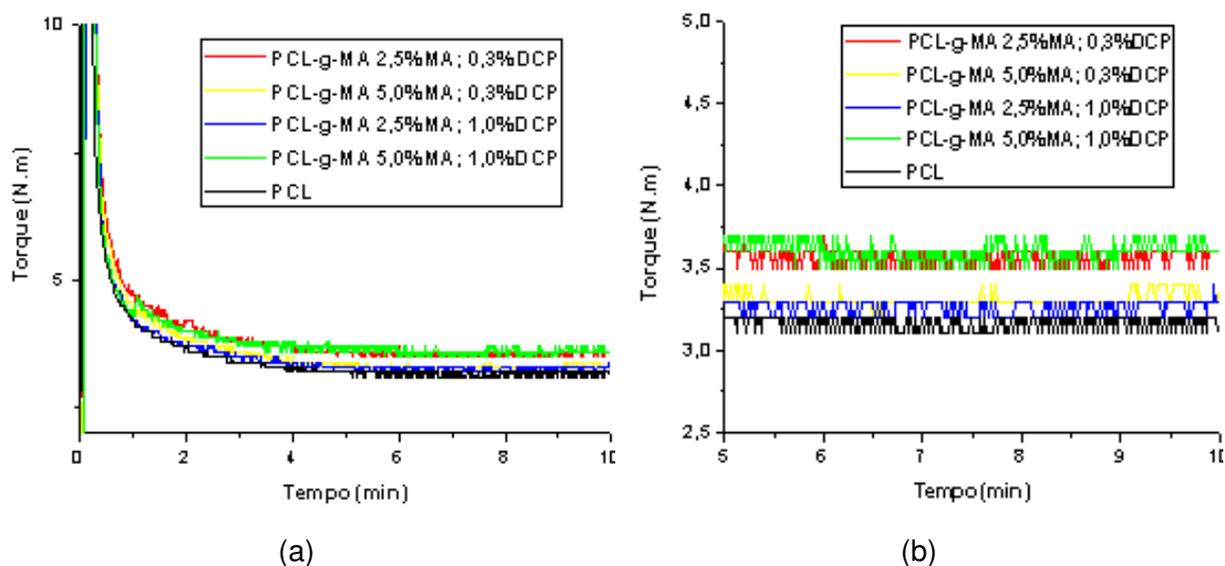


Figura 19 - Curvas de torque versus tempo da PCL pura e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA a 110°C: (a) no intervalo de (0 -10) minutos e (b) no intervalo de (5 - 10) minutos.

A Figura 20 ilustra os sistemas PCL-g-MA sintetizados a 160°C. Observa-se uma diminuição do torque médio da PCL pura em relação a 110°C, o que é atribuído ao efeito da temperatura na viscosidade do polímero, também melhor visualizado na Tabela 6. Pode-se perceber uma significativa elevação no torque para os sistemas com maior teor de DCP. Esses resultados corroboram com a Equação 9, relatada nas superfícies de resposta a seguir no item 4.6, na qual a concentração de DCP e suas interações apresentam apenas respostas positivas, caso contrário ao observado para o anidrido maleico, indicando assim que a variação do MA não apresenta influência significativa na enxertia da PCL.

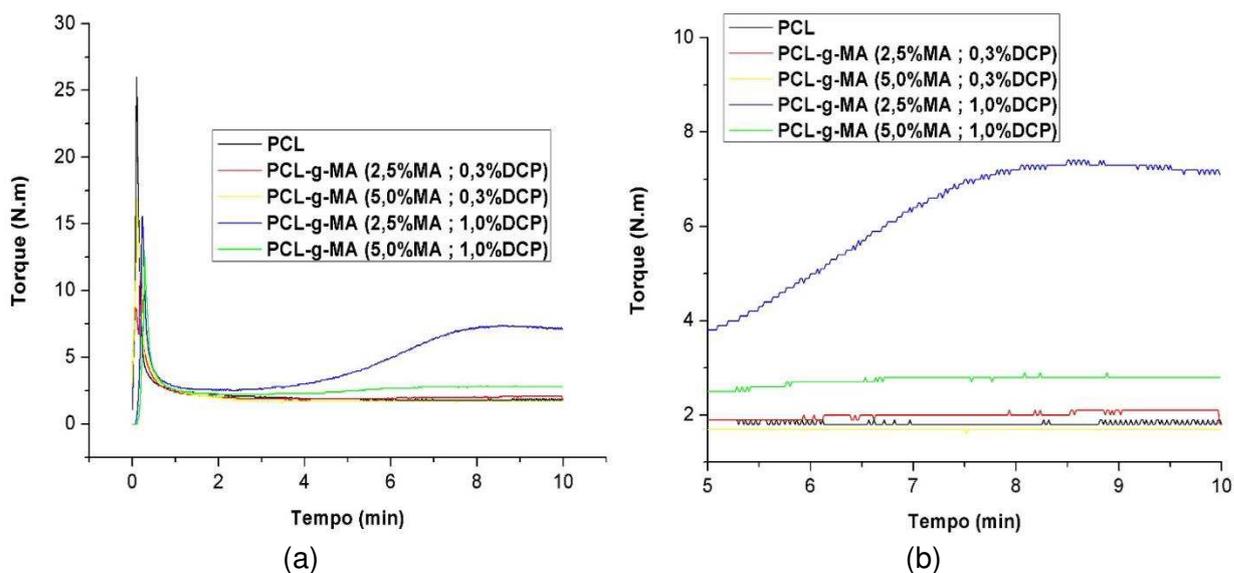


Figura 20 - Curvas de torque versus tempo da PCL pura e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA a 110°C: (a) no intervalo de (0 -10) minutos e (b) no intervalo de (5 - 10) minutos.

Em relação às curvas de temperatura versus tempo, Figuras 21 e 22, observa-se inicialmente uma diminuição da temperatura, referente a fase de alimentação do componentes na câmara interna, a temperatura atinge um máximo entre 5 e 10 min de processamento, ficando estável em aproximadamente 118°C e 168°C, respectivamente. Um comportamento semelhante foi verificado em todas as composições, o que indica que os deslocamentos de torque com o tempo são devido a mudanças na massa molar. Este patamar constante pode também ser tomado como prova de sistemas termicamente estáveis, isto é, não ocorrem reações de degradação durante o processamento, corroborando com as curvas de torque obtidas.

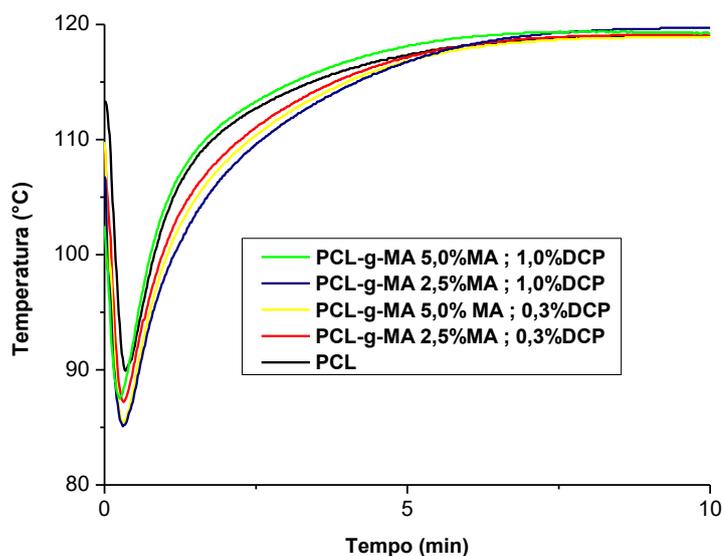


Figura 21 - Curvas de temperatura versus tempo da PCL pura e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA puro para a síntese a 110°C.

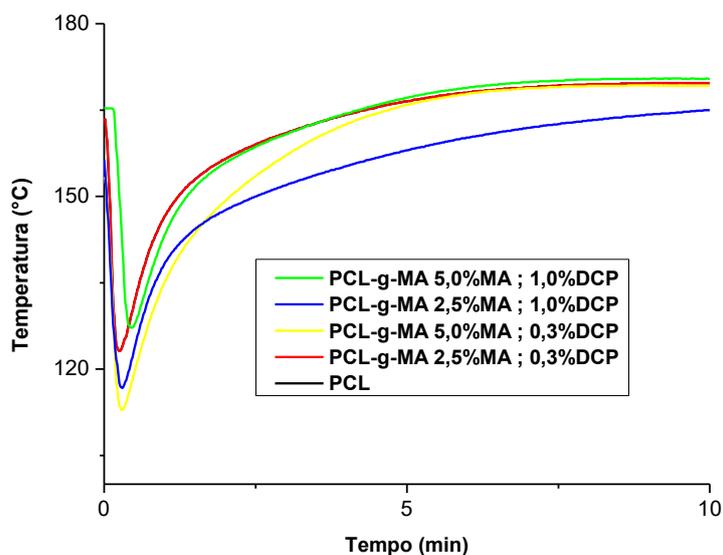


Figura 22 - Curvas de temperatura versus tempo da PCL pura e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA puro para a síntese a 160°C.

Em todos os sistemas, não foram observadas diminuições significativas do torque, em relação à PCL pura, dentro dos intervalos de temperaturas testadas, de acordo com a Tabela 6. Desta forma, as misturas mantiveram-se relativamente constantes durante os experimentos, indicando que qualquer diminuição do peso molecular é mínima e que possivelmente não houve degradação.

Tabela 6 - Valores no intervalo de estabilização (5 – 10) para o torque médio e temperatura média da PCL pura e dos polímeros funcionalizados PCL-MA a 110° e 160°C.

<i>Composições</i>	<i>Torque médio (N.m)</i>	<i>Temperatura média (°C)</i>
PCL (110°C)	3,47 ± 0,06	118,5 ± 0,77
PCL (2,5%MA; 0,3% DCP - 110°C)	3,31 ± 0,04	118,6 ± 0,54
PCL-MA (2,5%MA; 1,0% DCP - 110°C)	3,63 ± 0,03	118,6 ± 0,55
PCL-MA (5%MA; 0,3% DCP - 110°C)	3,27 ± 0,04	118,4 ± 0,57
PCL-MA (5%MA; 1,0% DCP - 110°C)	3,18 ± 0,05	118,8 ± 0,5
PCL (160°C)	1,8 ± 0,01	168,9 ± 0,75
PCL-MA (2,5%MA; 0,3% DCP - 160°C)	1,8 ± 0,02	168,9 ± 0,9
PCL-MA (2,5%MA; 1,0% DCP - 160°C)	4,6 ± 0,04	154,4 ± 0,92
PCL-MA (5%MA; 0,3% DCP - 160°C)	1,7 ± 0,00	168,5 ± 0,9
PCL-MA (5%MA; 1,0% DCP - 160°C)	2,55 ± 0,02	168,2 ± 0,94

4.6 Superfície de respostas para a reometria de torque

A partir dos dados dos efeitos estimados apresentados na Tabela 7 e na Tabela 8 ANOVA, consegue-se obter o modelo matemático para o torque médio que segue na Equação 9.

Tabela 7 - Tabela dos efeitos estimados para o torque médio dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA.

	<i>Efeito</i>	<i>Std. Err.</i>	<i>t(9)</i>	<i>teste p</i>	<i>-95,% Cnf. Limt</i>	<i>+95,% Cnf. Limt</i>	<i>Coeff.</i>	<i>Std. Err. Coeff.</i>
Medidas/Interações	3,16	0,124	25,539	0,000	2,886	3,447	3,167	0,124
(1) MA(%)	-0,92	0,248	-3,732	0,004	-1,486	-0,364	-0,462	0,124
(2) DCP(%)	1,17	0,248	4,756	0,001	0,618	1,740	0,589	0,124
(3)Temp(°C)	-0,36	0,248	-1,483	0,172	-0,928	0,193	-0,183	0,124
1 * 2	-0,76	0,248	-3,078	0,013	-1,324	-0,202	-0,381	0,124
1 * 3	-0,67	0,248	-2,726	0,023	-1,237	-0,115	-0,338	0,124
2 * 3	1,083	0,248	4,369	0,001	0,522	1,644	0,541	0,124

* MS Residual= 0,2460483

Tabela 8 - ANOVA para resposta do torque médio dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA.

	SS	df	MS	F	p
(1) MA(%)	3,42838	1	3,428382	13,93377	0,004677
(2) DCP (%)	5,56580	1	5,565798	22,62075	0,001035
(3)Temp (°C)	0,54138	1	0,541379	2,20029	0,172135
1 *2	2,33165	1	2,331650	9,47639	0,013175
1*3	1,82849	1	1,828494	7,43144	0,023375
2*3	4,69752	1	4,697524	19,09188	0,001799
Erro	2,21443	9	0,246048		
Total SS	20,60766	15			

* MS Residual= 0,2460483

A Figura 23 ilustra o diagrama de Pareto para os efeitos das concentrações de MA e de DCP e temperatura no torque médio. Observa-se que os fatores que obtiveram efeito significativo (com 95% de confiança) nos resultados do torque médio foram DCP, MA, e as interações entre DCP versus temperatura, MA versus DCP e MA versus temperatura.

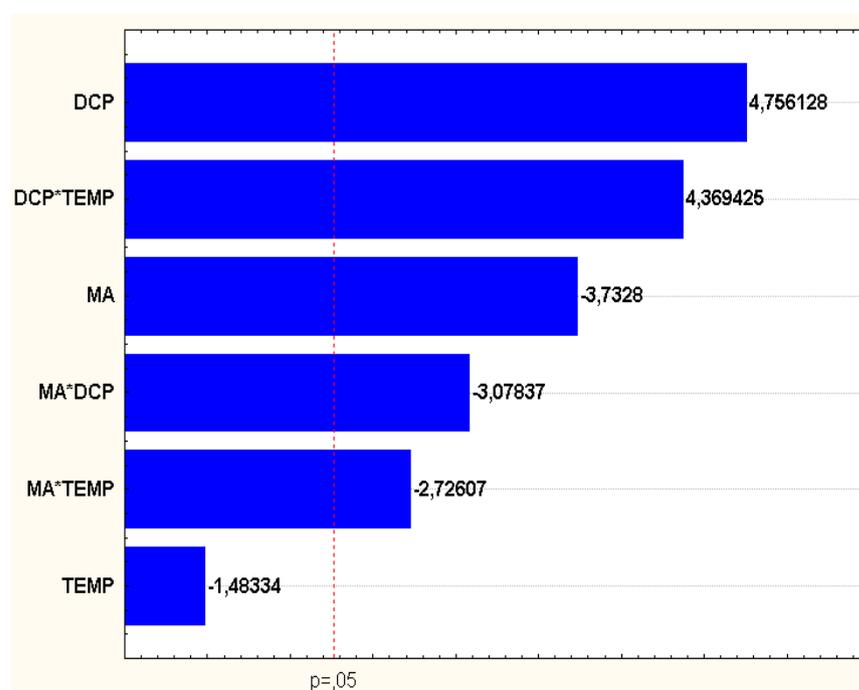


Figura 23 - Diagrama de Pareto para os efeitos das concentrações de MA e de DCP, da temperatura no torque médio.

$$\text{Torque} = 3,167 - 0,462(\text{MA}) + 0,589(\text{DCP}) - 0,381(\text{MA} \times \text{DCP}) - 0,338(\text{MA} \times \text{Temp}) + 0,541(\text{DCP} \times \text{Temp}). \quad (9)$$

O modelo matemático obtido do efeito da concentração de MA, DCP e da temperatura no torque médio segue a Equação 9. É possível observar que o MA, as interações (MA versus DCP) e (MA versus Temp) influenciaram de forma negativa na resposta do torque. À medida que se eleva a temperatura de 110°C para 160°C, o valor do torque tende a diminuir, contribuindo assim para uma resposta negativa no modelo matemático da Equação 9. Já em relação ao teor de anidrido maleico, observa-se que independente de sua concentração, o valor do torque não apresenta alterações significativas nas composições, ou seja, mesmo utilizando menores teores do MA, obtém-se respostas satisfatórias, isto indica que possivelmente a viscosidade dos polímeros funcionalizados não sofre mais alterações após a reação de enxertia para certas quantidades de MA e DCP, ou seja, existe uma concentração ótima de reagentes acima da qual ocorre uma saturação na viscosidade do sistema, indicando que as reações disponíveis entre o MA e a PCL já reagiram.

Verifica-se que a variável DCP se comportou de forma positiva para o torque do polímero funcionalizado, provavelmente devido ao uso de elevados teores do iniciador, uma vez que poderá ocorrer uma maior probabilidade de grafitação, possibilitando com isso mais quebras de ligações e, conseqüentemente, mais radicais livres para enxertia. Uma maior concentração do iniciador pode causar reticulações no polímero (Phua *et al.*, 2013), no entanto, neste caso não foram observadas a presença de ligações cruzadas, uma vez que os polímeros funcionalizados se dissolveram completamente no xileno. Já para a interação (DCP versus Temp) nota-se também uma contribuição positiva, segundo a Equação 9, o que se deve à temperaturas mais elevadas, o iniciador se decompõe com maior rapidez.

Nas Figuras 24 a 26 estão ilustradas as superfícies de respostas obtidas para reometria de torque das variáveis: concentração de MA, concentração de DCP e Temperatura (Temp). As curvaturas das superfícies de respostas demonstram ser significativas para os intervalos estudados.

Observando as superfícies de respostas para concentração de MA versus concentração de DCP, Figura 24, é possível perceber que um maior teor de peróxido

(1,0%) e menor concentração de MA (2,5%) se obtém melhores respostas para o torque médio, quando comparado a maior concentração de iniciador e maior de MA (5,0%), com isso podemos inferir que uma maior variação no teor de anidrido maleico não influencia significativamente o torque e, conseqüentemente, a viscosidade dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA, o que também pode ser justificado e observado na Equação 9.

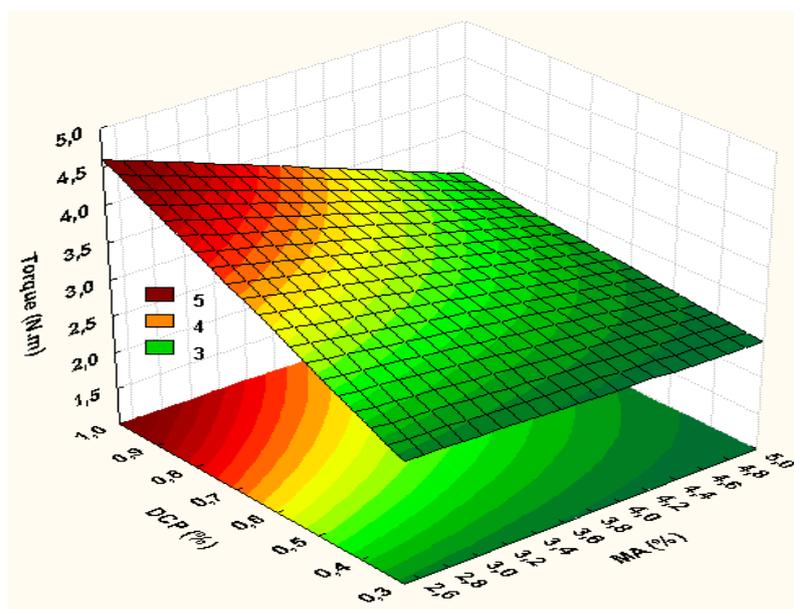


Figura 24 - Superfície de respostas para reometria de torque das variáveis: concentração de peróxido de dicumila (DCP) versus concentração anidrido maleico (MA).

Verifica-se a partir das respostas obtidas para a temperatura versus concentração de MA, Figura 25, que se obtém maiores valores do torque médio quando as reações ocorrem à temperaturas menores (110°C), o que é visto na linearidade do eixo das respostas. No entanto, se avaliarmos o teor do anidrido (MA), nota-se que esses valores (torque), independem da concentração de MA utilizada (em relação às definidas neste trabalho), uma vez que se tem respostas bastante próximas tanto para 2,5% quanto para 5,0% de MA nas composições sintetizadas a 110°C. Para as composições sintetizadas a 160°C houve um decréscimo do torque utilizando o maior nível de MA (5,0%), corroborando com o modelo matemático obtido na Equação 9.

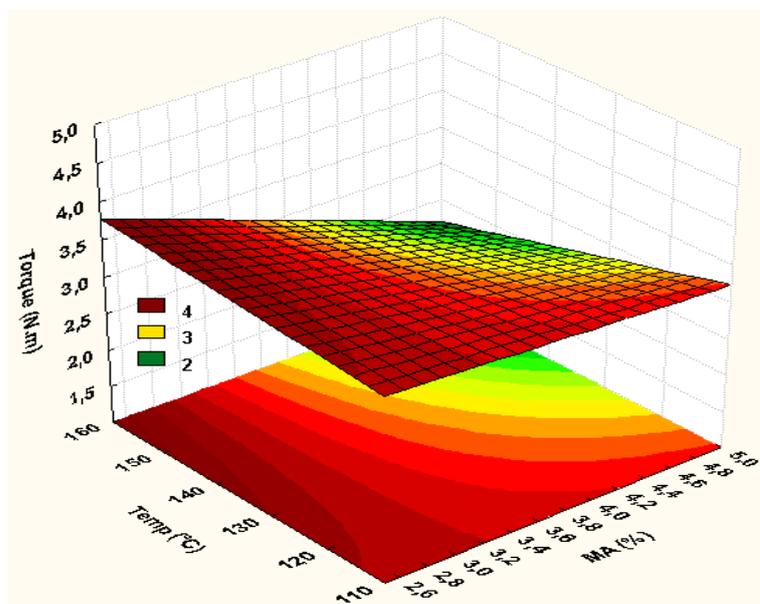


Figura 25 - Superfície de respostas para reometria de torque das variáveis: Temperatura (Temp) versus concentração de anidrido maleico (MA).

É possível observar para as respostas da temperatura (Temp) versus concentração de DCP, Figura 26, que os melhores resultados para as sínteses dos polímeros funcionalizados foram a 160°C com o maior teor de iniciador DCP (1,0%), ao se comparar ao valor do torque médio da PCL processada a mesma temperatura. Assim, um maior teor de peróxido promove uma maior resposta para o torque médio, como se pode observar através da inclinação na curva ou pela Tabela 6.

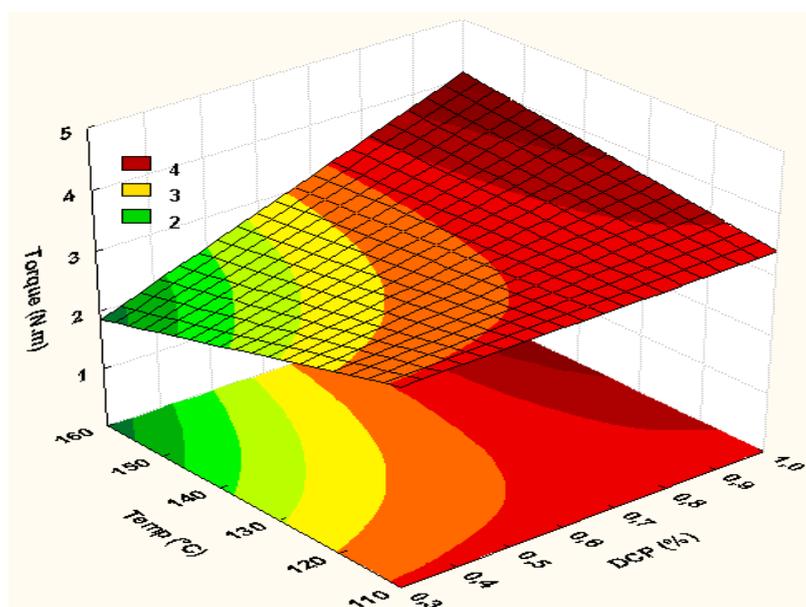


Figura 26 - Superfície de respostas para reometria de torque das variáveis: Temperatura (Temp) versus concentração de peróxido de dicumila (DCP).

4.7 Viscosidade intrínseca

Para os valores de viscosidade intrínseca, foi utilizado a equação sugerida por Sollomon e utilizado por (Charlier, 2015), que sugeriu a expressão aproximada, que segue na Equação 10:

$$\eta_{int} = \frac{\sqrt{2 (\eta_{esp} - \ln \eta_{rel})}}{c} \quad (10)$$

Onde:

η = viscosidade intrínseca

η_{sp} = viscosidade específica

η_{rel} = viscosidade relativa

C = concentração

Que permite avaliar a viscosidade intrínseca a partir de uma única medição da viscosidade relativa (por exemplo, $c \approx 0,003$ g/mL). Neste estudo a viscosidade intrínseca foi determinada empregando a Equação 10.

Os valores foram considerados de $k=19,6 \times 10^{-3}$ ml/g e $\alpha= 0,76$ (Abharam *et al.*, 1998).

As Tabelas 9 e 10 apresentam os valores obtidos por meio do ensaio de viscosimetria para os polímeros funcionalizados sintetizados a 110° e 160°C no misturador interno e na extrusora, respectivamente.

É possível observar que os valores relativos a massa molar viscosimétrica da PCL pura a 110° e a 160°C estão próximos aos dados fornecidos pelo fabricante ($M_w = 50.000 \pm 5.000$ g/mol), Anexo A, com valores consequentemente bem próximos também de viscosidade intrínseca: $\eta= 0,788$ a 110° C e $\eta= 0,760$ dL/g a 160° C para o processamento no misturador interno; e $\eta= 0,715$ a 110°C e $\eta= 0,857$ a 160°C para o processamento na extrusora, indicando mais uma vez que o processamento empregado na PCL no misturador interno e na extrusora não diminui a massa molar da PCL pura e, consequentemente não há degradação desta,

corroborando com os demais resultados reportados de reometria, termogravimetria e GPC.

Tabela 9 - Valores obtidos da Viscosidade relativa (η_{rel}), viscosidade intrínseca [η_{int}] e Massa molar viscosimétrica (M_v) da PCL pura e dos polímeros PCL-MA puro sintetizados a 110° e 160°C no misturador interno.

Composições	t (s)	η_{rel}	η_{int} (dL/g)	M_v (g/mol)
PCL (110°C)	83,39	1,33	0,788	55.287,83
PCL-MA (2,5%MA; 0,3% DCP - 110°C)	67,65	1,04	0,115	4.392,24
PCL-MA (2,5%MA; 1,0% DCP - 110°C)	68,79	1,06	0,1670	7.175,77
PCL-MA (5%MA; 0,3% DCP - 110°C)	69,40	1,05	0,1483	6.137,71
PCL-MA (5%MA; 1,0% DCP - 110°C)	69,75	1,06	0,1761	7.697,74
PCL (160°C)	84,57	1,31	0,760	52.726,54
PCL-MA (2,5%MA; 0,3% DCP - 160°C)	70,22	1,07	0,186	8.256,70
PCL-MA (2,5%MA; 1,0% DCP - 160°C)	71,24	1,08	0,2183	10.423,57
PCL-MA (5%MA; 0,3% DCP - 160°C)	69,75	1,08	0,209	9.682,51
PCL-MA (5%MA; 1,0% DCP - 160°C)	70,45	1,07	0,184	8.145,50

t_0 solvente = 66,0 s

Tabela 10 - Valores obtidos da Viscosidade relativa (η_{rel}), viscosidade intrínseca [η_{int}] e Massa molar viscosimétrica (M_v) da PCL pura e dos polímeros PCL-MA puro sintetizados a 110° e 160°C na extrusora.

Composições	t (s)	η_{rel}	η_{int} (dL/g)	M_v (g/mol)
PCL (110°C)	85,47	1,295	0,715	48.707,99
PCL-MA (2,5%MA; 0,3% DCP - 110°C)	69,97	1,060	0,160	6.796,32
PCL-MA (2,5%MA; 1,0% DCP - 110°C)	69,68	1,055	0,170	7.376,87
PCL-MA (5%MA; 0,3% DCP - 110°C)	69,81	1,057	0,157	6.665,43
PCL-MA (5%MA; 1,0% DCP - 110°C)	71,21	1,078	0,220	7.697,69
PCL (160°C)	88,99	1,348	1,048	80.508,54
PCL-MA (2,5%MA; 0,3% DCP - 160°C)	67,94	1,029	0,097	3.512,58
PCL-MA (2,5%MA; 1,0% DCP - 160°C)	69,4	1,051	0,257	7.280,78
PCL-MA (5%MA; 0,3% DCP - 160°C)	68,08	1,031	0,103	5.599,87
PCL-MA (5%MA; 1,0% DCP - 160°C)	70,43	1,067	0,219	10.246,18

t_0 solvente = 66,0 s

Verifica-se que as reações de enxertia dos polímeros funcionalizados tanto no misturador interno quanto na extrusora diminuem a massa molar viscosimétrica e a viscosidade, independente da temperatura de síntese, obtendo-se valores bastante próximos entre os processos, o que pode ser atribuído ao fato das reações de enxertia necessitarem abstrair o hidrogênio da cadeia da PCL, diminuindo conseqüentemente sua viscosidade (John *et al.*, 1997).

Para os polímeros processados na extrusora, se tem valores de massa molar viscosimétrica (Mv) de aproximadamente 48.000 e 80.000 Kg/mol, a 110 e 160 °C, respectivamente, para a PCL, a qual é utilizada para efeito comparativo com os polímeros funcionalizados PCL-g-MA.

Os efeitos das concentrações de MA, de DCP e da temperatura na massa molar viscosimétrica foram avaliados abaixo por meio da superfície de resposta.

4.7.1 Superfície de resposta para a massa molar viscosimétrica (Mv) dos polímeros sintetizados no misturador interno

O efeito da concentração de anidrido maleico e de peróxido de dicumila e da temperatura na massa molar viscosimétrica foram calculados a partir da Tabela 11 dos efeitos estimados e da Tabela 12 ANOVA e seguem na Equação 11.

Tabela 11 - Efeitos estimados para a massa molar viscosimétrica dos polímeros funcionalizados (PCL-g-MA) sintetizados no misturador interno.

Fator de Variação	Efeito	Std.	T(9)	Teste	-95,%	+95,%	Coeff.	Std.
	Err.	Err.		p	Cnf.	Cnf.		Err.
					Limt	Limt		Coeff.
Medidas/Interações	7,24	0,243	29,734	0,000	6,695	7,797	7,24	0,243
(1) MA(%)	-0,71	0,487	-1,468	0,175	-1,818	0,386	-0,35	0,243
(2) DCP (%)	3,04	0,487	6,242	0,000	1,940	4,145	1,52	0,243
(3) Temp (°C)	4,69	0,487	9,629	0,000	3,591	5,796	2,34	0,243
1 * 2	0,38	0,487	0,784	0,453	-0,720	1,484	0,19	0,243
1 * 3	-1,24	0,487	-2,559	0,030	-2,349	-0,144	-0,62	0,243
2 * 3	-1,54	0,487	-3,165	0,011	-2,645	-0,440	-0,77	0,243

* MS Residual= 0,950245

Tabela 12 - ANOVA para resposta da massa molar viscosimétrica dos polímeros funcionalizados (PCL-g-MA) sintetizados no misturador interno.

Fator de Variação	Soma dos quadrados (S.Q)	Graus de liberdade (G.L)	Quadrado da média (Q.M)	Teste F	Teste P
(1) MA (%)	2,0498	1	2,04982	2,15715	0,175972
(2) DCP (%)	37,0312	1	37,03118	38,97014	0,000151
(3) Temp (°C)	88,1204	1	88,12037	92,73437	0,000005
1 * 2	0,5843	1	0,58433	0,61493	0,453083
1 * 3	6,2240	1	6,22400	6,54989	0,030724
2 * 3	9,5246	1	9,52463	10,02334	0,011440
Erro	8,5522	9	0,95025		
Total SS	152,0865	15			

* MS Residual= 0,950245

A Figura 27 ilustra o diagrama de Pareto para os efeitos das concentrações de MA e de DCP e da temperatura, na massa molar viscosimétrica dos polímeros funcionalizados no misturador interno. Observa-se que os fatores que obtiveram efeito estatisticamente significativo foram a temperatura, o efeito MA versus temperatura, o efeito DCP versus temperatura e a concentração de DCP.

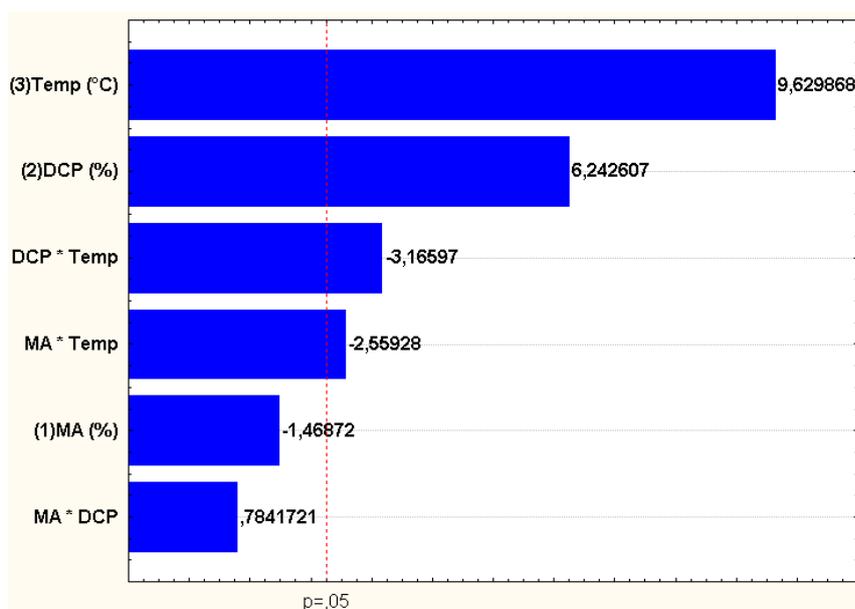


Figura 27 - Diagrama de Pareto para os efeitos das concentrações de MA e de DCP, da temperatura na massa molar viscosimétrica dos polímeros funcionalizados sintetizados no misturador interno.

$$Mv = 7,2464 + 1,5213 (\text{DCP}) + 2,3468 (\text{Temp}) - 0,6236 (\text{MA} \times \text{Temp}) - 0,7715 (\text{DCP} \times \text{Temp}) \quad (11)$$

A partir da Equação 11, nota-se que o teor de peróxido de dicumila e a temperatura contribuem de forma positiva nos resultados da massa molar viscosimétrica. O que se atribui a um maior teor de DCP favorecer a enxertia e o aumento da temperatura provocar uma aceleração na decomposição do DCP, que conseqüentemente também favorecerá a reação. Já para a interação concentração de MA versus temperatura mostrou uma resposta negativa para o aumento da massa molar.

Nas Figuras 28 a 30 estão ilustradas as superfícies de respostas obtidas para a massa molar viscosimétrica das variáveis: concentração de MA, concentração de DCP e Temperatura (Temp). As curvaturas das superfícies de respostas demonstram ser significativas para os intervalos estudados.

As variáveis em estudo, teor de DCP versus teor de MA, Figura 28, mostram um efeito mais acentuado na massa dos polímeros funcionalizados no misturador, considerando a inclinação do gráfico. O valor máximo obtido foi quando se utilizou a concentração máxima de DCP (1,0%) independente se a concentração de MA foi 2,5 ou 5,0 % em peso.

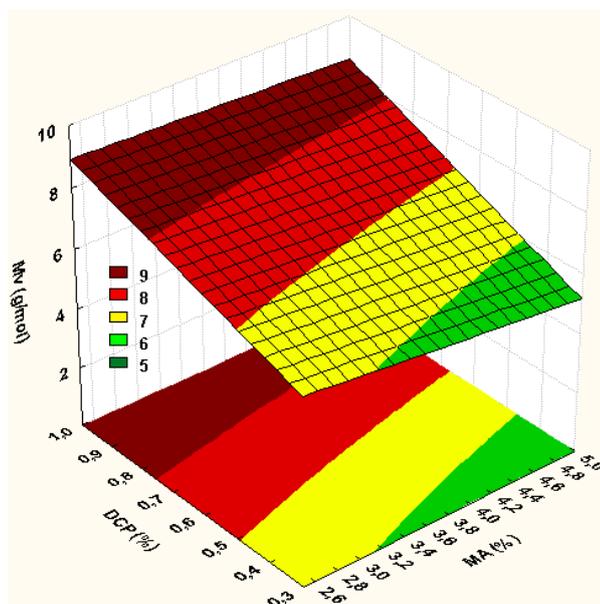


Figura 28 - Superfícies de respostas para a massa molar viscosimétrica das variáveis: concentração de DCP versus concentração de MA dos polímeros funcionalizados, sintetizados no misturador interno.

Para os efeitos das variáveis temperatura versus concentração MA, Figura 29, verifica-se que os valores apresentaram um aumento a temperaturas de 160 °C e em ambas concentrações (máximo e mínimo) de anidrido maleico, considerando a significativa inclinação da curva.

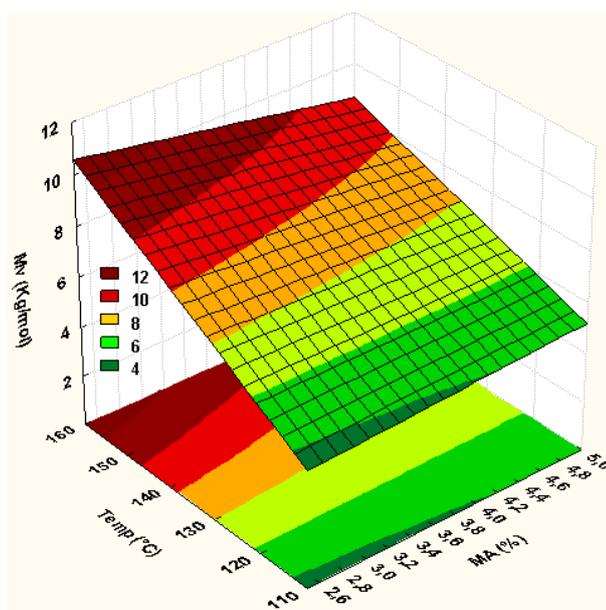


Figura 29 - Superfícies de respostas para a massa molar viscosimétrica das variáveis: Temperatura versus concentração de MA dos polímeros funcionalizados, sintetizados no misturador interno.

Ao analisar a Figura 30 dos efeitos das variáveis temperatura versus concentração de DCP na resposta da massa molar viscosimétrica nos polímeros funcionalizados, percebe-se que os valores máximos foram atingidos quando se utilizaram temperaturas mais altas e, em ambas concentrações de DCP (0,3% e 1,0%).

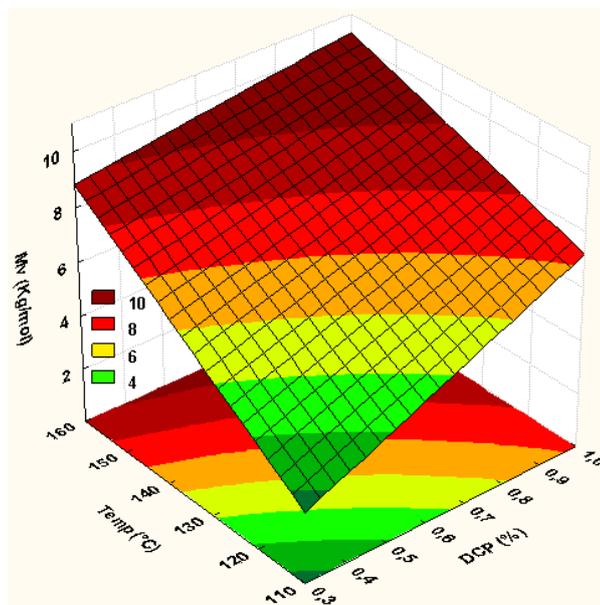


Figura 30 - Superfícies de respostas para a massa molar viscosimétrica das variáveis Temperatura versus DCP dos polímeros funcionalizados, sintetizados no misturador interno.

4.7.2 Superfície de resposta para a massa molar viscosimétrica (Mv) dos polímeros sintetizados na extrusora

O efeito da concentração de anidrido maleico e de peróxido de dicumila DCP e a temperatura na massa molar viscosimétrica foram calculados a partir da Tabela 13 dos efeitos estimados e da Tabela 14 ANOVA e seguem na Equação 12.

Tabela 13 - Efeitos estimados para a massa molar viscosimétrica dos polímeros funcionalizados (PCL-g-MA) sintetizados na extrusora.

Fator de Variação	Efeito	Std. Err.	T(9)	Teste p	-95,% Cnf. Limt	+95,% Cnf. Limt	Coeff.	Std. Err. Coeff.
Medidas/Interações	7,06	0,226	31,216	0,000	6,552	7,576	7,064	0,226
(1) MA(%)	1,23	0,452	2,738	0,022	0,215	2,263	0,619	0,226
(2) DCP (%)	2,40	0,452	5,322	0,000	1,384	3,432	1,204	0,226
(3) Temp (°C)	-1,38	0,452	-3,062	0,013	-2,409	-0,362	-0,692	0,226
1 * 2	0,85	0,452	1,891	0,091	-0,167	1,880	0,428	0,226
1 * 3	1,39	0,452	3,078	0,013	0,369	2,416	0,696	0,226
2 * 3	2,22	0,452	4,906	0,000	1,197	3,244	1,110	0,226

* MS Residual= 1,10928

Tabela 14 - ANOVA para resposta da massa molar viscosimétrica dos polímeros funcionalizados (PCL-g-MA) sintetizados na extrusora.

Fator de Variação	Soma dos quadrados (S.Q)	Graus de liberdade (G.L)	Quadrado da média (Q.M)	Teste F	Teste P
MA (%)	6,14438	1	6,14438	7,49897	0,022907
DCP (%)	23,20767	1	23,20767	28,32402	0,000480
Temp (°C)	7,68319	1	7,68319	9,37702	0,013524
1 * 2	2,93300	1	2,93300	3,57961	0,091047
1 * 3	7,76320	1	7,76320	9,47467	0,013180
2 * 3	19,72886	1	19,72886	24,07828	0,000840
Erro	7,37427	9	0,81936		
Total SS	74,83457	15			

* MS Residual= 1,10928

A Figura 31 apresenta o diagrama de Pareto para a massa molar viscosimétrica dos polímeros funcionalizados na extrusora a 110 e 160°C.

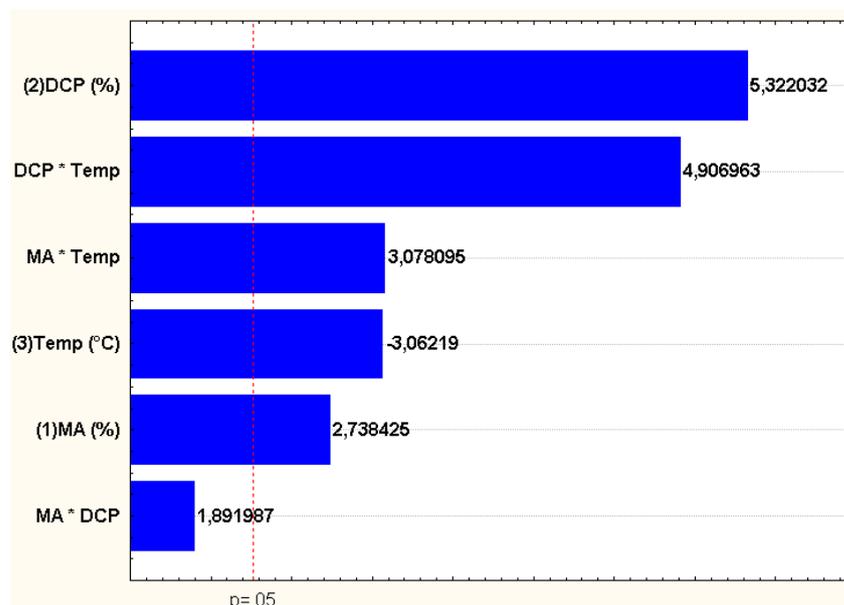


Figura 31 - Diagrama de Pareto para os efeitos das concentrações de MA, de DCP e da temperatura na massa molar viscosimétrica dos polímeros funcionalizados sintetizados na extrusora.

$$Mv = 7,064 + 0,619 (MA) + 1,204 (DCP) - 0,692 (Temp) + 0,696 (MA \times Temp) + 1,110 (DCP \times Temp) \quad (12)$$

Para os polímeros funcionalizados sintetizados na extrusora tem-se que a partir da Equação 12, as variáveis: concentração de DCP e de MA; interação da concentração de DCP versus temperatura e concentração de MA versus temperatura; apresentaram respostas positivas aos valores de massa molar viscosimétrica, dentro dos valores estimados neste estudo. Com isso, pode-se inferir que o aumento da concentração de DCP na presença de temperaturas elevadas favorece à redução da massa molar viscosimétrica, uma vez que a síntese com maior teor de DCP possibilitará mais cisões- β na PCL.

Assim, percebe-se que as massas molares viscosimétricas dos polímeros funcionalizados foram reduzidas após os processamentos (misturador interno e extrusora) em relação a PCL pura, o que se atribui a própria reação de enxertia, promovendo possivelmente cisões de cadeias e/ou recombinações e ainda homopolimerizações dos macrorradicais da PCL iniciados por DCP (Phua *et al.*, 2013; MA *et al.*, 2014).

Nas Figuras 32 a 34 estão ilustradas as superfícies de respostas obtidas para a massa molar viscosimétrica das variáveis: concentração de MA, concentração de DCP e Temperatura (Temp). As curvaturas das superfícies de respostas demonstram ser significativas para os intervalos estudados.

Ao se analisar a superfície de resposta da massa molar viscosimétrica, concentração de DCP versus concentração de MA na Figura 32, nota-se um efeito mais acentuado na massa molar dos polímeros funcionalizados na extrusora quando comparados aos sintetizados no misturador interno (Figura 29), considerando a inclinação do gráfico, atingindo um máximo quando se tem maiores concentrações de MA e de DCP, dentro dos valores pré-estabelecidos neste estudo.

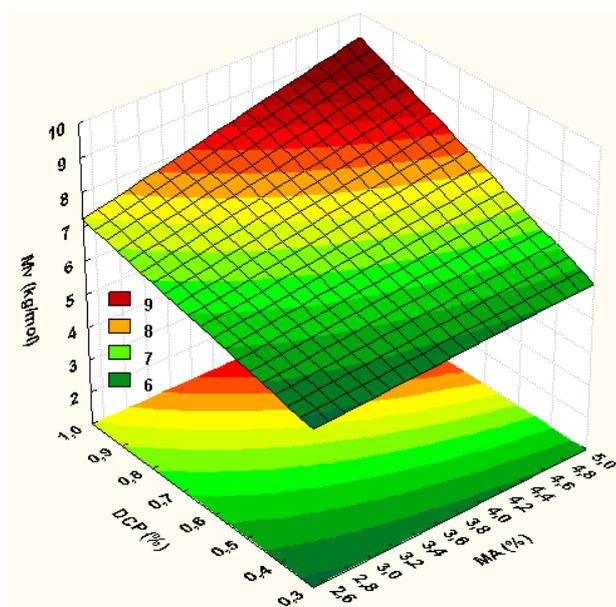


Figura 32 - Superfícies de respostas para a massa molar viscosimétrica das variáveis: concentração de DCP versus concentração de MA dos polímeros funcionalizados, sintetizados na extrusora.

Para as variáveis temperatura versus concentração MA, Figura 33, verifica-se que o valor máximo da massa molar viscosimétrica obtido foi para uma maior concentração de MA (5,0%) e com ambas temperaturas (110 e 160 °C) de acordo com a inclinação do gráfico.

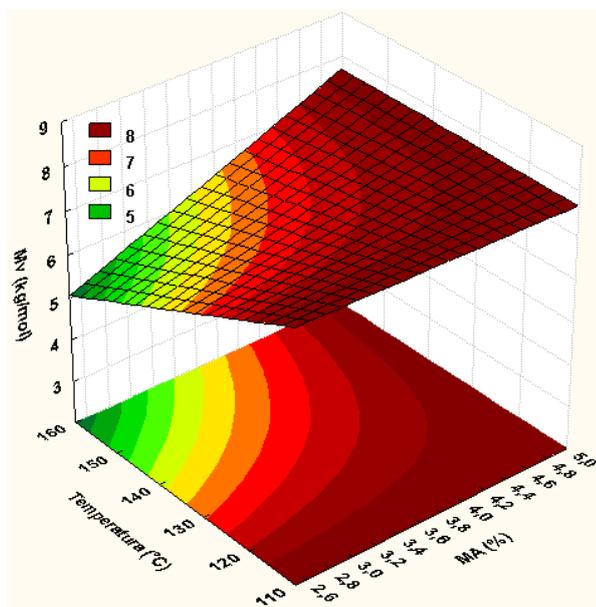


Figura 33 - Superfícies de respostas para a massa molar viscosimétrica das variáveis: temperatura versus MA dos polímeros funcionalizados sintetizados na extrusora.

É possível também perceber que o efeito das variáveis temperatura versus concentração de DCP na resposta da massa molar viscosimétrica nos polímeros funcionalizados atinge valores máximos de M_v quando se tem uma maior concentração de DCP (1,0%), independente das temperaturas de síntese.

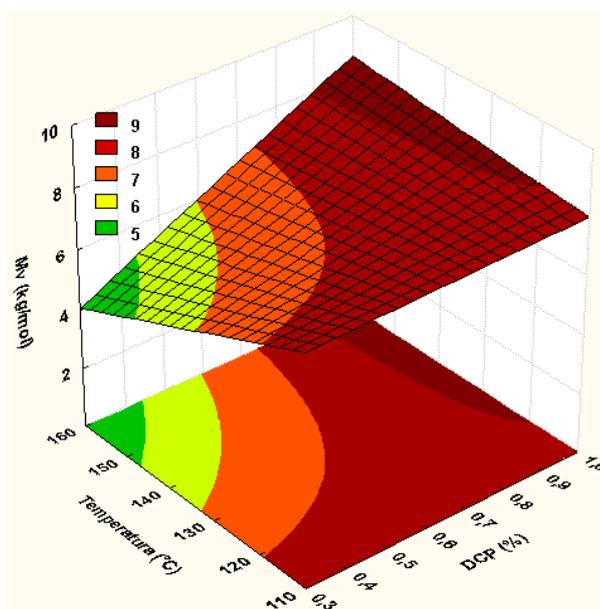


Figura 32 - Superfícies de respostas para a massa molar viscosimétrica das variáveis Temperatura versus DCP dos polímeros funcionalizados sintetizados na extrusora.

4.8 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

A técnica de SEC foi utilizada como prova para validar os ensaios de viscosidade intrínseca obtidos pelo método do viscosímetro de Ubbelohde, uma vez que a massa molar viscosimétrica apresenta valores intermediários a massa molar numérica (M_n) e a massa molar ponderal (M_w) e seguem na Tabela 15.

Tabela 15 - Tabelas das massas molares numérica (M_n), ponderal (M_w) e M_w/M_n da PCL e dos polímeros funcionalizados sintetizados, no misturador interno e extrusora, a 160°C.

Amostra	Massa molar viscosimétrica (g/mol)	Massa molar numérica M_n (g/mol)	Massa molar ponderal M_w (g/mol)	M_w/M_n
PCL (misturador interno)	52.726	51.670	75.448	1,460
PCL (extrusora)	80.508	53.293	78.194	1,467
PCL-g-MA (2,5%MA-0,3%DCP) (misturador interno)	4.418	4.322	7.880	1,823
PCL-g-MA (2,5%MA-0,3%DCP) (extrusora)	8.256	4.682	8.019	1,713

Pode ser observado que os valores de M_w encontram-se entre 8.000 g/mol para os polímeros funcionalizados tanto no misturador interno quanto na extrusora e para os polímeros puros (PCL) próximos de 75.000 g/mol e que a polidispersividade manteve-se entre 1,4 e 1,8. Observa-se que a redução da massa molar possivelmente se deve a ação do peróxido na cadeia da PCL e consequentemente da enxertia dos grupos anidrido, este mesmo efeito foi observado por (Bettini e Agnelli, 2002) em poliolefinas submetidas a enxertia com anidrido maleico.

4.9 Grau de enxertia do MA na PCL

4.9.1 Superfícies de respostas para o grau de enxertia das sínteses no misturador interno

O tratamento estatístico realizado a partir dos dados obtidos para o grau de enxertia dos polímeros funcionalizados no misturador interno estão apresentados na Tabela 16 dos efeitos estimados e da Tabela 17 ANOVA.

Tabela 16 - Efeitos estimados para o grau de enxertia dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 110° e 160°C no misturador interno.

Fator de Variação	Efeito	Std. Err.	T(9)	Teste p	-95,% Cnf. Limt	+95,% Cnf. Limt	Coeff.	Std. Err. Coeff.
Medidas/Interações	1,07	0,060	17,709	0,000	0,941	1,216	1,079	0,060
(1) MA(%)	0,33	0,121	2,737	0,022	0,057	0,609	0,166	0,060
(2) DCP (%)	-0,03	0,121	-0,309	0,763	-0,313	0,237	-0,018	0,060
(3) Temp (°C)	0,24	0,121	2,002	0,076	-0,031	0,519	0,122	0,060
1 * 2	-0,12	0,121	-1,043	0,323	-0,402	0,148	-0,063	0,060
1 * 3	-0,16	0,121	-1,345	0,211	-0,439	0,111	-0,081	0,060
2 * 3	0,37	0,121	3,040	0,014	0,094	0,646	0,185	0,060

* MS Residual= 0,0594109

Tabela 17 - ANOVA para resposta do grau de enxertia dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 110° e 160°C no misturador interno.

Fator de Variação	Soma dos quadrados (S.Q)	Graus de liberdade (G.L)	Quadrado da média (Q.M)	Teste F	Teste P
MA (%)	0,4452	1	0,4452	7,4939	0,0229
DCP (%)	0,0056	1	0,0056	0,0958	0,7639
Temp (°C)	0,2382	1	0,2382	4,0108	0,0762
1 * 2	0,0647	1	0,0647	1,0893	0,3238
1 * 3	0,1075	1	0,1075	1,8097	0,2114
2 * 3	0,5490	1	0,5490	9,2420	0,0140
Erro	0,5346	9	0,0594		
Total SS	1,9452	15			

* MS Residual= 0,0594109

A Figura 33 ilustra o diagrama de Pareto para os efeitos das concentrações de MA, de DCP e da temperatura no grau de enxertia da PCL funcionalizada com anidrido maleico, sintetizados no misturador interno. Observa-se que os fatores que obtiveram efeito significativo (com 95% de confiança) nos resultados do grau de enxertia foram a concentração de anidrido maleico MA e a interação entre a concentração DCP versus temperatura.

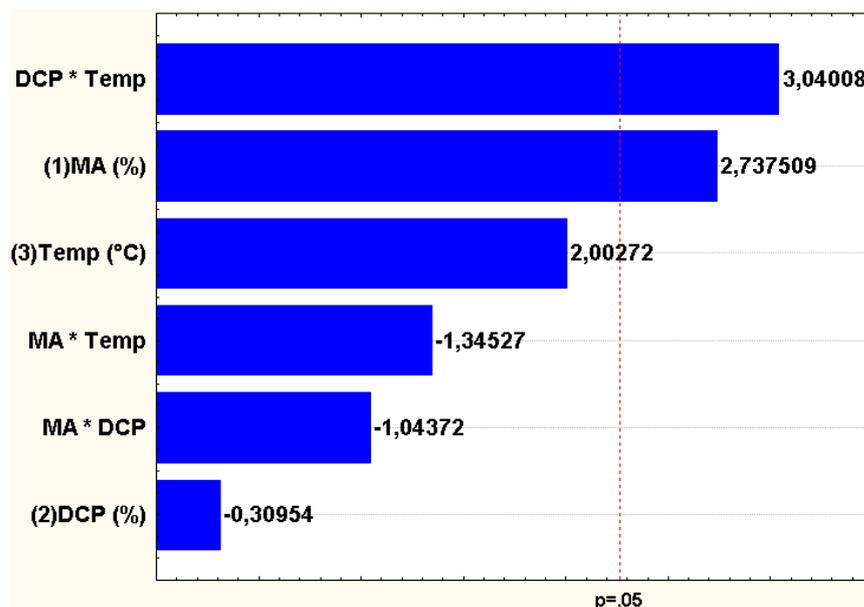


Figura 33 - Diagrama de Pareto para os efeitos das concentrações de MA, de DCP e da temperatura no grau de enxertia da PCL funcionalizada com anidrido maleico, sintetizados no misturador interno.

O efeito da concentração de anidrido maleico e de peróxido de dicumila e, da temperatura no grau de enxertia da PCL funcionalizada e sintetizadas no misturador interno foram calculados e seguem na Equação 13:

$$\%gMA = 1,079 + 0,166 (MA) + 0,185 (DCP \times Temp) \quad (13)$$

Verifica-se a partir da Equação 13 que para se obter um maior grau de enxertia do MA na PCL é necessário adicionar uma maior porcentagem de anidrido maleico na massa reacional, assim como também a dependência da interação do teor de DCP com a temperatura, dentro dos valores estimados neste estudo, garantindo assim que o MA sofra uma influência positiva durante a síntese e ocorra uma maior grafitação da PCL, com o aumento da ação do iniciador peróxido e da temperatura.

Nas Figuras 36 a 38 estão ilustradas as superfícies de respostas obtidas para o grau de enxertia dos polímeros funcionalizados no misturador interno em função das variáveis adotadas neste trabalho: concentração de anidrido maleico (MA) e de peróxido de dicumila (DCP) e, da Temperatura (Temp).

Observa-se nas Figuras 34 que o aumento na concentração de peróxido não altera significativamente a quantidade de anidrido maleico enxertado na PCL. No entanto, a adição e o aumento no teor de MA nos sistemas provoca um aumento no

grau de enxertia nos polímeros funcionalizados, possivelmente devido ao aumento na disponibilidade de grupos anidridos que poderão reagir, aumentando o número de possibilidades. No entanto, segundo Muñoz e Bettini 2016, deve ser mencionado que, além da reação de enxertia ocorrer, também pode ser provável a existência de outras reações secundárias indesejadas iniciadas radicalmente, como a cisão de cadeias e a recombinação do anidrido maleico.

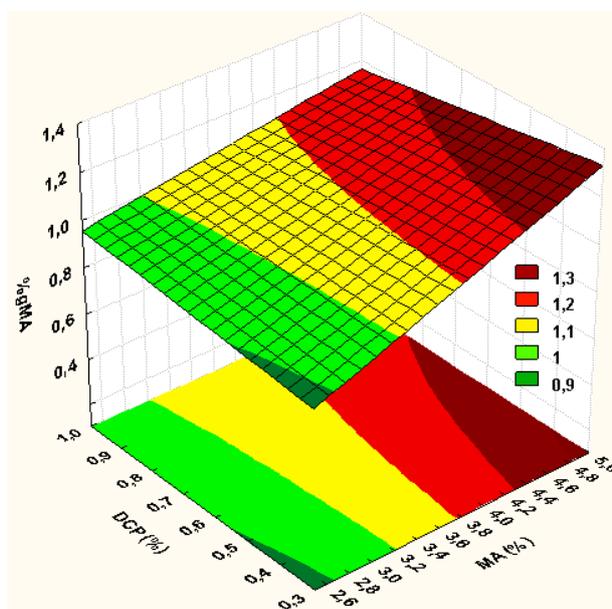


Figura 34 - Superfície de respostas para o grau de enxertia (%gMA) das variáveis: concentração de MA versus concentração de DCP dos polímeros funcionalizados, sintetizados no misturador interno.

Em relação ao efeito da concentração de peróxido (DCP) versus temperatura (Temp), Figura 35, nota-se que a concentração do DCP se mostra significativa no sistema quando se aumenta a temperatura de síntese de 110° para 160 °C, promovendo um aumento significativo da porcentagem de MA enxertado na PCL. Atribuído ao favorecimento da decomposição do iniciador com o aumento da temperatura e, produzindo deste modo mais radicais peróxidos para cisão β , resultando em um maior teor de enxertia. Porém, com a aceleração da decomposição do DCP pode promover um efeito negativo na síntese do PCL-g-MA, tais como recombinações dos radicais com outros radicais, eliminando locais de enxertia e afetando assim adversamente a eficiência da funcionalização da PCL (John *et al.*, 1997).

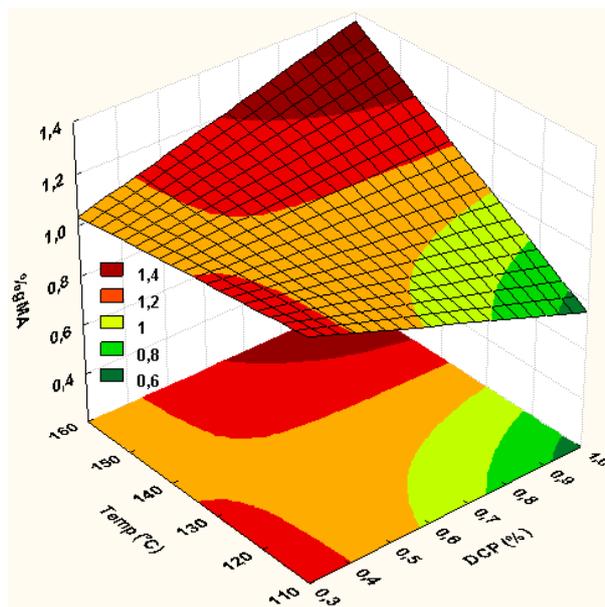


Figura 35 - Superfície de respostas para grau de enxertia (%gMA) das variáveis: concentração de DCP versus Temperatura (Temp) dos polímeros funcionalizados, sintetizados no misturador interno.

A Figura 36 ilustra a resposta para grau de enxertia (%gMA) da variável concentração de anidrido maleico (MA) versus temperatura dos polímeros funcionalizados sintetizados no misturador interno. Verifica-se que o aumento da temperatura promove um aumento da porcentagem de enxertia, possivelmente, devido à redução na viscosidade do meio e aumento da difusão. Uma vez que a reação de enxertia é controlada por difusão, uma temperatura mais elevada ajuda a conseguir uma enxertia mais elevada. Contudo, em temperaturas mais elevadas, as reações de recombinação também são proeminentes e isto reduz a quantidade de enxerto. Verifica-se que as composições sintetizadas a 160°C obtiveram respostas de enxertia próximas, o que reforça a teoria da recombinação, existindo assim um limite em que a concentração de MA é ideal para a funcionalização, a qual acima desta, se tem apenas o favorecimento para a recombinação. De acordo com Ganzeveld e Janssen (1992), isso se deve a cada iniciador ter uma gama de temperatura ótima, na qual funciona eficientemente, resultando em uma máxima quantidade de grafitação.

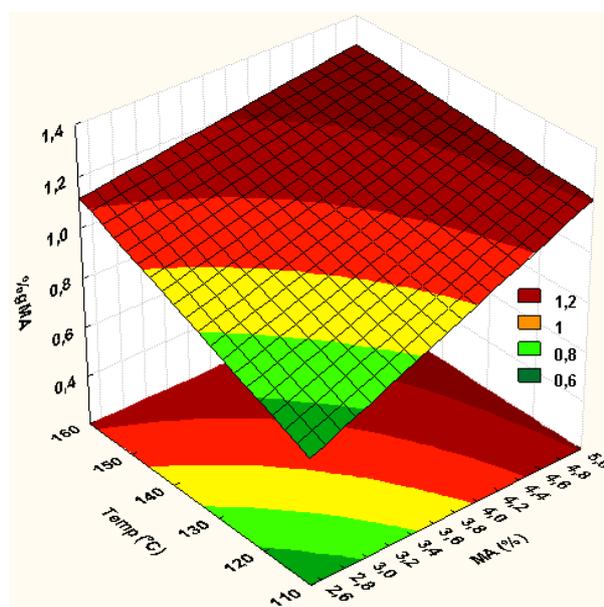


Figura 36 - Superfície de respostas para porcentagem de grafitação (%gMA) das variáveis MA versus Temp, dos polímeros funcionalizados sintetizados no misturador interno.

4.9.2 Superfícies de respostas para o grau de enxertia das sínteses na extrusora

A Tabela 18 dos efeitos estimados e a Tabela 19 ANOVA ilustram o tratamento estatístico realizado a partir dos dados obtidos para o grau de enxertia dos polímeros funcionalizados na extrusora.

Tabela 18 - Efeitos estimados para o grau de enxertia dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA, sintetizados na extrusora.

Fator de Variação	Efeito	Std. Err.	T(9)	Teste p	-95,% Cnf. Limt	+95,% Cnf. Limt	Coeff.	Std. Err. Coeff.
Medidas/Interações	1,07	0,079	13,461	0,000	0,895	1,257	1,076	0,079
(1) MA(%)	0,11	0,159	0,708	0,496	-0,248	0,475	0,056	0,079
(2) DCP (%)	0,06	0,159	0,431	0,675	-0,292	0,430	0,034	0,079
(3) Temp (°C)	0,45	0,159	2,863	0,018	0,096	0,819	0,229	0,079
1 * 2	-0,08	0,159	-0,510	0,622	-0,443	0,280	-0,040	0,079
1 * 3	0,02	0,159	0,177	0,862	-0,333	0,390	0,014	0,079
2 * 3	0,24	0,159	1,555	0,154	-0,113	0,610	0,124	0,079

* MS Residual= 0,1023437

Tabela 19 - ANOVA para resposta do grau de enxertia dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA, sintetizados na extrusora.

Fator de Variação	Soma dos quadrados (S.Q)	Graus de liberdade (G.L)	Quadrado da média (Q.M)	Teste F	Teste P
MA (%)	0,0513	1	0,0513	0,5013	0,4968
DCP (%)	0,0190	1	0,0190	0,1865	0,6759
Temp (°C)	0,8393	1	0,8393	8,2015	0,0186
1 * 2	0,0266	1	0,0266	0,2601	0,6222
1 * 3	0,0032	1	0,0032	0,0315	0,8629
2 * 3	0,2474	1	0,2474	2,4181	0,1543
Erro	0,9210	9	0,1023		
Total SS	2,1082	15			

* MS Residual= 0,1023437

Para os polímeros funcionalizados na extrusora verifica-se que a variável que obteve efeito significativo (com 95% de confiança) nos resultados do grau de enxertia foi apenas a temperatura, conforme a Figura 37.

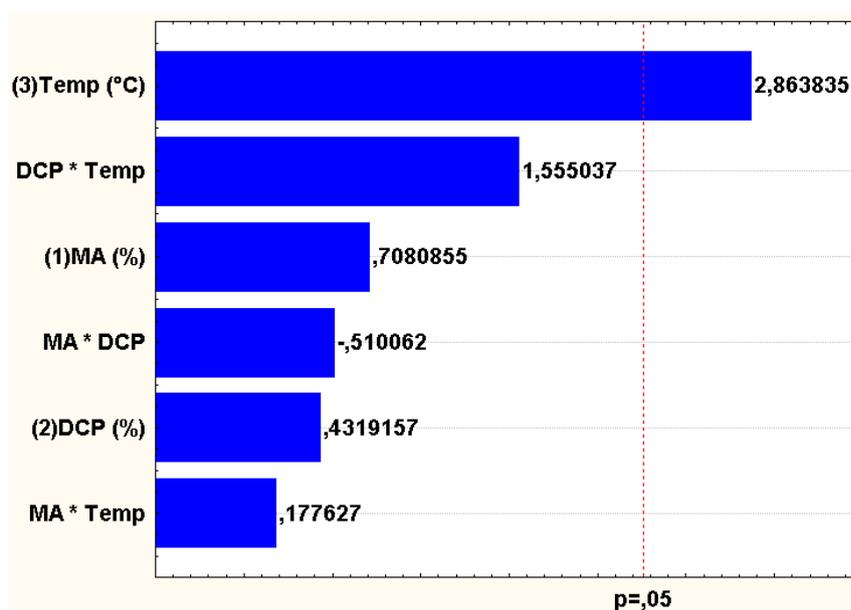


Figura 37 - Diagrama de Pareto para os efeitos das concentrações de MA e de DCP, do grau de enxertia de MA dos polímeros funcionalizados, sintetizados na extrusora.

Assim, o modelo matemático obtido na Equação 14 pode explicar o efeito desses fatores no grau de enxertia para os polímeros sintetizados na extrusora.

$$\%gMA = 1,076619 + 0,229044 (\text{Temp}) \quad (14)$$

De acordo com a Equação 14, nota-se que para a síntese dos polímeros funcionalizados na extrusora, a temperatura é um fator determinante, uma vez que esta acelera a decomposição do peróxido.

Nas Figuras 38 a 40 estão ilustradas as superfícies de respostas obtidas para o grau de enxertia dos polímeros funcionalizados na extrusora em função das variáveis adotadas neste trabalho: concentração de anidrido maleico (MA) e de peróxido de dicumila (DCP) e da Temperatura (Temp).

Observa-se nas Figuras 38 que para os polímeros sintetizados na extrusora o efeito da interação das variáveis MA e DCP não foi significativo, o que reflete o modelo matemático obtido na Equação 14.

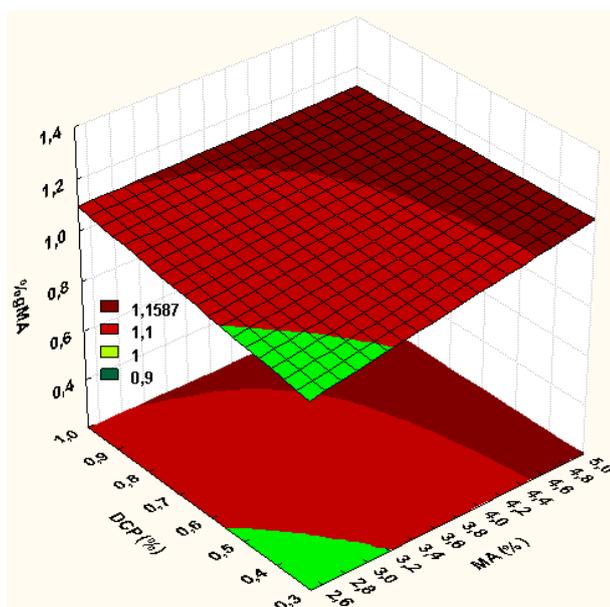


Figura 38 - Superfície de respostas para grau de enxertia (%gMA) das variáveis: concentração de MA versus concentração de DCP dos polímeros funcionalizados, sintetizados na extrusora.

Na Figura 39, nota-se um comportamento semelhante ao observado nas sínteses no misturador interno para o efeito da concentração de peróxido de dicumila (DCP) versus temperatura (temp) no grau de enxertia nos polímeros funcionalizados, no qual o teor de DCP se mostra significativo quando se tem uma elevação da temperatura de síntese de 110 para 160 °C.

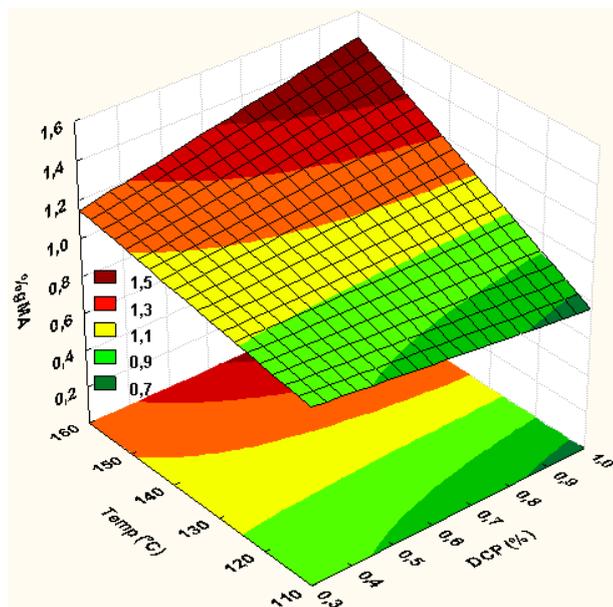


Figura 39 - Superfície de respostas para percentagem de grafitação (%gMA) das variáveis: concentração de DCP versus Temperatura (Temp) dos polímeros funcionalizados, sintetizados na extrusora.

Verifica-se na Figura 40 para o efeito da concentração de anidrido maleico com a temperatura que também o aumento da temperatura promove um aumento da percentagem de enxertia, tal como ocorrido nas sínteses no misturador interno (Figura 40). No entanto, observa-se que as sínteses na extrusora atingiram um máximo de enxertia de 1,4%, um pouco maior que nas sintetizações do misturador interno.

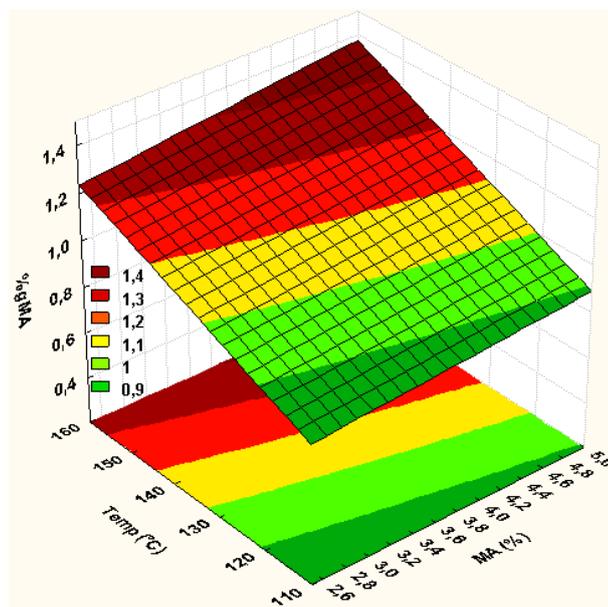


Figura 40 - Superfície de respostas para porcentagem de grafitação (%gMA) das variáveis: concentração de MA versus temperatura dos polímeros funcionalizados, sintetizados na extrusora.

4.9.3 Eficiência de enxertia: Misturador interno versus Extrusora

O grau de eficiência de enxertia das sínteses no misturador interno e na extrusora foram calculados a partir dos valores de grafitação médios apresentados nas Tabelas 20 e 21, utilizando a Equação 15 (Ma *et al.*, 2014).

Tabela 20 - Tabela dos valores médios de grafitação de MA na PCL para as sintetizações no misturador interno a 110 e 160°C.

Composição	110 (°C)	160 (°C)
PCL-g-MA (2,5%MA-0,3%DGP)	0,81% ± 0,04	0,91% ± 0,05
PCL-g-MA (2,5%MA-1,0%DGP)	0,59% ± 0,29	1,31% ± 0,27
PCL-g-MA (5,0%MA-0,3%DGP)	1,50% ± 0,33	1,15% ± 0,55
PCL-g-MA (5,0%MA-1,0%DGP)	0,90% ± 0,27	1,42% ± 0,11

Tabela 21 - Tabela dos valores médios de grafitação de MA na PCL para as sintetizações na extrusora a 110 e 160°C.

Composição	110 (°C)	160 (°C)
PCL-g-MA (2,5%MA-0,3%DCP)	0,77% ± 0,08	1,54% ± 0,30
PCL-g-MA (2,5%MA-1,0%DCP)	1,15% ± 0,14	1,24% ± 0,14
PCL-g-MA (5,0%MA-0,3%DCP)	0,82% ± 0,12	1,73% ± 0,43
PCL-g-MA (5,0%MA-1,0%DCP)	0,77% ± 0,15	1,50% ± 0,35

$$E_g = M_1/M_2 \times 110\% \quad (15)$$

Onde,

E_g = Eficiência de enxertia
 M_1 = Teor de MA enxertado
 M_2 = Teor de MA utilizado

A partir das eficiências de enxertia calculadas, foram plotados gráficos para os polímeros funcionalizados sintetizados a 110 e 160°C, como mostrados nas Figuras 41 e 42.

Para os polímeros funcionalizados a 110°C, Figura 41, observamos que a composição com 2,5% de MA e 1,0% de DCP sintetizado na extrusora mostrou uma maior eficiência com 45% de rendimento, provavelmente devido ao processamento por extrusão apresentar menor tempo de residência do material no equipamento, reduzindo a formação da cisão- β e conseqüentemente as reações indesejadas, assim como também a própria configuração da rosca (dupla rosca e elementos de mistura distributivos e dispersivos) promover uma melhor mistura.

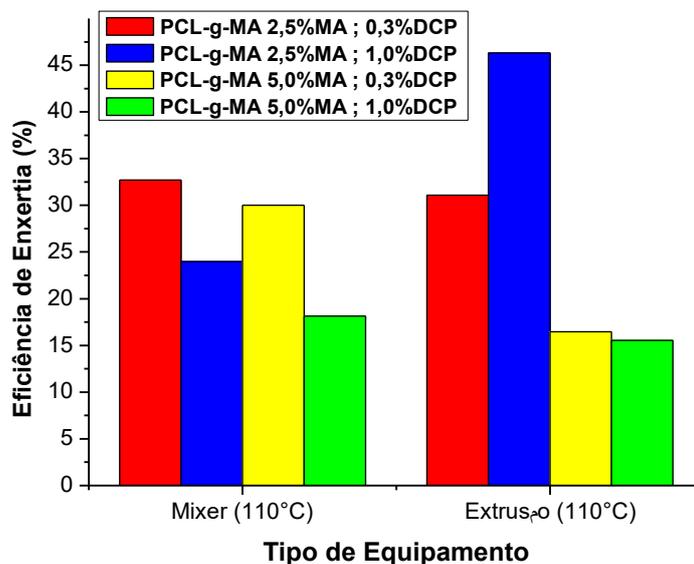


Figura 41 - Gráfico de eficiência de enxertia do MA na PCL para os polímeros funcionalizados a 110°C.

Ao analisar a Figura 42, dos polímeros funcionalizados a 160°C, tem-se que a composição com 2,5% de MA e 0,3% de DCP sintetizado na extrusora, obteve um rendimento de 60% na eficiência de enxertia, isto aconteceu pela aceleração do peróxido, porém se compararmos a eficiência das composições sintetizadas a 110°C, temos dois fatores que favorecem o melhor rendimento dos polímeros funcionalizados na extrusora que são: 1) tempo de residência no equipamento (diminuindo a possibilidade de reações indesejadas, tais como, recombinação e homopolimerização) e 2) aceleração da decomposição do peróxido (que acelera a reação de quebra de ligação e formação de cisão- β).

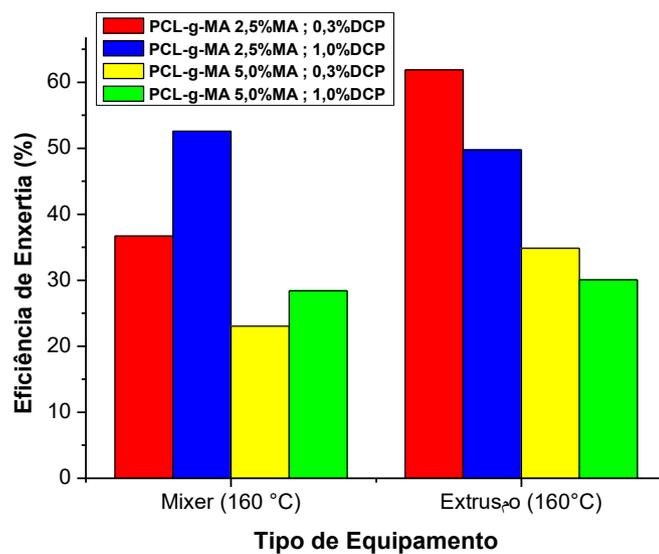


Figura 42 - Gráfico de eficiência de enxertia do MA na PCL para os polímeros funcionalizados a 160°C.

5 CONCLUSÕES

Os polímeros funcionalizados PCL-g-MA foram produzidos a partir de um reômetro de torque e de uma extrusora dupla rosca co-rotacional. A partir da produção da PCL-g-MA é possível concluir que:

- Por FTIR e DRX, verificou-se o aparecimento de bandas e picos característicos, respectivamente, associadas ao grupo MA nas cadeias da PCL, sendo assim uma evidência da grafitação;
- Por RMN, foram observados três tempos de relaxação distintos nas amostras. Sendo que apenas a amostra com 5% de MA e 0,3% de DCP sintetizada a 160°C no misturador interno obteve um comportamento similar a PCL, provavelmente, mostrando a não eficiência do processo de enxertia nesta condição;
- Os resultados de TG indicaram eficiência na funcionalização, assim como percebeu-se que os polímeros funcionalizados não sofreram degradação durante sua síntese;
- Por reometria de torque, observou-se que uma maior quantidade de peróxido promove um aumento no torque. Também foi visto que a interação: altas temperaturas e iniciador favorecem a reação de enxertia e conseqüentemente o aumento do torque;
- Os valores de Mw da PCL ficaram próximos ao fornecido pelo fabricante e a polidispersividade variou de 1,4 a 1,8, comprovando os resultados da massa molar viscosimétrica;
- Foi visto que a adição de MA e de temperaturas mais elevadas promovem uma diminuição da viscosidade intrínseca e conseqüentemente uma redução da massa molar viscosimétrica dos polímeros funcionalizados em todas as composições;
- Foram possíveis observar que teores elevados de MA e altas temperaturas favorecem a reação de enxertia, assim como também altos níveis de iniciador a temperaturas mais altas;

- O comparativo dos tipos de processo para enxertia revelou que as sínteses na extrusora mostrou-se no geral mais eficiente que no misturador interno. Sendo a composição com 2,5%MA-0,3%DCP a 160°C e 2,5%MA-1,0%DCP a 110°C mais eficientes, com 60 e 45% de rendimento, respectivamente.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar o polímero funcionalizado PCL-g-MA na produção de nanocompositos, a fim de melhorar a interação entre a matriz polimérica de poliésteres e a fase dispersante.
- Produzir nanoreatores para liberação de peróxido.
- Fazer um estudo mais aprofundado das reações de enxertia durante a síntese.
- Utilizar a PCL-g-MA em blendas imiscíveis (poliésteres/poliolefinas), para melhorar a interação entre as fases.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELRAZEK, E. M.; HEZMA, A. M.; EL-KHODARY, A.; ELZAYAT, A. M. Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 3, p. 10-15, 2016.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 44, n. 3, p. 231-274, 2004.

BALSAMO, V., *et al.* Molecular dynamics and crystallization kinetics in PSMA14/PCL blends. **Polymer**, v. 47, n. 16, p. 5810-5820, 2006.

BETTINI, S. H. P.; AGNELLI, J. A. M. Evaluation of methods used for analysing maleic anhydride grafted onto polypropylene by reactive processing. **Polymer testing**, v. 19, n. 1, p. 3-15, 2000.

BETTINI, S. H. P.; AGNELLI, J. A. M. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion. **Journal of Applied polymer science**, v. 85, n. 13, p. 2706-2717, 2002.

BHATTACHARYA, A.; MISRA, B. N. Grafting: a versatile means to modify polymers: techniques, factors and applications. **Progress in polymer science**, v. 29, n. 8, p. 767-814, 2004.

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.

CASARIN, S. A. *et al.* Blendas PHB/copoliésteres biodegradáveis–biodegradação em solo. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 1, p. 115-122, 2013.

CHA, J.; WHITE, J. L. Maleic anhydride modification of polyolefin in an internal mixer and a twin-screw extruder: Experiment and kinetic model. **Polymer Engineering & Science**, v. 41, n. 7, p. 1227-1237, 2001.

CHANDRA, RUSTGI; RUSTGI, Renu. Biodegradable polymers. **Progress in polymer science**, v. 23, n. 7, p. 1273-1335, 1998.

CHARLIER, Q. *et al.* Solution viscosity–molar mass relationships for poly (butylene succinate) and discussion on molar mass analysis. **Express Polymer Letters**, v. 9, n. 5, 2015.

CIARDELLI, G. *et al.* Blends of poly-(ϵ -caprolactone) and polysaccharides in tissue engineering applications. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 4, p. 1961-1976, 2005.

DAVIES, L. **Efficiency in research, development, and production: The statistical design and analysis of chemical experiments**. Royal Society of Chemistry, 1993.

DE ROOVER, B. *et al.* Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 829-842, 1995.

ELZEIN, T. *et al.* FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. **Journal of colloid and interface science**, v. 273, n. 2, p. 381-387, 2004.

FRANÇA, D. C. **Avaliação do comportamento de degradação da PCL e de sistemas PCL/argila**. 2014. 107 f. Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Unidade Academia de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2014.

FUNABASHI, M.; NINOMIYA, F.; KUNIOKA, M. Biodegradation of polycaprolactone powders proposed as reference test materials for international standard of biodegradation evaluation method. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 1, p. 7-17, 2007.

GANZVELD, K. J.; JANSSEN, L. P. B. M. The grafting of maleic anhydride on high density polyethylene in an extruder. **Polymer Engineering & Science**, v. 32, n. 7, p. 467-474, 1992.

GROSS, R. A.; KALRA, B. Green Chemistry: Biodegradable Polymers for the Environment. **Science**, v.297, n.5582, p.803-807, 2002.

HAN, W. *et al.* Preparation and mechanical properties of polypropylene/maleic anhydride compatibilized polypropylene/organo-vermiculite nanocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 48, n. 4, p. 374-378, 2009.

JIANG, S.; JI, X.; AN, L.; JIANG, B. Crystallization behavior of PCL in hybrid confined environment. **Polymer**, v. 42, n 8, p. 3901-3907, 2001.

JOHN, J. *et al.* Synthesis and characterization of anhydride-functional polycaprolactone. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 35, n. 6, p. 1139-1148, 1997.

JOSHI, P.; MADRAS, G. Degradation of polycaprolactone in supercritical fluids. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 10, p. 1901-1908, 2008.

KIM, Y. C.; LEE, S. J.; KIM, J. C.; CHO, H. Effect of Maleated Polyethylene on the Rheological Properties of LLDPE/Clay Nanocomposites. **Polymer Journal**, v. 37, n. 3, p. 206-213, 2005.

LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of polycaprolactone: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 12, p. 3484-3504, 2009.

LANZILLOTTA, C.; PIPINO, A.; LIPS, D. New Functional Biopolymer Natural Fiber Composites from Agricultural Resources (48). In: **ANTEC-CONFERENCE PROCEEDINGS**-. UNKNOWN, 2002. p. 2185-2189.

LEE, S.; CHOI, J. Effect of fermentation performance on the economics of poly (3-hydroxybutyrate) production by *Alcaligenes latus*. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, n. 1, p. 387-393, 1998.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Editora E-papers, 2001.

MA, Piming *et al.* Melt free-radical grafting of maleic anhydride onto biodegradable poly (lactic acid) by using styrene as a comonomer. **Polymers**, v. 6, n. 5, p. 1528-1543, 2014.

MANI, R.; BHATTACHARYA, M.; TANG, J. Functionalization of polyesters with maleic anhydride by reactive extrusion. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 37, n. 11, p. 1693-1702, 1999.

MASEK, A.; ZABORSKI, M. ENR/PCL Polymer biocomposites from renewable resources. **Comptes Rendus Chimie**, v. 17, n. 9, p. 944-951, 2014.

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

MONTANHEIRO, T. L. A. *et al.* Preparation and Characterization of Maleic Anhydride Grafted Poly(Hydroxybutyrate-CO-Hydroxyvalerate) – PHBV-g-MA. **Mat. Res.**, São Carlos , v. 19, n. 1, p. 229-235, Feb. 2016 .

MORAIS, D. D. S. **Desenvolvimento de blendas Poliestireno/poli(ϵ -caprolactona)**. 2015. Qualificação (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

MUÑOZ, P. A. R.; BETTINI, S. H. P. Montmorillonite as support for peroxide in the melt grafting of maleic anhydride onto polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 42, 2016.

NABAR, Y. *et al.* Production of starch foams by twin-screw extrusion: Effect of maleated poly (butylene adipate-co-terephthalate) as a compatibilizer. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 807-817, 2005.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos:- Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Bookman Editora, 2010.

OROMIEHIE, A.; EBADI-DEHAGHANI, H.; MIRBAGHERI, S. Chemical modification of polypropylene by maleic anhydride: Melt grafting, characterization and mechanism. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 5, n. 2, p. 117, 2014.

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.

PHUA, Y. J.; CHOW, W. S.; MOHD ISHAK, Z. A. Reactive processing of maleic anhydride-grafted poly (butylene succinate) and the compatibilizing effect on poly (butylene succinate) nanocomposites. **Express Polymer Letters**, v. 7, n. 4, 2013.

PINTO, M. R. Viscosidade de soluções diluídas de polímeros. **UNICAMP. Departamento de Físico-Química. Disponível em: <http://pcserver.iqm.unicamp.br/~mgo/cursos/qf732/viscosidadepolimericas.pdf>. Acesso em, v. 7, n. 02, 2010.**

PLACKETT, D. Maleated polylactide as an interfacial compatibilizer in biocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 12, n. 3, p. 131-138, 2004.

ROSA, D. S. *et al.* The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly- β -(hydroxybutyrate) and poly- β -(hydroxybutyrate-co- β -valerate). **Polymer Testing**, v. 23, n. 1, p. 3-8, 2004.

RUDNIK, Ewa. **Compostable polymer materials**. Elsevier, 2008.

RZAYEV, Z. M. O. Graft copolymers of maleic anhydride and its isostructural analogues: high performance engineering materials. **arXiv preprint arXiv:1105.1260**, 2011.

SATHE, S. N.; RAO, G. S.; DEVI, S. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene: Synthesis and characterization. **Journal of applied polymer science**, v. 53, n. 2, p. 239-245, 1994.

SOLOMON, O. F.; CIUTĂ, I. Z. Détermination de la viscosité intrinsèque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. 683-686, 1962.

SOUZA, J. L. **Otimização da modificação de cadeia do PHB com anidrido maleico e estudo de comportamento térmico**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara.

WANG, K. H. *et al.* Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, n. 24, p. 9819-9826, 2001.

ANEXOS

Anexo A: Ficha Técnica do Policaprolactona (PCL).



Typical Physical Properties of CAPA® Thermoplastics¹

Property	ASTM Test	CAPA®6500	CAPA® 6800
Molecular Weight			
Mn	GPC, THF, 25°C	47500 ± 2000	69000 ± 1500
Mw	GPC, THF, 25°C	84500 ± 1000	120000 ± 2000
Mz	GPC, THF, 25°C	130000 ± 5000	178500
Polydispersity (Mw/Mn)		1.78	1.74
Melt Flow Index			
	D 1238		
80°C, 2.16kg, g/10 min		2.36	0.59
80°C, 21.6kg, g/10 min		34.6	9.56
190°C, 2.16kg, g/10 min		28	7.29
Thermal Analysis (DSC)			
Melting Point, °C		60-62	60-62
Heat Of Fusion, ΔHm, J/g		76.9	76.6
Crystallinity, %		56	56
Crystallisation Temperature, °C		25.2	27.4
Glass Transition Temperature, Tg, °C		-60	-60
Tensile Properties			
Yield Stress, σ _y , Mpa	D 412-87		
	100mm/min	17.5	16
	500mm/min	17.2	14
Modulus, E, Mpa	D 412-87		
	1mm/min	470	440
	10mm/min	430	500
Draw Stress, σ _d , MPa	D 412-87		
	100mm/min	12.6	11.9
	500mm/min	11.5	11

Draw Ratio, λ _d , x	D 412-87		
	100mm/min	>4.2	4
Stress At Break, σ _b , Mpa	D 412-87		
	100mm/min	29) 11	54
Strain At Break, ε _b , %	D 412-87		
	100mm/min	>700	920
Flexural Modulus, E, MPa	D 790		
	2mm/min	411	nd
Hardness			
	D 2240		
	Shore A	95	94
	Shore D	51	50
Viscosity			
	Pa. sec, 70°C, 10/sec	2890	12650
	Pa. sec, 100°C, 10/sec	1353	5780
	Pa. sec, 150°C, 10/sec	443	1925

CAPA® 6500 is a 50000 molecular weight homopolymer which, because of its relatively low viscosity and melting point has found considerable use in the manufacture of orthopaedic casts, as an adhesive and is particularly suited for making injection moulded parts.

Anexo B: Ficha técnica do peróxido de Dicumila (DCP).

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS

Versão 5.3

Data de revisão 16.10.2015
Data de impressão 08.01.2016

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

1.1 Identificadores do produto

Nome do produto : Dicumyl peroxide

Referência do Produto : 329541

Marca : Aldrich

1.2 Outros meios de identificação

Bis(α,α -dimethylbenzyl) peroxide

Bis(1-methyl-1-phenylethyl) peroxide

1.3 Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas

Só para utilização R&D. Não para utilização farmacêutica, doméstica ou outras utilizações.

1.4 Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurança

Companhia : Sigma-Aldrich Brasil Ltda.
Av. das Nações Unidas, 23.043
04795-100 SÃO PAULO - SP
BRAZIL

Telefone : +55 11 3732 3100

Número de Fax : +55 11 5522 9895

Email endereço : sigmabr@sial.com

1.5 Número de telefone de emergência

0800-720-8000

Anexo C: Ficha técnica do Anidrido Maleico (MA).**SIGMA-ALDRICH**sigma-aldrich.com**FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS
QUÍMICOS**

Versão 5.3

Data de revisão 14.05.2014

Data de impressão 08.01.2016

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA**1.1 Identificadores do produto**

Nome do produto : ANIDRIDO MALÉICO , PÓ, 95%

Referência do Produto : M625

Marca : Aldrich

1.2 Outros meios de identificação

2,5-Furandione

1.3 Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas

Só para utilização R&D. Não para utilização farmacêutica, doméstica ou outras utilizações.

1.4 Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurançaCompanhia : Sigma-Aldrich Brasil Ltda.
Av. das Nações Unidas, 23.043
04795-100 SÃO PAULO - SP
BRAZIL

Telefone : +55 11 3732 3100

Número de Fax : +55 11 5522 9895

Email endereço : sigmabr@sial.com**1.5 Número de telefone de emergência**

0800-720-8000