

Efeito das variáveis reacionais na síntese de um polímero biodegradável funcionalizado: PCL-g-MA

Effect of the reactional variables on the synthesis of a functionalized biodegradable polymer: PCL-g-MA

Danilo Diniz Siqueira¹, Carlos Bruno Barreto Luna¹,
Dayanne Diniz de Sousa Morais¹, Edcleide Maria de Araújo¹,
Danyelle Campos de França¹, Renate Maria Ramos Wellen²

¹ Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UAEMA/CCT/UFCG, Rua: Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-140, Campina Grande, Paraíba, Brasil.

² Departamento de Engenharia de Materiais, DEMat/CT/UFPB, Cidade Universitária, s/n, CEP 58051-900, João Pessoa, Paraíba, Brasil.

e-mail: danilodinizsiqueira@gmail.com, dayannediniz@hotmail.com, brunobarretodemaufcg@hotmail.com, edcleide.araujo@ufcg.edu.br, danyellecampos_1@hotmail.com, wellen.renate@gmail.com

RESUMO

A Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é um termoplástico sintético biodegradável que tem sido foco de estudos em novos “polímeros verdes”, devido principalmente as suas boas propriedades mecânicas, o que a torna competitiva com outros polímeros convencionais e biopolímeros, tais como: Poli(ácido láctico) (PLA), Poli(hidroxibutirato) (PHB). O objetivo deste trabalho foi a enxertia de grupos reativos anidrido maleico (MA) na PCL para a produção de um polímero funcional biodegradável. A síntese de enxertia do anidrido maleico na PCL ocorreu em um misturador interno de laboratório, utilizando concentrações de 2,5 e 5 % de MA e de 0,3 e 0,5% do iniciador peróxido de dicumila (DCP) em duas temperaturas de processo, 110°C e 160°C. A metodologia do planejamento fatorial 2³ foi usada visando à otimização dos experimentos, assim como também para avaliar a eficiência das condições reacionais empregadas para a funcionalização da PCL. Os resultados indicaram que o anidrido maléico foi enxertado na PCL usando o iniciador peróxido de dicumila. A porcentagem de anidrido maléico grafetizado (%gMA) foi obtida por titulação e comprovada por Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Através dos resultados obtidos pode-se inferir que um maior teor (5,0%) de MA favoreceu positivamente a enxertia. No entanto, acima de determinada quantidade, possivelmente ocorre uma saturação do sistema e a tendência é a recombinação.

Palavras-chave: Funcionalização, anidrido maléico, Poli (ϵ -caprolactona), polímeros biodegradáveis.

ABSTRACT

Poly (ϵ -caprolactone) (PCL) is a biodegradable synthetic thermoplastic that has been the focus of studies on new "green polymers", due mainly to its good mechanical properties, which makes it competitive among other conventional polymers and biopolymers, such as, Poly(lactic acid) (PLA) and Poly(hydroxybutyrene) (PHB). The objective of this work was the grafting of maleic anhydride (MA) reactive groups in PCL for the production of a functional biodegradable polymer. The grafting synthesis of the maleic anhydride in the PCL occurred in an internal lab mixer, using concentrations of 2.5 and 5.0% MA and 0.3 and 0.5% of the dicumyl peroxide initiator (DCP) at two temperatures of process, 110°C and 160°C. The methodology of factorial planning 2³ was used to optimize the experiments, as well as to evaluate the efficiency of the reaction conditions employed for PCL functionalization. The results indicated that maleic anhydride was grafted onto PCL using the dicumyl peroxide initiator. The percentage of graphitized maleic anhydride (% gMA) was obtained by titration and confirmed by Fourier Transform Infra-Red (FTIR). Through the obtained results it

can be inferred that higher content (5.0%) of MA positively favored the grafting. However, over certain amount, a saturation of the system may occur and the tendency is for recombination.

Keywords: Functionalization, maleic anhydride, Poly(ϵ -caprolactone), biodegradable polymers.

1. INTRODUÇÃO

O aumento no consumo de combustíveis fósseis e o impacto ambiental causado pelos resíduos plásticos tem promovido um crescente interesse no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis. Esses materiais têm sido considerados como uma solução eficaz na substituição dos polímeros convencionais, tanto em aplicações cotidianas quanto em produtos que requeiram um desempenho mais elevado, uma vez que a degradação destes polímeros se inicia primariamente pela ação enzimática de microrganismos quando estão dispostos em um ambiente bioativo [1,2].

Dentre os polímeros biodegradáveis disponíveis atualmente, a Poli(ϵ -caprolactona) - PCL tem sido alvo de várias fontes de pesquisas em desenvolvimento [3-6]. A PCL é um poliéster alifático, derivado do petróleo e embora não seja produzida a partir de fontes naturais renováveis, como o amido, é completamente biodegradável. A PCL é um termoplástico com amplas aplicações tecnológicas, próteses ortopédicas, embalagens de alimentos, dispositivos para liberação controlada de fármaco, etc. As características mais atrativas desse material se devem a sua boa tenacidade, flexibilidade e potenciais de compatibilidade com vários polímeros, a exemplo do Poli(ácido láctico) (PLA), do Polihidroxibutirato (PHB) e etc., sendo utilizada de forma frequente como aditivo e carga na melhoria do processamento e propriedades finais desses materiais. Entretanto, a produção deste polímero ainda tem um custo elevado em relação aos polímeros de uso corrente, como o Polietileno (PE) e o Polipropileno (PP). No entanto, espera-se que com o aumento da utilização da PCL e novas rotas de processamento, seu custo diminua, tornando-a mais competitiva financeiramente [6-8].

Os polímeros biodegradáveis raramente são usados puros na produção de produtos biodegradáveis, geralmente a indústria de plásticos utiliza diferentes aditivos e modificadores misturados com a resina virgem para obter propriedades e desempenho semelhantes aos polímeros convencionais [2]. Neste, sentido, os polímeros funcionalizados têm ganhado destaque em áreas que vão além das aplicações tradicionais de materiais poliméricos em geral. O anidrido maléico (MA) e os seus análogos isoestruturais, tais como: os ácidos maléicos, fumárico, citracônico e itacônico, assim como também os derivados amidas, imidas, ésteres e nitrilas são monômeros polifuncionais e têm sido sucessivamente empregados como enxertos (na síntese de copolímeros) para a funcionalização de vários polímeros termoplásticos, como exemplo: as poliolefinas, as poliamidas, os polissacarídeos e as borrachas naturais e sintéticas. Sendo também utilizados para a produção de materiais de engenharia que requeiram alto desempenho, na bioengenharia e em materiais nanoestruturados [9]. A técnica de funcionalização por 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 [9,10].

A funcionalização com anidrido maleico (MA) já é bem conhecida em polímeros convencionais e elastômeros, especialmente em polipropilenos e polietilenos [11-14]. Apesar do anidrido maléico ser bastante reativo e bem estudado na enxertia de diferentes poliolefinas, a sua utilização em poliésteres, tais como a PCL, tem sido pouco explorada. Algumas pesquisas apontam para a viabilidade e eficácia da funcionalização de poliésteres alifáticos e biodegradáveis com o grupo anidrido maleico.

O efeito da temperatura de processamento tanto em um misturador interno quanto em uma extrusora monorosca e de diferentes concentrações de monômero e iniciador foram estudadas por JOHN et al. [10] para a funcionalização da PCL. Para um determinado nível de peróxido, as temperaturas mais altas de processamento favoreceram um maior percentual de MA enxertado na PCL. Observou-se uma temperatura e concentração do iniciador ótima (0,3 v/v%) para uma maior porcentagem de anidrido maléico na PCL. Apesar da eficiência na funcionalização da PCL, os autores utilizaram velocidades de extrusão e de alimentação muito baixas, o que não favorece a reprodução das mesmas condições empregadas deste estudo nos dias atuais, considerando a evolução dos equipamentos usados (extrusoras e misturadores) para este tipo de enxertia.

Com o intuito de melhorar as propriedades de biocompósitos de PLA, PLACKETT [15] funcionalizou o PLA com o MA e utilizou o copolímero em três tipos de sistemas: (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 PLA/juta por um processo de moldagem por compressão. Os compósitos de PLA/madeira indicaram melhoria na adesão, devido da presença do PLA-g-

MA. Já os compósitos de juta/PLA mostraram uma redução na resistência à tração, devido à adição do PLA-g-MA com as fibras. A adição do PLA enxertado promoveu mudanças no padrão de difração dos compósitos, o que de acordo com os autores, esse efeito pode estar relacionado com mudanças na cristalinidade do PLA. Visando também um aumento do desempenho mecânico do PLA em compósitos, ZHANG *et al.* [16] utilizaram o MA na compatibilização reativa do PLA em um sistema PLA/amido, a adesão interfacial entre o amido e o PLA foi significativamente melhorada e as propriedades mecânicas aumentaram substancialmente. Os compósitos compatibilizados com 1% em peso de MA e 10% em peso do iniciador L101 mostraram 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.

MONTANHIRO *et al.* [17] produziram o copolímero poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) enxertado com MA por mistura mecânica reativa utilizando o peróxido de dicumila (DCP) como catalisador. A temperatura de degradação térmica inicial do copolímero foi reduzida quando comparada com a do PHBV puro. Observou-se que após o enxerto do MA no PHBV a temperatura de cristalização e o grau de cristalinidade foram aumentados em relação ao PHBV puro. A reação de enxertia reduziu o peso molecular e a polidispersidade do PHBV.

O uso do planejamento experimental em trabalhos científicos tem sido bastante aplicado como uma ferramenta para a identificar fatores ou variáveis que influenciaram nos processos. Sua utilização associada a técnicas como a metodologia de superfície de resposta (MSR) pode auxiliar no estudo dos parâmetros de obtenção dos polímeros funcionalizados. A vantagem do emprego do planejamento fatorial baseia-se na possibilidade da avaliação simultânea, das variáveis e, dessa forma, a definição das melhores condições experimentais na enxertia de polímeros, além disso, se tem uma diminuição na quantidade de experimentos e nos custos [18].

O presente trabalho tem o objetivo de avaliar os efeitos das variáveis de processo: concentração de monômero e do iniciador peróxido, assim como também da temperatura, a condição reacional mais eficiente para a funcionalização de um polímero biodegradável, cuja síntese parte da enxertia de grupos anidrido maléico na cadeia da poli(ϵ -caprolactona).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foi utilizada a Poli(ϵ -caprolactona) – PCL, CAPA 6500[®], com índice de fluidez (I.F) = 2,36 g/10 min (80 °C/2,16 kg), fabricada pela Perstorp Winning Fórmulas. O Anidrido maleico (MA), em pó, com 95% de pureza; e o peróxido de dicumila (DCP), em forma de flasks; ambos adquiridos na Sigma Aldrich. O reagente Xileno para análise (P.A), o azul de timol (P.A) como indicador, o N - dimetilformamida (P.A), o álcool metílico (P.A), o álcool isopropílico (P.A), o ácido clorídrico (P.A), o hidróxido de potássio com normalidade 0,1 mol/L em etano.

2.2 Enxertia dos Grupos Funcionais

A funcionalização da PCL foi realizada em um reômetro de torque Thermocientific Polylab QC, operando a 110°C e 160°C, com velocidade do rotor de 60 rpm, durante 10min.

Foram analisados também o efeito da concentração 0,3 e 0,5 (v/v)% do iniciador peróxido de dicumila (DCP), com uma concentração de MA, variando entre 2,5 e 5 (m/m)%.

2.3 Quantificação do teor de anidrido maléico

Antes de ser caracterizada, a PCL funcionalizada (PCL-g-MA) foi purificada para remoção de monômeros residuais e outros possíveis produtos secundários. Uma porção do polímero enxertado foi dissolvida no xileno sob temperatura e agitação e, submetida a refluxo durante 3-4 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.

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 [10]: 1g da amostra extraída foi submetida a refluxo durante 1 h em 200 ml de xileno saturado com água. A solução quente foi titulada com 0,05 N de hidróxido de potássio etanoico, utilizando gotas de 1% de azul de timol em dimetilformamida como um 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 0,05N antes da solução esfriar. 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. Portanto, o teor de MA (%) pode ser determinado a partir do número de acidez, de acordo com as Equações 1 e 2 [19, 20]:

$$NA(\text{mgKOH/g}) = (VKOH \times CKOH \times 56,1)/(\text{polímero (g)}) \quad (1)$$

$$MA(\%) = (NA \times Mw)/(2 \times 561) \times 100\% \quad (2)$$

Onde:

NA = número de acidez; C_{KOH} = concentração de KOH; V_{KOH} = volume de KOH; Mw = massa molar do monômero enxertado (98,06 g/mol); MA (%) = teor de anidrido maleico enxertado no polímero.

2.4 Planejamento Experimental

A metodologia de planejamento fatorial 2^3 foi empregada com o intuito de avaliar a condição reacional mais eficiente e com maior confiabilidade para a síntese do polímero funcionalizado (PCL-g-MA). Os experimentos foram planejados em réplica utilizando-se três fatores (variáveis): temperatura, concentração de MA e de DCP, em dois níveis, classificados como alto e baixo. Foram calculados através do Software Statistica 7, os efeitos principais e os efeitos de interação, referentes às respostas estudadas (torque médio e grau de enxertia), observando-se a presença ou não de efeitos significativos. A Tabela 1, ilustra os níveis máximo e mínimo utilizados no planejamento fatorial e a Tabela 2 ilustra o planejamento fatorial para cada uma das variáveis estudadas.

Tabela 1: Níveis das variáveis utilizada no planejamento fatorial dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA.

	Concentração de MA (%)	Concentração de DCP (%)	Temperatura (°C)
Nível inferior (-)	2.5	0.3	110
Nível superior (+)	5.0	0.5	160

Tabela 2: Planejamento fatorial dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA.

Ensaio	Concentração de MA (%)	Concentração do iniciador DCP (%)	Temperatura de Processo (°C)
1	(2,5)	(0,3)	(110)
2	(5,0)	(0,3)	(110)
3	(2,5)	(0,5)	(110)
4	(5,0)	(0,5)	(110)
5	(2,5)	(0,3)	(160)
6	(5,0)	(0,3)	(160)
7	(2,5)	(0,5)	(160)
8	(5,0)	(0,5)	(160)
9	(2,5)	(0,3)	(110)
10	(5,0)	(0,3)	(110)
11	(2,5)	(0,5)	(110)
12	(5,0)	(0,5)	(110)
13	(2,5)	(0,3)	(160)
14	(5,0)	(0,3)	(160)
15	(2,5)	(0,5)	(160)
16	(5,0)	(0,5)	(160)

2.2 Caracterizações

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

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada em um Espectrômetro Spectrum 400 da Perkin Elmer FT-IR/FT-NIR Spectrometer, com varredura de 4000 a 450 cm^{-1} . O ensaio foi realizado na PCL, no anidrido maleico e nas amostras purificadas após a enxertia do MA, em forma de pó.

2.2.2 Reometria de Torque

Mudanças no valor do torque para a PCL e para as reações de enxertia foram monitoradas em um reômetro de torque Thermocientific Polylab QC, operando a 110 e 160 °C, com velocidade dos rotores (*rollers*) de 60 rpm, durante 10 min.

2.2.3 Termogravimetria (TG)

As análises foram realizadas em um equipamento simultâneo TG/DTA Shimadzu DTG 60H, empregando-se cerca de $5 \pm 0,5$ mg de amostra, taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão do gás de 50 mL/min, o ensaio partiu da temperatura ambiente até 500° C, utilizando-se atmosfera de nitrogênio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Reometria de torque

A Figura 1 e a Tabela 3 ilustram as curvas de torque versus tempo, e os valores de torque médio e temperatura média, respectivamente, para a PCL funcionalizada PCL-g-MA com diferentes concentrações de MA e do peróxido de dicumila (DCP) a 110°C. Observa-se que a PCL apresenta um torque médio de aproximadamente 3,47 N.m. Com a adição do MA e do iniciador DCP, tem-se resultados similares para este parâmetro, ou seja, todos os sistemas funcionalizados apresentam valor de torque acima de 3,10 N.m. O aumento do torque médio foi maior para a composição com 2,5% de MA e 0,5% de DCP, estando as demais composições com torques similares, ou seja, tem-se pouca influência na viscosidade dos sistemas, aumentando o teor de anidrido maleico e de peróxido de dicumila nas composições testadas nessa temperatura de síntese. Esse efeito de viscosidade também foi observado por MA *et al.* [21] em estudos com PLA.

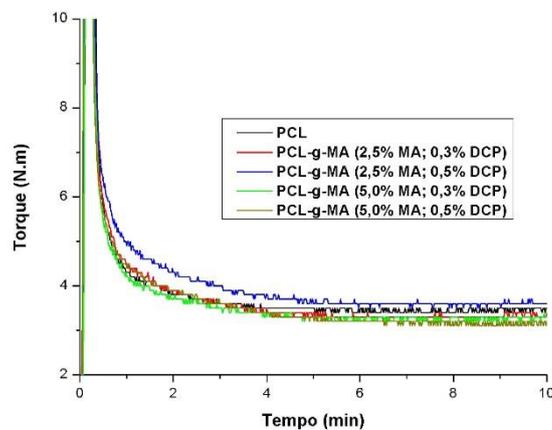


Figura 1: Curvas de torque versus tempo da PCL e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 110°C.

Tabela 3: Valores no intervalo de estabilização (5 – 10 min) para o torque médio e temperatura média da PCL e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA a 110° e 160°C no intervalo de estabilização (5 – 10 min).

Composições	Torque médio (N.m)	Temperatura média (°C)
PCL (110°C)	3,47 ± 0,06	118,5 ± 0,77
PCL (2,5%MA; 0,3% DCP - 110°C)	3,314 ± 0,04	118,6 ± 0,54
PCL-g-MA (2,5%MA; 0,5% DCP - 110°C)	3,6 ± 0,03	118,6 ± 0,55
PCL-g-MA (5%MA; 0,3% DCP - 110°C)	3,27 ± 0,04	118,4 ± 0,57
PCL-g-MA (5%MA; 0,5% DCP - 110°C)	3,17 ± 0,05	118,8 ± 0,5
PCL (160°C)	1,8 ± 0,01	168,9 ± 0,75
PCL-g-MA (2,5%MA; 0,3% DCP - 160°C)	1,8 ± 0,02	168,9 ± 0,9
PCL-g-MA (2,5%MA; 0,5% DCP - 160°C)	2,07 ± 0,04	168,9 ± 0,92
PCL-g-MA (5%MA; 0,3% DCP - 160°C)	1,7 ± 0,00	168,5 ± 0,9
PCL-g-MA (5%MA; 0,5% DCP - 160°C)	1,4 ± 0,02	168,2 ± 0,94

Para os processos a 160°C, Figura 2, observa-se um padrão similar ao observado na Figura 1. O torque da PCL e dos sistemas compatibilizados não apresentam significativa alteração, com a adição do MA e do DCP. Um sutil aumento nos valores do torque foi verificado para a concentração com 2,5% de MA nos sistemas. Este aumento de torque também foi visto por WANG *et al* [12] em estudos com blendas de Poliamida/polipropileno compatibilizadas com polipropileno enxertado com anidrido maléico.

Em todos os sistemas, não foram observadas diminuições nos valores do torque tendendo a zero (dentro do intervalo de estabilização), de acordo com a Tabela 3, ou seja, o torque das misturas manteve-se relativamente constante durante os experimentos, indicando que qualquer diminuição do peso molecular é mínima e que possivelmente não houve degradação.

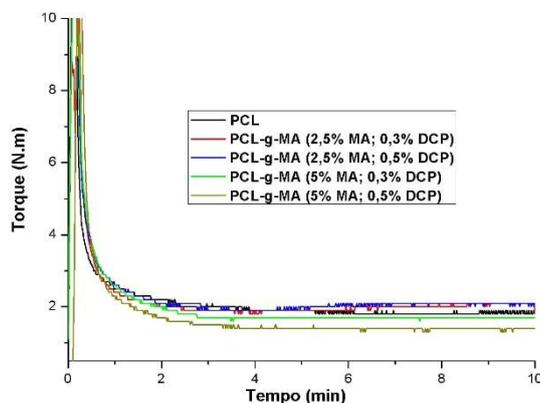


Figura 2: Curvas de torque versus tempo da PCL e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 160°C.

A Tabela 4 mostra a matriz de planejamento fatorial 2^3 para cada uma das variáveis estudadas e a resposta obtida para o torque médio.

Tabela 4: Matriz de planejamento fatorial 2^3 para as variáveis estudadas com réplica e valores das respostas para cada experimento realizado.

Ensaio	MA (%)	DCP (%)	Temperatura (°C)	Torque médio (N.m)
1	2,5	0,3	110	3,314
2	5,0	0,3	110	3,27
3	2,5	0,5	110	3,6
4	5,0	0,5	110	3,17
5	2,5	0,3	160	1,8
6	5,0	0,3	160	1,7
7	2,5	0,5	160	2,07
8	5,0	0,5	160	1,4
9	2,5	0,3	110	3,42
10	5,0	0,3	110	3,289
11	2,5	0,5	110	4,14
12	5,0	0,5	110	3,650
13	2,5	0,3	160	1,973
14	5,0	0,3	160	1,729
15	2,5	0,5	160	2,380
16	5,0	0,5	160	1,603

As tabelas 5 e 6, representam os efeitos estimados e a ANOVA, respectivamente, estas tabelas auxiliam na obtenção do modelo matemático que segue na Equação 3.

Tabela 5: Tabela dos efeitos estimados para o torque médio dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA.

	Efeito	Std. Err.	t(9)	teste p	-95, % Cnf. Limt	+95, % Cnf. Limt	Coeff.	Std. Err. Coeff.
Medidas/Interações	2,663	0,0481	55,366	0,00000	2,5543	2,7719	2,6631	0,04810
(1) MA(%)	-0,376	0,0961	-3,911	0,00355	-0,5938	-0,1586	-0,1881	0,04810
(2) DCP(%)	0,173	0,0961	1,806	0,10437	-0,0438	0,3913	0,0868	0,04810
(3)Temp(°C)	-1,616	0,0961	-16,801	0,00000	-1,8338	-1,3986	-0,8081	0,04810
1 * 2	-0,218	0,0961	-2,273	0,04904	-0,4363	-0,0011	-0,1093	0,04810
1 * 3	-0,123	0,0961	-1,286	0,23041	-0,3413	0,0938	-0,0618	0,04810
2 * 3	-0,163	0,0961	-1,702	0,12292	-0,3813	0,0538	-0,0818	0,04810

MS Residual= 0,0370174

Tabela 6: Tabela ANOVA para resposta do torque médio dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA.

	SS	df	MS	F	p
(1) MA(%)	0,56626	1	0,56626	15,2970	0,003559
(2) DCP (%)	0,12076	1	0,12076	3,2622	0,104371
(3)Temp (°C)	10,44906	1	10,44906	282,2745	0,000000
1 * 2	0,19141	1	0,19141	5,1707	0,049048
1*3	0,06126	1	0,06126	1,6548	0,230411
2*3	0,10726	1	0,10726	2,8975	0,122926
Erro	0,33316	9	0,03702		
Total SS	11,82914	15			

MS Residual= 0,0370174

O modelo matemático obtido do efeito da concentração de MA e DCP e da temperatura no torque médio segue a Equação 3. É possível observar que o monômero (MA) e a temperatura (Temp) influenciam 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. Já em relação ao teor de anidrido maléico observa-se que independente da concentração de MA, o valor do torque não apresenta alterações significativas nas composições, ou seja, mesmo utilizando menores teores do MA se obtém respostas satisfatórias. O que possivelmente indica que a viscosidade dos polímeros funcionalizados não sofre mais alterações após a reação de enxerto 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 se há reações disponíveis entre o MA e a PCL essas já reagiram.

$$\text{torque} = 2,66 - 0,18(\text{MA}) - 0,80(\text{Temp}) \quad (3)$$

Nas Figuras 3 a 5 estão ilustradas as superfícies de respostas obtidas para a reometria de torque em função da concentração de MA, DCP e Temperatura (Temp). As curvaturas das superfícies de respostas demonstraram ser significativas para os intervalos estudados. Assim, o modelo matemático obtido na Equação 3 pode explicar o efeito desses fatores nos valores do torque.

Observa-se a partir das respostas obtidas para a temperatura versus concentração de MA, Figura 3, que se obtêm maiores valores do torque médio quando as reações ocorrem a temperaturas menores (110°C). No entanto, se avaliarmos o teor do (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% de MA nas composições, corroborando com o modelo matemático obtido na Equação 3.

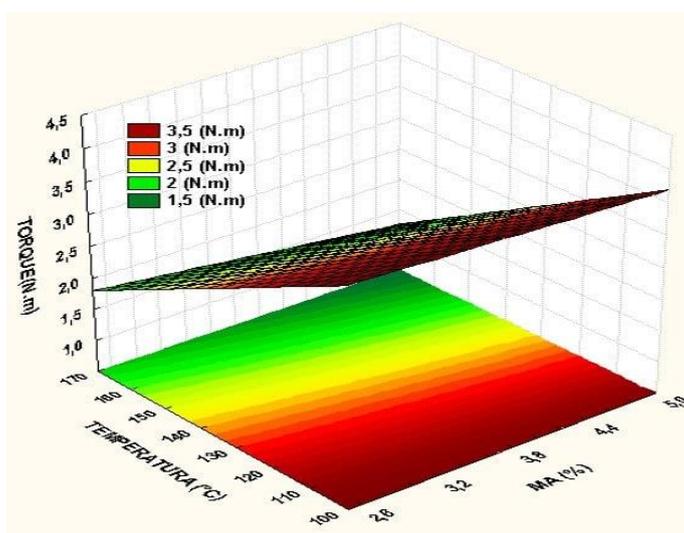


Figura 3: Superfície de respostas para reometria de torque das variáveis: Temperatura (Temp) versus concentração de anidrido maleico (MA).

É possível observar para as respostas da temperatura (Temp) versus concentração de DCP, também foram melhores para as sínteses dos polímeros funcionalizados a 110°C, Figura 4. Porém, um maior teor de peróxido promove uma maior resposta para o torque médio, como se pode observar através da inclinação na curva.

Observando as superfícies de respostas para concentração de MA versus concentração de DCP, Figura 5, é possível perceber quase uma curva plana sem alterações significativas para as variações de MA e DCP estudadas.

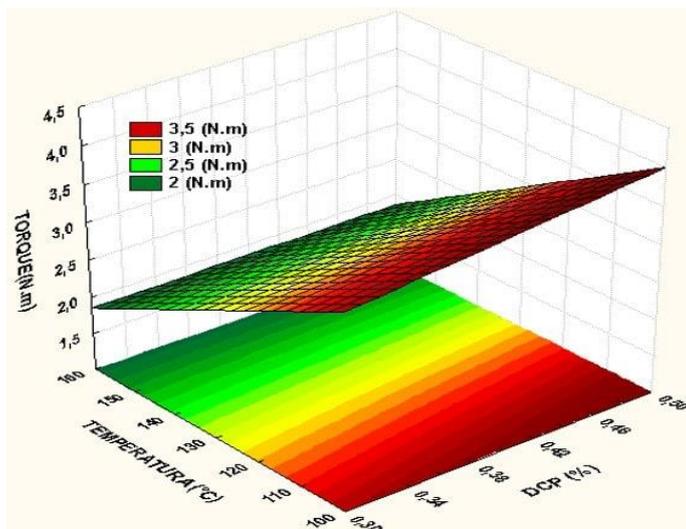


Figura 4: Superfície de respostas para reometria de torque das variáveis: Temperatura (Temp) versus concentração de peróxido de dicumila (DCP).

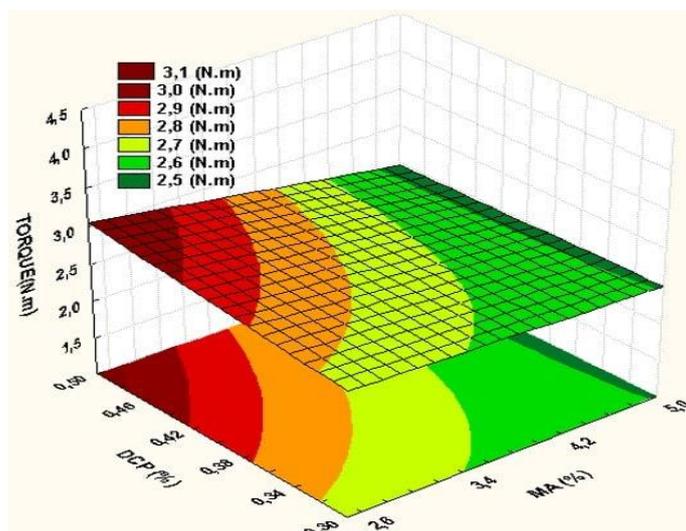


Figura 5: Superfície de respostas para reometria de torque das variáveis: anidrido maleico (MA) versus concentração de peróxido de dicumila (DCP).

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

Em relação aos espectros por FTIR da PCL e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA purificados para as reações a 110°C e a 160°C, observa-se as seguintes bandas de absorção: 1724 cm^{-1} referente ao estiramento da carbonila (C=O) do grupo éster da PCL [22]. A presença de picos 1780 e 1850 cm^{-1} estão associadas aos grupos funcionais anidridos relacionados à enxertia dos grupos MA nas cadeias da PCL, esses resultados corroboram com outros estudos de [10, 20, 23, 24].

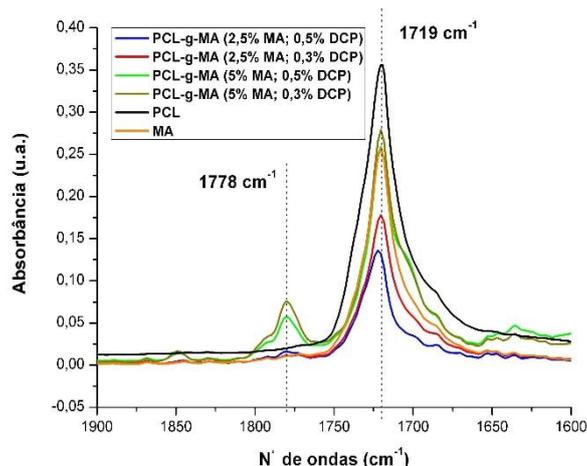


Figura 6: Região de ampliação dos espectros de FTIR da PCL e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA purificados a 110°C.

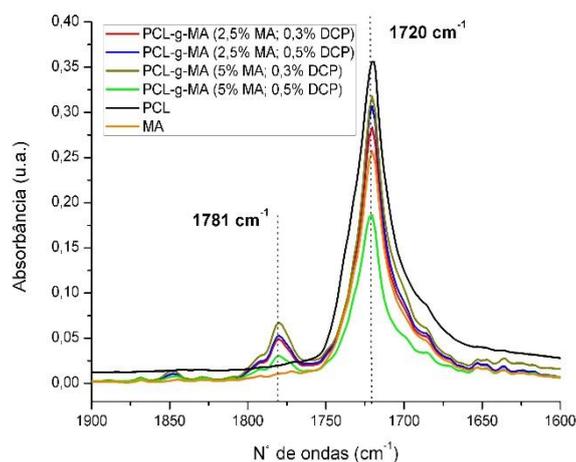


Figura 7: Região de ampliação dos espectros de FTIR da PCL e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA purificados a 160°C.

4.3 Termogravimetria (TG)

As Figuras 8 e 9 ilustram as curvas TG e DTG, respectivamente, 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 e para todos os sistemas a 110°C. Verifica-se que a PCL inicia a decomposição a partir de 365°C e para os polímeros funcionalizados nota-se uma diminuição desta temperatura à medida que se aumenta o teor de MA e de DCP, esses resultados corroboram com os reportados na literatura visto por MA *et al* [21] no estudo com PLA, onde a estabilidade do PLA tende a diminuir com o enxerto do MA.

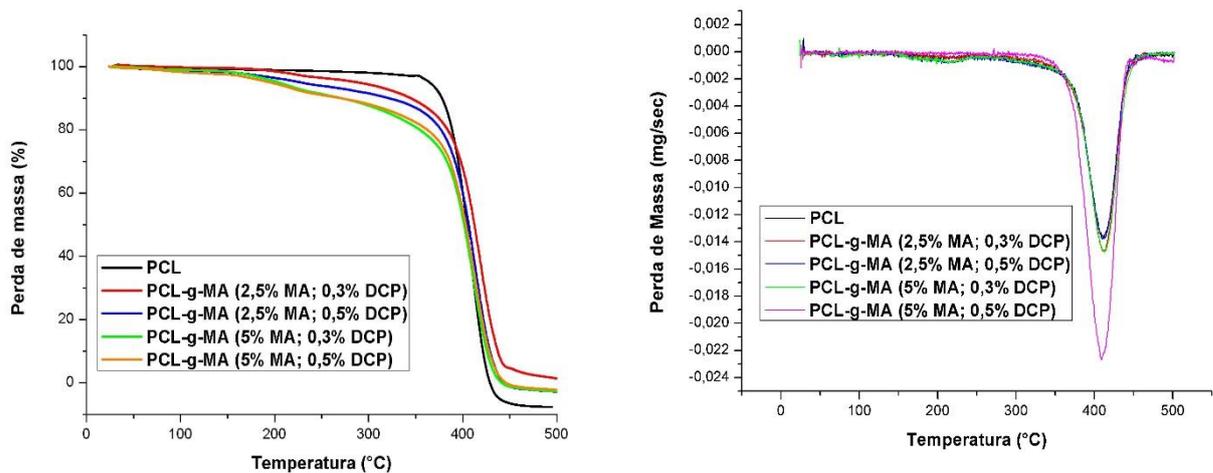


Figura 8: Curvas de TG e DTG para a PCL e para os polímeros funcionalizados PCL-g-MA a 110°C.

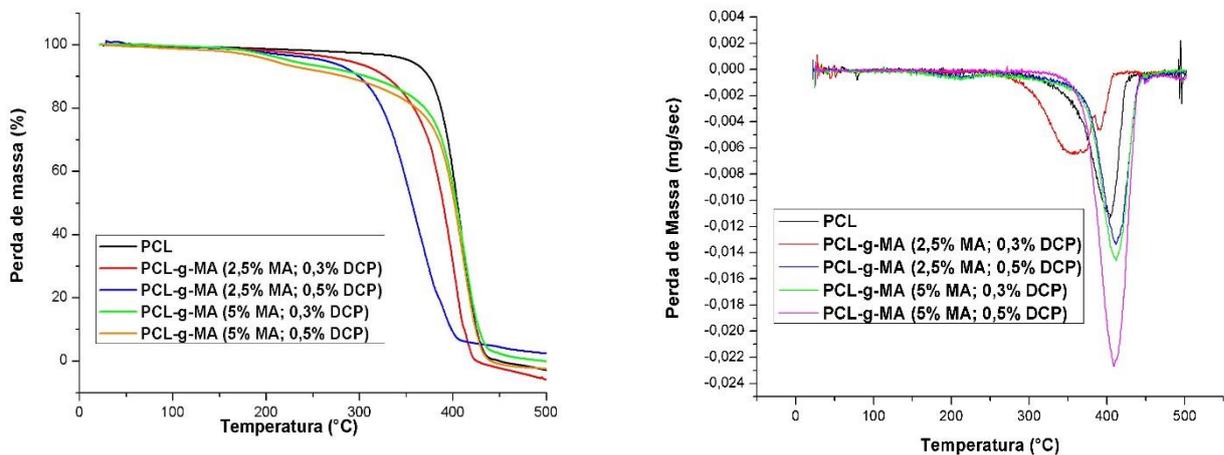


Figura 9: Curvas de TG e DTG para a PCL e para os polímeros funcionalizados PCL-g-MA a 160°C.

Visando avaliar a estabilidade térmica relativa dos copolímeros produzidos, as temperaturas para 5% de perda de massa ($T_{5\%}$), temperaturas para 50% de perda de massa ($T_{50\%}$) e a temperatura de degradação máxima ($T_{d_{máx}}$) desses sistemas foram calculados e os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Verifica-se que a PCL tem $T_{5\%}$ em aproximadamente 365°C, e os polímeros funcionalizados com concentração de 2,5% de MA tem $T_{5\%}$ a 291,64°C para 0,3% DCP e a 229,13°C com 0,5% DCP, com uma redução de aproximadamente 21% da temperatura de $T_{5\%}$. Aumentando-se o teor de anidrido maleico de 2,5% para 5,0% se tem uma diminuição da temperatura de perda a $T_{5\%}$ em relação à PCL, efeito também observado por MONTANHEIRO *et al* [17] no estudo com PHB.

Para 50% de perda de massa nos sistemas a 110°C, observa-se uma maior temperatura para este parâmetro com 2,5% MA e 0,3% DCP com um aumento de aproximadamente 2% em relação a PCL, nas demais composições não se verifica, em geral, variações significativas, ou seja, as temperaturas para 50% de perda de massa da PCL não foram significativamente alteradas. Já para os polímeros funcionalizados sintetizados a 160°C, Figura 9, verifica-se uma diminuição mais significativa em $T_{50\%}$. Em relação à decomposição máxima ($T_{d_{máx}}$) dos polímeros funcionalizados, observa-se que todas as reações de sintetização a 160°C e a concentração de 5% de concentração MA na PCL mostraram um sutil aumento na temperatura máxima de decomposição.

Tabela 7: Estabilidade térmica da PCL e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA a 110° e 160°C.

Composições	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	Td _{máx} (°C)	Resíduo a 500°C (mg)
PCL (110°C)	364,86	404,3	409,0	0,00
PCL-g-MA (2,5%MA; 0,3% DCP - 110°C)	291,64	412,3	411,9	0,00
PCL-g-MA (2,5%MA; 0,5% DCP - 110°C)	229,13	406,3	411,9	0,00
PCL-g-MA (5%MA; 0,3% DCP - 110°C)	203,93	401,3	411,9	0,00
PCL-g-MA (5%MA; 0,5% DCP - 110°C)	194,75	403,1	411,9	0,00
PCL (160°C)	353,58	405,0	408,3	0,00
PCL-g-MA (2,5%MA; 0,3% DCP - 160°C)	287,13	389,3	408,1	0,00
PCL-g-MA (2,5%MA; 0,5% DCP - 160°C)	265,05	356,0	390,3	0,08
PCL-g-MA (5%MA; 0,3% DCP - 160°C)	227,71	403,6	412,5	0,00
PCL-g-MA (5%MA; 0,5% DCP - 160°C)	207,57	401,5	411,4	0,00

4.4 Grau de enxertia (%gMA)

A Tabela 8 mostra a matriz de planejamento fatorial 2³ para cada uma das variáveis estudadas e a resposta obtida para o grau de enxertia.

Tabela 8: Matriz de planejamento fatorial 2³ para as variáveis estudadas com réplica e valores das respostas para cada experimento realizado.

Ensaio	MA (%)	DCP (%)	Temperatura (°C)	Grau de Enxertia (%)
1	2,5	0,3	110	1,42
2	5,0	0,3	110	1,83
3	2,5	0,5	110	1,44
4	5,0	0,5	110	1,49
5	2,5	0,3	160	1,44
6	5,0	0,3	160	1,51
7	2,5	0,5	160	1,49
8	5,0	0,5	160	1,69
9	2,5	0,3	110	1,63
10	5,0	0,3	110	2,12
11	2,5	0,5	110	1,94
12	5,0	0,5	110	1,75
13	2,5	0,3	160	1,71
14	5,0	0,3	160	1,81
15	2,5	0,5	160	1,8
16	5,0	0,5	160	2,06

As tabelas 9 e 10, representam os efeitos estimados e a ANOVA, respectivamente, estas tabelas auxiliam na obtenção do modelo matemático que segue na Equação 4.

Tabela 9: Tabela dos efeitos estimados para o grau de enxertia 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	1,08059	0,0548	19,7031	0,00000	0,95652	1,20465	1,08059	0,05484
(1) MA(%)	0,37838	0,1096	3,4497	0,00727	0,13025	0,62651	0,18919	0,05484
(2) DCP(%)	-0,03483	0,1096	-0,3176	0,75802	-0,28296	0,21329	-0,01741	0,05484
(3)Temp(°C)	0,04186	0,1096	0,3816	0,71157	-0,20626	0,28999	0,02093	0,05484
1 * 2	-0,08243	0,1096	-0,7515	0,47150	-0,33056	0,16569	-0,04121	0,05484
1 * 3	-0,08538	0,1096	-0,7784	0,45627	-0,33351	0,16274	-0,04269	0,05484
2 * 3	0,16828	0,1096	1,5342	0,15933	-0,07984	0,41641	0,08414	0,05484

MS Residual= 0,0481251

Tabela 10: Tabela ANOVA para resposta do grau de enxertia dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA.

	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
(1) MA(%)	0,572708	1	0,572708	11,90040	0,007278
(2) DCP (%)	0,004855	1	0,004855	0,10087	0,758028
(3)Temp (°C)	0,007010	1	0,007010	0,14566	0,711573
1 *2	0,027184	1	0,027184	0,56486	0,471506
1*3	0,029164	1	0,029164	0,60601	0,456274
2*3	0,113283	1	0,113283	2,35392	0,159338
Erro	0,433126	9	0,048125		
Total SS	1,187330	15			

MS Residual= 0,0481251

O efeito da concentração de anidrido maleico (MA), peróxido de dicumila (DCP) e da temperatura (Temp) no grau de enxertia foi calculado e segue a Equação 4:

$$\% gMA = 1,59 + 0,2(MA) \quad (4)$$

Verifica-se a partir da Equação 4, uma influência positiva da concentração de (MA) para no grau de enxertia, ou seja, o aumento da concentração inicial de anidrido maleico na massa reacional favorece a funcionalização da PCL, uma vez que um maior teor de anidrido maleico resulta em uma maior taxa de enxertia. Pode-se inferir que o aumento na concentração do MA aumenta a probabilidade do mesmo estar presente quando os macrorradicais estão sendo formados, diminuindo assim a ocorrência de cisão β [10].

Com o aumento da concentração inicial de anidrido maleico, a reação do MA com os macrorradicais provavelmente ocorre antes da cisão da cadeia. Isso não implica a ocorrência de um nível mais alto de enxertia, mas sim a probabilidade do evento ocorrer antes da cisão da cadeia. A uma menor concentração de anidrido maleico inicial haverá uma menor probabilidade das moléculas de MA estarem presentes juntamente com os macrorradicais no momento da sua formação, aumentando a probabilidade de cisão da cadeia e reação do MA com os macrorradicais após este evento [10,20].

Nas Figuras 10 e 11 são mostradas as superfícies de resposta obtida para o grau de enxertia em função das variáveis: concentração de anidrido maleico (MA), concentração de peróxido de dicumila (DCP) e da temperatura (Temp).

Analisando as curvas, pode-se observar para as superfícies com as variáveis: concentração de anidrido maleico (MA) versus concentração de peróxido de dicumila (DCP), Figura 10, uma curva acentuada, na qual os maiores valores para o grau de enxertia foram obtidos para um maior teor do MA e para um maior teor do peróxido DCP. Uma maior quantidade de MA possibilita uma maior probabilidade de enxertia antes da cisão da cadeia e um aumento da concentração de iniciador (neste caso o peróxido de dicumila) favorece uma maior possibilidade de enxertia, devido ao aumento na concentração de radicais formados através da decomposi-

ção do iniciador. Quanto maior a concentração de radicais, maior a transferência de cadeia para a cadeia principal do polímero e maior a enxertia [21]. No entanto, o aumento do teor de peróxido pode promover reticulações, mas neste trabalho não foram observados, como já discutidos anteriormente.

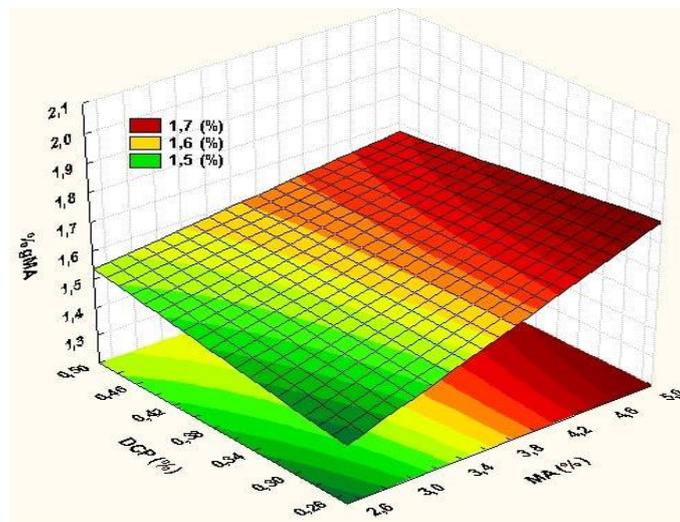


Figura 10: Superfície de resposta do grau de enxertia (%gMA) das variáveis: concentração de anidrido maleico (MA) versus concentração de peróxido de dicumila (DCP).

Para a curva da superfície de resposta das variáveis: temperatura (Temp) versus concentração de MA, Figura 11, observa-se que melhores respostas foram obtidas quando se utilizou maiores temperaturas para as sínteses do polímero funcionalizado, ou seja, 160°C. Provavelmente isso ocorre porque um aumento da temperatura de processo causa decomposição do iniciador (DCP), produzindo mais radicais, o que resulta em um maior conteúdo de graftizado (ou enxertado). A alta temperatura de síntese pode também ter reduzido a viscosidade do meio e assim aumentado a difusão. Uma vez que a reação de enxertia é controlada pela difusão, o uso de temperaturas mais elevadas ajuda a conseguir uma enxertia mais elevada. Contudo, a temperaturas mais elevadas, as reações de recombinação também são proeminentes podendo reduzir o conteúdo do enxerto [8,25].

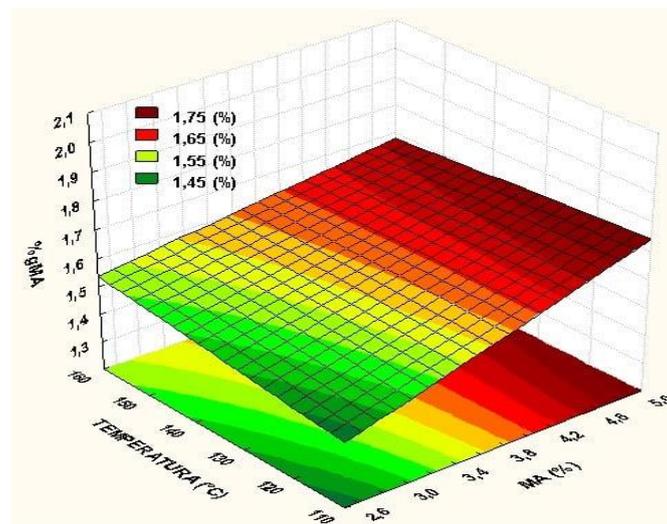


Figura 11: Superfície de respostas para o grau de enxertia (%gMA) das variáveis: temperatura (Temp) versus concentração de anidrido maleico (MA).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a obtenção e a caracterização da poli(ϵ -caprolactona) (PCL) funcionalizada com anidrido maléico (MA). Por reometria de torque, observou-se que a adição e o aumento na concentração do MA e do iniciador peróxido de dicumila (DCP), elevou o torque em todos os sistemas sintetizados a 110°C. Maiores valores de enxertia foram obtidos para concentrações mais altas de anidrido maléico nos sistemas, principalmente para as sínteses com 5% MA e 0,3% do iniciador DCP, conduzidas a 110°C. Em todos os sistemas estudados foram observados por FTIR a presença de picos associados à enxertia dos grupos funcionais anidridos nas cadeias da PCL. Por TG, observou-se uma diminuição na temperatura de decomposição para 5% de perda de massa ($T_{5\%}$) dos polímeros funcionalizados em relação à PCL pura, no entanto, as temperaturas de máxima decomposição se mantiveram próximas àquelas do polímero puro. Os efeitos principais e os efeitos de interação (segunda ordem) das concentrações de MA e DCP e da temperatura foram avaliados nas respostas do torque médio e grau de enxertia dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA através da metodologia do planejamento fatorial 2^3 com réplica. Os resultados estatísticos ilustraram que maiores percentuais de enxertia do MA na PCL foram obtidos quando se tem uma maior concentração de anidrido maléico e as sínteses ocorrem à temperatura de 160°C. A partir do modelo matemático e dos demais resultados pode-se inferir que uma maior quantidade de MA eleva o grau de enxertia na PCL.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao laboratório de engenharia de materiais/CCT/UFCG,PPGCEMAT/UFCG, MCTI/CNPQ e PNP/CAPEL pelo apoio financeiro.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] YU, L, CHEN, L., *Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources.*, 1 ed., New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2009.
- [2] ASHTER, S. A., *Introduction to Bioplastics Engineering.*, 1 ed., EUA, Elsevier, 2016.
- [3] MASEK, A., ZABORSKI, M., “ENR/PCL Polymer biocomposites from renewable resources”, *Comptes Rendus Chimie*, v.17, n. 9, pp. 944–951, 2014.
- [4] SHELLEY L. COOKE, A. R. “Whittington. Influence of therapeutic radiation on polycaprolactone and polyurethane biomaterials”, *Materials Science and Engineering: C.*, v. 60, pp. 78–83, 2016.
- [5] FRANÇA, D. C., BEZERRA, E. B., MORAIS, D. D. S., *et al.*, “Hydrolytic and Thermal Degradation of PCL and PCL/Bentonite Compounds”, *Materials Research*, v. 19, n. 3, pp. 618-627, 2016.
- [6] BEZERRA, E. B., FRANÇA, D. C., MORAIS, D. D. S., *et al.*, “Rheological behaviour of Bio-PE and PCL upon addition of PEGAA and PEGMA”, *Matéria (Rio J.)*, v. 22, n. 1, pp. e11798, 2017.
- [7] JOSHI, P., MADRAS, G., “Degradation of polycaprolactone in supercritical fluids”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, n. 10, pp. 1901–1908. 2008.
- [8] IMRE, B., RENNER, K., PUKÁNSZKY, B., “Interactions, structure and properties in poly(lactic acid)/thermoplastic polymer blends”, *Express Polymer Letters*, v.8, n.1, pp.2-14, 2014.
- [9] RZAYEV, Z. M.O., “Graft copolymers of maleic anhydride and its isostructural analogues: high performance engineering materials”, *Int. Rev.Chem. Eng.*, v. 3, n. 2, pp. 153-215, 2011.
- [10] JOHN, J., TANG, J., YANG, Z., *et al.*, “Synthesis and characterization of anhydride-functional polycaprolactone”, *Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemical*, v.35, n. 6, pp.1139-1148, 1997.
- [11] ROOVER, D., SCLAVONS, M., CARLIER, V., *et al.*, “Molecular characterization of maleic anhydride functionalized polypropylene”, *Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemical*, v.33, n. 5, pp.829-842, 1995.
- [12] WANG, H., CHOI, M. H., KOO, C. M., *et al.*, “Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites”, *Polymer*, v. 42, n. 24, pp.9819–9826, 2002.
- [13] BARRA, G. M. O., CRESPO, J. S., BERTOLINO, J. R., *et al.*, “Maleic Anhydride Grafting on EPDM: Qualitative and Quantitative Determination”, *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 10, n. 1, pp. 31-34, 1999.
- [14] 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, pp. 44134, 2016.

- [15] PLACKETT, D., “Maleated polylactide as an interfacial compatibilizer in biocomposites”, *Journal Polymer Environment*, v.12, n. 3, pp.131-138, 2004.
- [16] ZHANG, J. F., SUN, X. S., “Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride”, *Biomacromolecules*, v.5, n. 4, pp.1446-1451, 2004.
- [17] MONTANHEIRO, T. L. A., PASSADOR, F. R., OLIVEIRA, M. P., *et al.*, “Preparation and Characterization of Maleic Anhydride Grafted Poly (Hydroxybutirate-CO-Hydroxyvalerate)–PHBV-g-MA”, *Materials Research*, v. 19, n. 1, pp. 229-235, 2016.
- [18] OLIVEIRA, J. A. M., RAULINO, A. M. D., RAULINO, J. L. C., *et al.*, “Efeito da densidade de corrente e pH na obtenção da liga Ni-Fe por eletrodeposição”, *Matéria (Rio J.)*, v. 22, n. 1, pp. e11773, 2017 .
- [19] 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) nanocompósitos”, *Express Polymer Letters*, v..7, n.4, pp.340–354, 2013.
- [20] 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, pp. 117-122, 2014.
- [21] MA, P., JIANG, L., YE, T., *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.
- [22] ELZEIN, T., NASSER-EDDINE, M., DELAITE, C., *et al.*, “FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 273, n. 2, p. 381–387, 2004.
- [23] MANI, R., BHATTACHARYA, M., TANG, J., “Functionalization of polyesters with maleic anhydride by reactive extrusion”, *Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemical*, v.37, n. 11,p.1693-1702, 1999.
- [24] WU, C.S., “Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite”, *Polymer Degradation and Stability*, v.80, n. 1, pp. 127–134, 2003.
- [25] 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, pp. 2706-2717, 2002.