



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ISAC CRUVEL BRAGA

**ESTUDO DE DIFERENTES AGENTES COMPATIBILIZANTES NA PRODUÇÃO
DE BLENDS POLIMÉRICAS DE QUITOSANA E POLI (ÁCIDO LÁCTICO)**

SÃO LUÍS

2021

ISAC CRUVEL BRAGA

**ESTUDO DE DIFERENTES AGENTES COMPATIBILIZANTES NA PRODUÇÃO
DE BLENDS POLIMÉRICAS DE QUITOSANA E POLI (ÁCIDO LÁCTICO)**

Monografia apresentada à coordenação do curso de
Química da Universidade Federal do Maranhão como
pré-requisito para obtenção do grau Licenciado em
Química

Orientadora: Prof. Dr. Jaciene Jesus Cardoso Rocha

SÃO LUÍS

2021

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Cruvel Braga, Isac.

ESTUDO DE DIFERENTES AGENTES COMPATIBILIZANTES NA
PRODUÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS DE QUITOSANA E POLI ÁCIDO
LÁCTICO / Isac Cruvel Braga. - 2021.

43 p.

Orientador(a): Jaciene Jesus Cardoso Rocha.

Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade
Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

1. Blendas. 2. Poli (Ácido Láctico). 3. Quitosana. 4.
Surfactantes. I. Jesus Cardoso Rocha, Jaciene. II.
Título.

ESTUDO DE DIFERENTES AGENTES COMPATIBILIZANTES NA PRODUÇÃO DE
BLENDAS POLIMÉRICAS DE QUITOSANA E POLI (ÁCIDO LÁCTICO)

Aprovada em: _____ de _____ de _____.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a JACIENE JESUS CARDOSO ROCHA
Orientadora-DETE/CCET/UFMA

Prof.^a Dr.^a GILZA MARIA PIEDADE PRAZERES
DEQUI/ CCET/UFMA

Msc. ANTONIO GOMES DOS SANTOS NETO.

À minha amada irmã Suelen Cruvel (*in
memorian*) que não está mais entre nós,
mas sempre estará em meu coração.
Sempre sentirei sua falta.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha mãe, Maria do Rosário, ou só Rosário como todos a chamam. Obrigado pelos valores ensinados, as motivações em meio ao caos e os puxões de orelhas necessários, não estaria aqui sem você. Te amo.

À minha orientadora, professora Jaciene Cardoso, agradeço imensamente pela confiança em mim depositada, pelas palavras de incentivo e pela empatia sem precedentes.

À minha sobrinha/irmã Alice, agradeço por todos esses anos de apoio e carinho, obrigado por sempre acreditar em mim mais do que eu mesmo. Te amo

À minha irmã Rosilene, por sempre ter me incentivado e torcido por mim, agradeço por ter me criado e ensinado muitas coisas importantes.

À minha amiga Andressa, pelos anos de amizades, conversas e cervejas no fundo do quintal. Obrigado pelas palavras e textos maravilhosos que você sempre pede para eu ler antes de todo mundo.

Um oceano de gratidão a Igor, secretario da coordenação do curso de Química, agradeço pelas inúmeras dúvidas respondidas e ajudas prestadas nestes cinco anos de graduação.

Aos meus amigos do LIM, especialmente Karla e Mauricio, obrigado pela acolhida, dúvidas tiradas e amizades construídas.

Aos meus amigos Joaquim, Antônio, Mauricio, Anderson, João e Thaynara que não poderiam estar em um grupo de WhatsApp com um nome tão oposto do que somos, “Os Puros”, agradeço imensamente pela amizade e trambicagens durante os rolês. Amo vocês.

Aos meus professores do curso de Química, em especial ao professor Roberto Sigfrido e a professora Gilza Maria. Agradeço pelo enorme conhecimento repassado e por me tornarem um químico melhor a cada aula.

Agradeço de todo meu coração a minha irmã Suelen, que apesar de não estar mais aqui, sei que esteve sempre torcendo para que tudo desse certo. Amo-te.

RESUMO

A produção de blendas poliméricas torna possível o desenvolvimento de materiais com melhores propriedades mecânicas, biológicas, físico-químicas e de processamento além de serem economicamente viáveis. Apesar das alterações em suas propriedades, as blendas poliméricas podem ser formadas sem que haja necessariamente uma reação química entre os polímeros. A confecção das blendas de Quitosana (QUI) e poli (ácido láctico) (PLA) tornam-se desafiadoras por ambos os produtos apresentem composição química distinta, o PLA é um poliéster hidrofóbico e a QUI é um polissacarídeo hidrofílico, problema que pode ser sanado com o uso de aditivos químicos (surfactantes), tornando assim um método viável para união desses polímeros. Em geral, a produção de blendas com essas características faz-se o uso de um surfactante devido à capacidade destes compostos em atuar na interface reduzindo a energia interfacial, estabilizando e compatibilizando os mesmos. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a ação de diferentes surfactantes em blendas poliméricas de QUI/PLA. As blendas QUI/PLA foram produzidas utilizando a técnica de solução (método *casting*). Para confecção dos filmes de QUI, foi utilizada uma solução de ácido acético 1% (m/v) enquanto que, para os filmes de PLA foi utilizado diclorometano como solvente. Neste estudo foram avaliadas diferentes proporções QUI/PLA sem e com surfactantes. As blendas contendo o surfactante foram confeccionadas utilizando 8% em relação à massa total dos polímeros. Os filmes foram caracterizados quanto sua estrutura por FTIR e por ensaios mecânicos. Apesar de apresentarem naturezas distintas, os resultados demonstraram que as blendas de QUI/PLA com a presença de surfactante apresentaram melhores propriedades que as blendas sem surfactantes.

Palavras chaves: Quitosana; poli (ácido láctico); surfactantes; blendas.

ABSTRACT

The production of polymer blends makes it possible to develop materials with better mechanical, biological, physicochemical, and processing properties, besides being economically viable. Despite the changes in their properties, the polymeric blends can be formed without necessarily having a chemical reaction between the polymers. The making of chitosan (QUI) and poly (lactic acid) (PLA) blends becomes challenging because both products have distinct chemical composition, PLA is a hydrophobic polyester and QUI is a hydrophilic polysaccharide, a problem that can be solved with the use of chemical additives (surfactants), thus becoming a viable method for joining these polymers. In general, the production of blends with these characteristics makes use of a surfactant due to the ability of these compounds to act at the interface by reducing the interfacial energy, stabilizing and making them compatible. Thus, the objective of this work was to evaluate the action of different surfactants on QUI/PLA polymer blends. The QUI/PLA blends were produced using the solution technique (casting method). For making the QUI films, a 1% (w/v) acetic acid solution was used while for the PLA films, dichloromethane was used as the solvent. Different QUI/PLA ratios without and with surfactants were evaluated in this study. The blends containing the surfactant were made using 8% in relation to the total mass of the polymers. The films were characterized as to their structure by FTIR and mechanical tests. Despite their different natures, the results showed that the QUI/PLA blends with the presence of surfactant showed better properties than the blends without surfactant.

Keywords: Chitosan; poly (lactic acid); surfactants; blends

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desacetilação da quitina	14
Figura 2: Rotas de síntese do PLA	15
Figura 3: Esquema do preparo do filme QUI/PLA	22
Figura 4: Filmes de PLA produzidos com (a) Diclorometano e (b) Clorofórmio.....	26
Figura 5: Filme de quitosana e ácido acético	27
Figura 6: Filmes de QUI/PLA nas proporções (a) 30:70 (b) 50:50, (c) 60:70 e (d)70:30..	28
Figura 7: Filmes de QUI/PLA contendo 8% AC (a) PVA (b) PEG400 (c) PEG4000 e (d) Tween80	29
Figura 8: Espectro no infravermelho para a Quitosana.....	30
Figura 9: Espectro no infravermelho para o PLA	31
Figura 10: Espectros no infravermelho para os compatibilizantes (a) PEG 400 e (b) PEG 4000	32
Figura 11: Espectro no infravermelho para o TWEEN 80.....	33
Figura 12: Espectro no infravermelho para a blenda QUI/PLA.....	33
Figura 13: Espectro no infravermelho para QUI/PLA com AC.....	34
Figura 14: Possível interação intermolecular entre os polímeros ocasionada pelo compatibilizante.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teste de solubilidade em diferentes solventes.....	25
Tabela 2: Valores das propriedades Mecânicas dos Filmes	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

QUI: QUITOSANA

PLA: POLI (ÁCIDO LÁTICO)

PEG: POLIETILENOGLICOL

CNTP: CONDIÇÕES NORMAIS DE TEMPERATURA E PRESSÃO

FTIR: ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

PVA: ÁLCOOL POLIVANILÍCO

AC: AGENTE COMPATIBILIZANTE

RT: RESISTÊNCIA A TRAÇÃO

A: ALONGAMENTO

MY: MÓDULO DE YOUNG

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivos Gerais	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 Quitosana.....	14
3.2 Poliacido Lático (PLA)	15
3.3 Blendas Poliméricas	16
3.4 Agentes compatibilizantes.....	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 Reagentes e Soluções	20
3.2 Equipamentos e Materiais	20
3.3 Metodologia Experimental	21
5. RESULTADOS.....	25
5.1 Testes de solubilidade em diferentes solventes.....	25
5.2 Filmes de PLA e QUI.....	26
5.3 Filmes de QUI/PLA	27
5.4 Filmes de QUI/PLA/AC.....	28
5.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	30
5.6 Ensaio Mecânicos	35
4. CONCLUSÕES.....	37
5. TRABALHOS FUTUROS.....	38
REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros à base de petróleo são amplamente utilizados na produção de vários produtos poliméricos para diferentes commodities, engenharia e aplicações avançadas como: embalagens, tinturas, tubos e filmes (Nofar, *et al.*, 2019). No entanto, a crescente necessidade de materiais multifuncionais com propriedades sob medida levou nas últimas décadas ao desenvolvimento de novas misturas de polímeros comerciais, possuindo propriedades físicas superiores em relação às matrizes tradicionais, como melhores propriedades mecânicas e estruturais, e apresentando vantagens econômicas no que diz respeito à síntese de novos plásticos (Dorigato, *et al.*, 2021).

Apesar da obtenção de melhores propriedades, o sucesso das blendas poliméricas depende da compatibilidade entre os polímeros e, conseqüentemente da composição da mistura. A interface entre as fases do polímero em um sistema polimérico é caracterizada pela tensão interfacial que, quando se aproximando de zero, faz com que a mistura se torne miscível. Em outras palavras, se houver fortes interações entre as fases, a mistura de polímero será imiscível (Nofar, *et al.*, 2019).

O poliácido láctico é oriundo de moléculas de ácido láctico. É um polímero termoplástico e biodegradável com alta resistência mecânica. Ele pode ser obtido a partir de recursos renováveis tanto para embalagens industriais, quanto para mercado de dispositivos médicos (O Martin, *et al.*, 2001). A quitosana é um produto natural não tóxico e, devido à presença dos grupos $-NH_2$ e $-OH$ na estrutura do polímero, possui características que lhe conferem uma ampla aplicação. As propriedades físico-químicas da quitosana, como solubilidade, viscosidade, barreira ao oxigênio, permeabilidade ao vapor de água dependem do grau médio de acetilação (Pelissari, *et al.*, 2009).

Uma blenda polimérica que combine as propriedades mecânicas do PLA com as características antimicrobiais da quitosana poderia resultar em um material interessante para uma série de aplicações, tornando assim um ótimo atrativo, devido à sua biodegradabilidade, ser de fonte renovável e pelo auxílio na redução de custo frente ao alto valor do poli (ácido láctico) (Grande, 2010). Entretanto, vários estudos têm mostrado que embora as blendas de PLA/QUI possam apresentar-se como um material com excelentes propriedades, a baixa compatibilidade destes resulta em um composto de baixa qualidade (Zhang, *et al.*, 2002).

Devido à natureza hidrofílica da quitosana e hidrofóbica do PLA a mistura desses polímeros gera grandes tensões interfaciais os quais levam à separação de fases, o que

resultará em propriedades diminuídas. A tensão interfacial pode ser reduzida pela adição de agentes interfaciais conhecidos como compatibilizantes (Parameswaranpillai, *et al.*, 2014). Os agentes compatibilizantes são geralmente moléculas pequenas com regiões hidrofóbicas e hidrofílicas que podem ser alinhadas ao longo das interfaces entre as duas fases do polímero, fazendo com que a tensão interfacial seja reduzida e a compatibilidade das misturas de polímeros a ser aumentada (Zhang, *et al.*, 2002). Neste âmbito, a química de polímeros tem se colocado a disposição para o desenvolvimento de novos materiais, o que fez surgir à ideia de incorporação entre dois polímeros, levando a um produto melhorado (Pizzoli, *et al.*, 2014).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Estudar a influência de diferentes agentes compatibilizantes na confecção de blendas poliméricas de quitosana e poli (ácido lático).

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Caracterizar os polímeros QUI e PLA;
- ✓ Selecionar o e avaliar o melhor solvente para solubilização da QUI e do PLA;
- ✓ Caracterizar os agentes compatibilizantes;
- ✓ Testar a solubilidade dos agentes compatibilizantes em meio hidrofílico e hidrofóbico;
- ✓ Verificar a melhor proporção entre QUI e PLA;
- ✓ Programar a metodologia para produção das blendas (via solução);
- ✓ Caracterizar das blendas quanto à estrutura e propriedades mecânicas;
- ✓ Correlacionar tais propriedades com o tipo e as características dos agentes compatibilizantes utilizados.

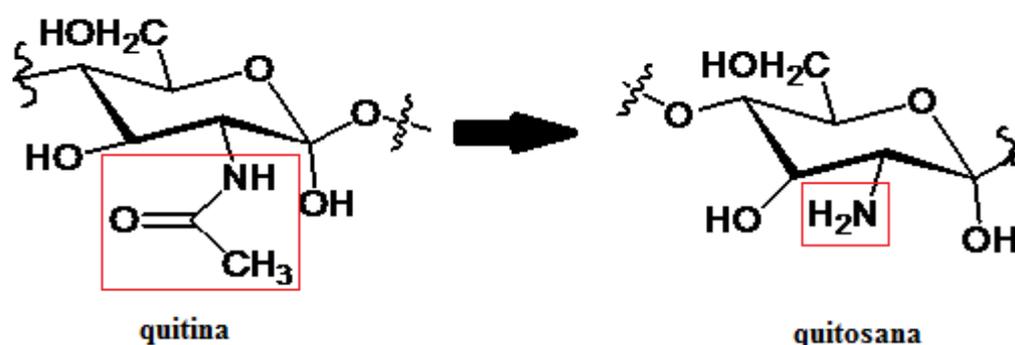
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Quitosana

A quitosana é um polímero natural, não tóxico, comestível e biodegradável. É obtido por desacetilação de Quitina, que é o segundo biocomposto mais abundante que pode ser encontrado na natureza, vários milhões de toneladas de quitina são recolhidos no mundo atualmente, proveniente principalmente da indústria pesqueira. A quitina pode ser encontrada no exoesqueleto de crustáceos, como por exemplo, caranguejos e camarões (Suyatma, *et al.*, 2010).

O processo de desacetilação da quitina consiste na transformação do grupo acetamida (-NHCOCH₃) em amina (-NH₂) por meio da reação com uma base forte formando a quitosana (Gomes, 2017). A presença dos grupos funcionais fortemente hidrofílicos na quitosana, a torna insolúvel em grande parte dos solventes orgânicos (Suyatma, *et al.*, 2010).

Figura 1: Desacetilação da quitina



Fonte: próprio autor.

A quitosana tem propriedades interessantes no que se diz respeito a sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e atividade antimicrobiana, tornando-o um assunto de destaque nas discussões sobre, saúde, meio ambiente e sustentabilidade (Xian-lin, *et al.*, 2015).

Frágua, *et al.* (2015), produziram filmes de QUI homogêneos, finos, transparentes e flexíveis, utilizando o método *casting*. Porém, apesar de muitas propriedades apreciáveis, os filmes de quitosana ainda apresentam características indesejáveis como, fragilidade, baixa

permeabilidade e resistência mecânica, além de sua extrema sensibilidade a umidade (Gomes, 2017).

Para contornar estas características, a inclusão de outros polímeros a QUI foi abordada em diversos trabalhos na literatura. Suyatma (2010) produziu filme de QUI/PLA compatibilizadas com MDI (Metileno difenil diisocianato) e obteve blendas com significativas melhoras nas propriedades mecânicas quando comparado aos polímeros puros. Abugoch *et al.* (2011) confeccionou blendas de QUI/Quinoa sem a necessidade de compatibilizante, obtendo um filme com maior permeabilidade ao vapor d'água e resistência mecânica, quando comparado à QUI.

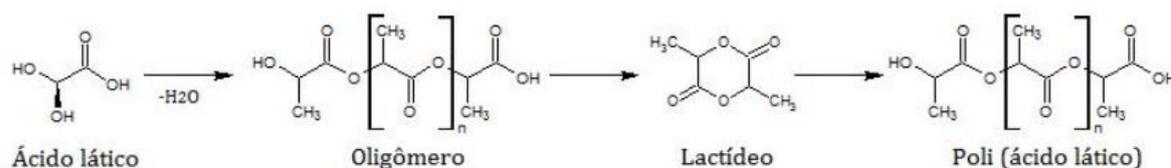
3.2 Poliacido Láctico (PLA)

O poli (ácido láctico) pertence à família dos poliésteres alifáticos, biocompatível, semicristalino ou amorfo, comumente derivado de ácido láctico. É sintetizado a partir do ácido láctico obtido de fontes renováveis. Apresenta-se como um polímero plástico de alta resistência, biodegradável e não tóxico, o que o torna interessante no campo tecnológico e medicinal (Hamad *et al.*, 2018).

Promissor no campo de plásticos commodities, o PLA é amplamente pesquisado por ter alto módulo de resistência, excelente capacidade de barreira de sabor e aroma, capacidade de selagem a quente e pode ser facilmente fabricado (Matta, 2014).

Pode-se obter PLA através da reação de polimerização do ácido láctico com alto grau de pureza (Hamad *et al.*, 2018), através de diversos mecanismos, como a condensação direta, a desidratação azeotrópica e a polimerização por abertura de anel. Sendo essa última a mais utilizada (Figura 2) (Horban, *et al.*, 2017).

Figura 2: Rotas de síntese do PLA



Fonte: Horban, 2017

Os filmes de PLA, geralmente se apresentam com alta transparência e maleabilidade, porém, tendem a ser quebradiços com o tempo. Em estudos acerca do polímero, Abdelwahab

et al. (2012) formou com sucesso, blendas de PLA/PHB com relativa melhora em suas propriedades mecânicas quando comparado ao PLA puro. Hamad *et al.* (2016) produziu em seus estudos, blendas de PLA/Poliestireno sem compatibilizante, resultando em uma blenda com valores melhorados de resistência mecânica, frente ao PLA puro.

3.3 Blendas Poliméricas

As misturas ou blendas poliméricas tem atraído muita atenção por apresentar um método fácil e econômico de desenvolvimento de materiais poliméricos que têm versatilidade para aplicações comerciais (Tonhi; Plepis, 2002). Com o objetivo de obter um material com propriedades melhoradas, se desenvolveu a ideia de incorporar polímeros, tendo como produto o que chamamos de blendas poliméricas (F. Kadla, *et al.*, 2004). Essas misturas são classificadas em miscíveis, imiscíveis e compatibilizadas.

A mistura de polímeros é conveniente para desenvolver produtos com propriedades desejáveis, tais como maior resistência mecânica e biodegradabilidade. As propriedades químicas e físicas das misturas de polímeros dependem particularmente da composição destes polímeros, suas massas molares e tipos de monômeros que apresentam (F. Kadla *et al.*, 2004).

No estudo de misturas de polímeros, a miscibilidade polímero-polímero é crucial porque as novas propriedades dependem do grau de miscibilidade dos polímeros em nível molecular (Mazinani, *et al.*, 2017). Em princípio, as blendas poliméricas podem ser classificadas em três categorias: miscível (homogênea), imiscível (heterogênea) e parcialmente miscível (compatível). Em misturas miscíveis, os polímeros são dissolvidos uns nos outros, representando um sistema homogêneo. Na verdade, a homogeneidade é observada pelo menos no nível molecular. Blendas totalmente imiscíveis apresentam uma morfologia grosseira, interface nítida e baixa adesão entre as fases da mistura (Viegas, 2016). Em misturas parcialmente miscíveis (compatíveis), uma pequena parte de um dos componentes da mistura é dissolvida no outro componente em uma quantidade suficiente que altera as propriedades dessa fase. Este tipo de mistura pode apresentar morfologia de duas fases ou monofásica. (Mazinani, *et al.*, 2017).

Blendas imiscíveis possuem problemas em relação ao ganho de propriedades. Esses problemas estão relacionados com a microestrutura do material que, devido à baixa interação entre as fases, a adesão entre elas se torna fraca. Consequentemente, a macroestrutura final se apresenta frágil, resultando em propriedades inferiores (Panayiotou, *et al.*, 2013).

O método de preparação de uma blenda tem influência considerável sobre as propriedades do novo material. Existem duas técnicas para a sua preparação;

- 1) mistura dos polímeros fundidos, em uma extrusora ou em um misturador de rolos.
- 2) dissolução dos polímeros em um solvente comum. O método da dissolução é bastante empregado sempre que possível, quando se deseja preparar filmes, pois o solvente pode ser evaporado facilmente.

Existem diversas técnicas para a deposição de filmes como *dip-coating* e *spin-coating* e *casting*. Destaca-se o método de *casting*, pois é a mais empregada em escala laboratorial para formulação de filmes biodegradáveis e mostra bons resultados.

A técnica *casting*, método de formação de filmes de blendas, por evaporação do solvente, consiste basicamente em espalhar uma solução formadora de filme preparada sobre uma superfície plana e não adesiva seguida pela remoção da película formada, previamente seca. Nesta técnica, a evaporação do solvente é a etapa mais importante, pois contribui diretamente com a qualidade do filme. Em geral, esta etapa é realizada em estufas e sob ação de vácuo visando controlar a velocidade de evaporação do solvente uma vez que pode levar à obtenção de filmes densos ou ainda porosos. Dentre as vantagens desta técnica está o uso de pequenas quantidades de material (Silvia; Luna, 2016).

No que diz respeito às blendas poliméricas imiscíveis, como já foi dito anteriormente, elas apresentam alta tensão interfacial e fraca adesão entre as fases, resultando em baixas propriedades e, para contornar esse fator, uma série de compostos denominados de agentes compatibilizantes são utilizados (Pichaiyut, *et al.*, 2008)

As blendas compatibilizadas são aquelas que tiveram adição de agentes surfactantes em seu preparo por causa da incompatibilidade química dos polímeros utilizados no que diz respeito a suas miscibilidades (Xian-lin, *et al.*, 2015). Essa adição resulta na formação de filmes com graus de estabilidade variados, dependendo do surfactante utilizando e das concentrações das soluções polimérica.

No que diz respeito à formação de blendas de QUI/PLA, estes componentes têm uma química de superfície diferente: PLA é hidrofóbico, a quitosana é hidrofílica (Spiridon *et al.*, 2013). Por essa distinção nos perfis de polaridade, se faz necessário o uso de agentes compatibilizantes que possam proporcionar maior interação entre si.

3.4 Agentes compatibilizantes

Os agentes compatibilizantes são espécies macromoleculares que exibem atividades interfaciais em misturas poliméricas heterogêneas. Normalmente, as cadeias de um compatibilizante têm uma estrutura heterogênea cuja fase ser miscível com um componente da mistura e uma segunda miscível com o outro componente da mistura. Essa propriedade é perfeita para a obtenção de Blendas cujos polímeros têm pouca ou nenhuma interação, ajustando suas características conforme o desejado (Mazinani, *et al.*, 2017).

Os compatibilizantes têm como requisito fundamental, apresentar interações específicas e/ou reações químicas com as fases dos constituintes presentes na blenda. Atua na interface das duas fases imiscíveis como surfactante polimérico, reduzindo a tensão interfacial e promovendo a adesão entre as fases dos polímeros (Cerclé, *et al.*, 2012). Existem basicamente três métodos para compatibilizar blendas poliméricas imiscíveis: (Silva, 2016).

- 1) Compatibilização não reativa: adição de copolímeros em bloco ou enxertados não reativos;
- 2) Compatibilização específica: ligar as cadeias do polímero a grupos que contenham interações específicas;
- 3) Compatibilização reativa: introduzir moléculas reativas capazes de formar copolímeros desejados *in situ* durante a mistura.

A necessidade de um compatibilizante em uma mistura polimérica imiscível resulta em uma maior na interface das duas fases imiscíveis, reduzindo a tensão interfacial e promovendo a adesão entre as fases dos polímeros (Luna, *et al.*, 2014). Essa otimização das blendas com o uso de surfactantes permite a construção de materiais específicos para diferentes finalidades de acordo com suas propriedades obtidas, como flexibilidade, tenacidade, resistência à tração e flexibilidade (Cerclé, *et al.*, 2012).

Existe uma série de agentes compatibilizantes, dentre os compostos mais conhecidos, pode-se citar: o polietileno glicol (PEG), o Tween 80 (Polisorbato 80) e o Álcool Polivinílico (PVA).

O PEG é uma classe de polímeros atóxicos e biodegradáveis, com uma gama de aplicações na indústria de cosméticos e alimentos (Vuksanović, *et al.*, 2013). Podem variar em massa molar e estado nas CNTP, os PEG's se caracterizam por sua alta solubilidade em água, devido à presença de grupos éter e hidroxila terminal. Apesar de se apresentar como um polímero, sua solubilidade em solventes tanto em água quanto em solventes orgânicos, concedem a ele caráter hidrofílico e hidrofóbico (Sequeira, *et al.*, 2019).

Já o Polisorbato 80 (Tween 80), é um surfactante comumente usado em bebidas e alimentos. Consiste em um anel de sorbitano conectando até quatro cadeias de óxido de etileno de comprimentos variáveis, um ou mais dos quais são esterificados com ácidos graxos de comprimentos e graus de saturação variáveis Baseia-se no ácido oléico com variados graus (Knoch, *et al.*, 2021). O PVA (Álcool Polivinílico) é um polímero hidrofílico, sintético e não tóxico obtido através da polimerização do monômero acetato de vinila. Não apresenta solubilidade em solventes orgânicos, apresentando forte interação com a água (Faria, *et al.*, 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e Soluções

Os principais reagentes e solventes químicos utilizados neste trabalho estão listados a seguir:

- Poli (ácido láctico) (PLA) – Ingeo 2002 – Proveniente da Nature Works ($\langle Mw \rangle = 186.000$ g/mol), usado como recebido;
- Quitosana (($C_6H_{11}O_4N$)_n) – Proveniente da Sigma Adrich Chemistry, grau de desacetilação em torno de 85%, usado como recebido;
- Poli(álcool vinílico) (PVA) – Procedência da Sigma Aldrich Chemistry, usado como recebido;
- Poli (etileno glicol) (PEG 400) – Massa molar 400 g/mol - usado como recebido.
- Poli (etileno glicol) (PEG 4000) - Massa molar 4000 g/mol - usado como recebido.
- Clorofórmio ($CHCl_3$) –: Procedência da Quimex, grau de pureza P.A, usado como recebido.
- Diclorometano (CH_2Cl_2) – Procedência da ISOFAR, grau de pureza P.A, usado como recebido.
- Ácido acético glacial (1%) – Oriundo da Quimex, grau de pureza P.A, usado como recebido.
- Ácido acético glacial – Isofar 99,7%, usado como recebido;
- Hidróxido de sódio (Quimex 97,0%) – usado como recebido.
- NaOH - grau de pureza P.A 99,9%

Para a realização dos experimentos, todas as soluções utilizadas neste estudo foram preparadas com água destilada.

3.2 Equipamentos e Materiais

- Banho ultrassom Q335 40KHz da Quimis
- Agitador Magnético Q261 da Quimis
- Estufa Q317B132 da Quimis

- Balança analítica ATY 224 da Shimadzu
- Agitador Mecânico Eletrônico Macro Q250-2 da QUIMIS

3.3 Metodologia Experimental

3.3.1 Testes de solubilidade

Os testes de solubilidade foram realizados verificando qualitativamente a mistura dos reagentes: QUI, PLA, PVA, PEG 400, PEG 400 e Tween 80, frente aos solventes: diclorometano, Clorofórmio e solução de ácido acético 1% m/v.

Foi verificada a solubilidade de 50 mg de reagentes em 5 mL dos solventes, os solventes foram misturados aos reagentes em tubos de ensaio direcionados ao banho ultrassom por 10 minutos. Exceto a QUI que precisou ser primeiramente levada ao agitador magnético em béquer antes de ir para o ultrassom.

3.3.2 Produção dos filmes de PLA, QUI e PLA/QUI.

Filmes de QUI e PLA

A preparação dos filmes foi executada segundo o método “*casting*”, ou seja, a partir de soluções filmogênicas dos polímeros, adaptações da metodologia descrita por Moraes (2018). O método “*casting*” consiste em espalhar a solução precursora do filme em um molde ou uma superfície lisa, seguida da evaporação do solvente.

Para a confecção dos filmes de QUI e dos filmes de PLA, inicialmente, 1 g do polímero foi solubilizado em 40 mL do solvente específico e, em seguida, foi levado à agitação em agitador mecânico por 1 hora. Posteriormente, a solução foi levada ao banho ultrassom por mais 30 minutos até a solubilização completa. Após, a solução filmogênica foi depositada em uma placa de vidro e levada a estufa por 24 horas a 45°C. Para a remoção do filme, o mesmo foi imerso em solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ por 2 horas. Após esse período, o filme foi retirado da placa, lavado com água deionizada até pH 7 e seco na estufa por 30 min. a 45°C.

Para a obtenção dos filmes de Quitosana foi utilizado como solvente uma solução de ácido acético 1% e, para a confecção dos filmes de PLA foram utilizados dois solventes: o

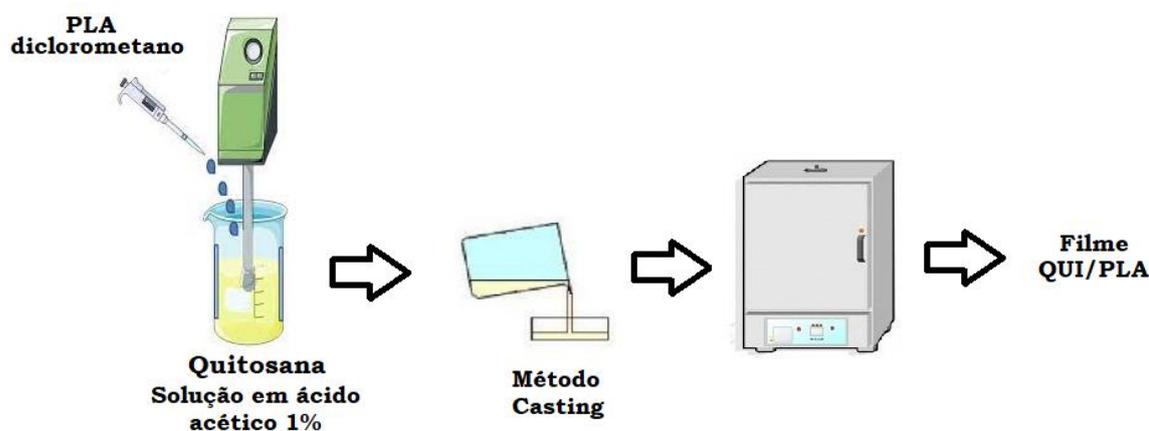
diclorometano e o Clorofórmio. Para a solubilização do PLA levou-se apenas ao banho ultrassônico por 30 minutos e por 1 hora na estufa.

Filmes de QUI / PLA

Para desenvolvimento das blends de QUI/PLA nas proporções 30:70, 50:50, 60:40, 70:30, respectivamente para QUI e PLA. Inicialmente foram preparadas soluções isoladas dos polímeros em seus respectivos solventes e, em seguida, foi feito o gotejamento da solução de PLA na solução de Quitosana (Figura 6). Todos os filmes foram confeccionados utilizando o agitador mecânico Macro, QUIMIS – Q250-2, com velocidade de rotação de 1500 rpm.

As soluções finais foram espalhadas sobre placas de vidro para secagem a uma temperatura média de 45° C por, aproximadamente, 24 horas até a formação do filme.

Figura 3: Esquema do preparo do filme QUI/PLA



Fonte: Próprio autor

Filmes de QUI / PLA com agente compatibilizante (AC)

Para avaliar a influência dos agentes compatibilizantes e obtenção de melhores resultados, foi usada a proporção de QUI/PLA (50:50) contendo 8% (m/m) do agente compatibilizantes em relação à massa total dos polímeros. Neste estudo foram avaliados 04 (quatro) tipos de compatibilizantes de diferentes naturezas: o polietilenoglicol (PEG 400 e PEG4000) de diferentes massas molares, o PVA e o Tween 80. Sendo que o PEG 400 e PEG4000 e o PVA previamente solubilizados em solução de ácido acético 1% e o Tween 80 previamente solubilizado em diclorometano.

A metodologia para a produção dos filmes QUI/PLA/AC seguiu a mesma metodologia para a confecção de filmes sem o compatibilizante. Após o depósito das soluções resultantes em placas de vidro, secagem na estufa e submersão em solução alcalina (NaOH 0,5 mol L⁻¹) por 2 horas. Após esse período, o filme foi retirado da placa, lavado com água deionizada até pH 7 e seco na estufa por 30 min. a 45°C (Figura 6)

3.3.3 Caracterizações por Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Para a caracterização de grupos funcionais nos filmes confeccionados, foi realizada a Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), foi empregando um espectrômetro Shimadzu, modelo IRPrestige-21. O método utilizado foi o de pastilha de KBr, com varredura de 4000 a 400 cm⁻¹, número de scans igual a 40 e resolução de 4 cm⁻¹.

3.3.4 Caracterização por Ensaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos são um importante artifício de análise para garantir as características estruturais de todo e qualquer material com aplicabilidade no cotidiano (F. Casrasco, 2010). Nestes testes, o objetivo principal foi verificar a interferências dos diferentes agentes compatibilizantes nas propriedades mecânicas dos filmes QUI/PLA.

3.3.4.1 Testes de Tração

Os testes foram realizados na Máquina Universal de Ensaios Biopdi, onde as amostras foram recortadas em tiras retangulares (20 mm x 10 mm) e espessura igual à média aritmética de quatro pontos distintos. A velocidade de deslocamento usada foi igual 10 mm/seg até a ruptura do filme, com temperatura igual a 25°C. Todos os testes foram realizados em triplicata para medir os parâmetros de Força (N) e Posição (mm).

3.3.4.2 Resistência à tração (RT)

Importante parâmetro na engenharia de materiais, a RT se apresenta aqui como a primeira propriedade mecânica a ser calculada através do teste de tração, seguindo a fórmula:

$$\sigma_R = \frac{2F}{100 \cdot \pi \cdot D \cdot H}$$

Onde:

σ_R – Resistência a tração

F – Carga de Ruptura em N

D – Diâmetro do corpo de prova, em cm

H – Espessura do corpo de prova, em cm

3.3.4.3 Alongamento

O alongamento se apresenta como a relação entre diâmetro do corpo de prova até sua ruptura subtraída de seu diâmetro inicial e seu diâmetro inicial de acordo com a formula:

$$A = \frac{L_f - L_o}{L_o}$$

Onde:

A – Alongamento;

L_f – Comprimento final

L_o – Comprimento inicial

3.3.4.4 Módulo de Young

Mede a rigidez do material através de uma relação entre tensão e alongamento, seguindo a seguinte formula:

$$E = \frac{F/A}{\Delta L/L_o}$$

Onde:

E – Módulo de Young

F – Força exercida, em N

A – Area da seção transversal do corpo de prova

ΔL – Variação do comprimento do corpo de prova

L_o – Comprimento inicial

5. RESULTADOS

5.1 Testes de solubilidade em diferentes solventes

Inicialmente foram realizados testes de solubilidade com todos os polímeros e agentes compatibilizantes utilizados neste trabalho. A Tabela 1 mostra os resultados dos testes de solubilidade dos agentes compatibilizantes e dos polímeros (PLA e Quitosana) frente aos solventes estudados diclorometano, clorofórmio e em solução de ácido acético 1% p/v.

Tabela 1: Teste de solubilidade em diferentes solventes

Reagentes	Ácido acético 1%	Clorofórmio	Diclorometano
PLA	In	Sol	Sol
QUI	Sol	In	In
PVA	Sol	In	In
PEG 400	Sol	Sol	Sol
PEG 4000	Sol	Sol	Sol
TWEEN 80	In	Sol	Sol

Fonte: próprio autor

In = Insolúvel; Sol = Solúvel.

A partir dos resultados mostrados na Tabela 1 foi possível comprovar a solubilidade da quitosana em solução de ácido acético 1%. Vários estudos mostram que a quitosana solúvel em ácido acético em concentrações de 1% ou 0,1M, confirmando o potencial de solubilidade da quitosana neste solvente. Os parâmetros de solubilidade são difíceis de ser controlados e está relacionado diretamente à sua desacetilação, concentração iônica, pH e a distribuição dos grupos acetil ao longo da cadeia, bem como, das condições de extração e secagem do polissacarídeo. A literatura confirma o perfil de solubilidade da quitosana em ácido acético e em alguns compostos inorgânicos (Rinaldo, et al., 2006) (Torres et al., 2005). Para o PLA, por ter natureza hidrofóbica foi confirmada a sua solubilidade tanto para o diclorometano quanto para o clorofórmio.

O comportamento dos PEG's frente aos solventes de natureza hidrofóbica e hidrofílica reforça sua capacidade de interagir com substâncias polares a apolares, o que os tornam ideais neste estudo. O PVA é conhecido como um polímero extremamente hidrofílico, ocasionado pelo seu grande número de funções ésteres. O poli (álcool vinílico)

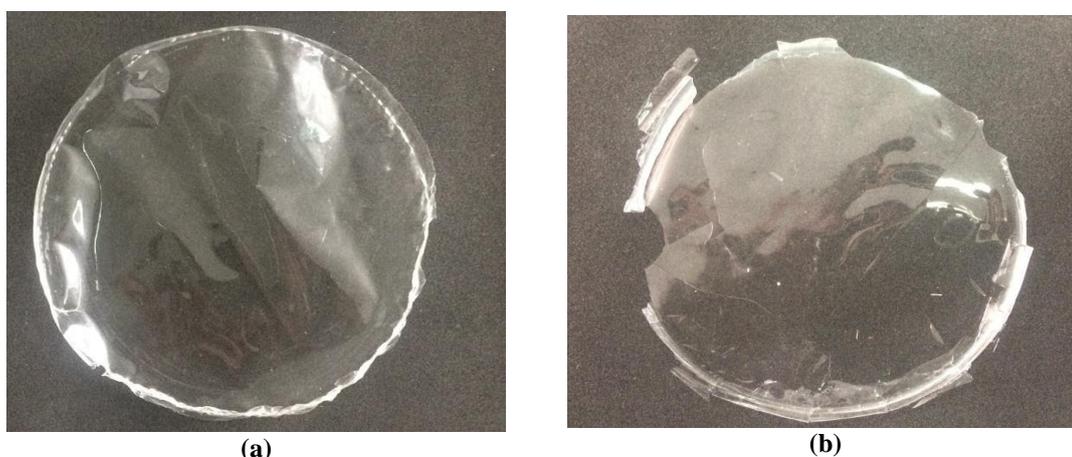
é solúvel em solventes altamente polares e hidrofílicos (FINCH, 1973). Com base na literatura a insolubilidade desses agentes em diclorometano está associada às propriedades químicas dos agentes compatibilizantes e do solvente. O Tween 80 é uma molécula com uma longa cadeia carbônica com poucos grupos oxigenados, fazendo com que sua solubilidade em solventes polares seja mínima.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, foi possível designar os solventes que seriam apropriados para os polímeros usados na produção dos filmes.

5.2 Filmes de PLA e QUI

Inicialmente foram avaliados dois solventes para a confecção do filme de PLA: o diclorometano e o clorofórmio. Uma vez que ambos solventes conseguem solubilizar o PLA buscou-se identificar qual o melhor para a formação do filme. A Figura 4 mostra os filmes de PLA produzidos utilizando o diclorometano e o clorofórmio.

Figura 4: Filmes de PLA produzidos com (a) Diclorometano e (b) Clorofórmio

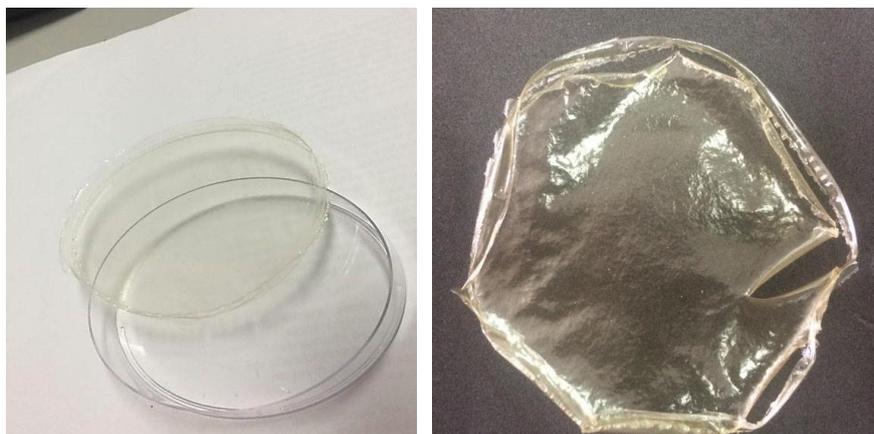


Fonte: Próprio autor

Nota-se quanto ao aspecto visual que os filmes de PLA produzidos com diclorometano (Figura 4a) apresentaram uma superfície uniforme e transparente. Observou-se ainda que após 48 horas o mesmo foi se tornando vulnerável, provavelmente por ter concluído o processo total de evaporação do solvente. Já o filme produzido com clorofórmio (Figura 4b) apesar de apresentar também uma superfície uniforme se mostrou frágil e quebradiço no manuseio. Diante do exposto, definiu-se o diclorometano como solventes para os próximos testes.

O filme de quitosana produzido em ácido acético 1,0% (m/v) pode ser observado na Figura 5. Nota-se que o filme apresentou um comportamento flexível, maleável e transparente.

Figura 5: Filme de quitosana e ácido acético



Fonte: autor

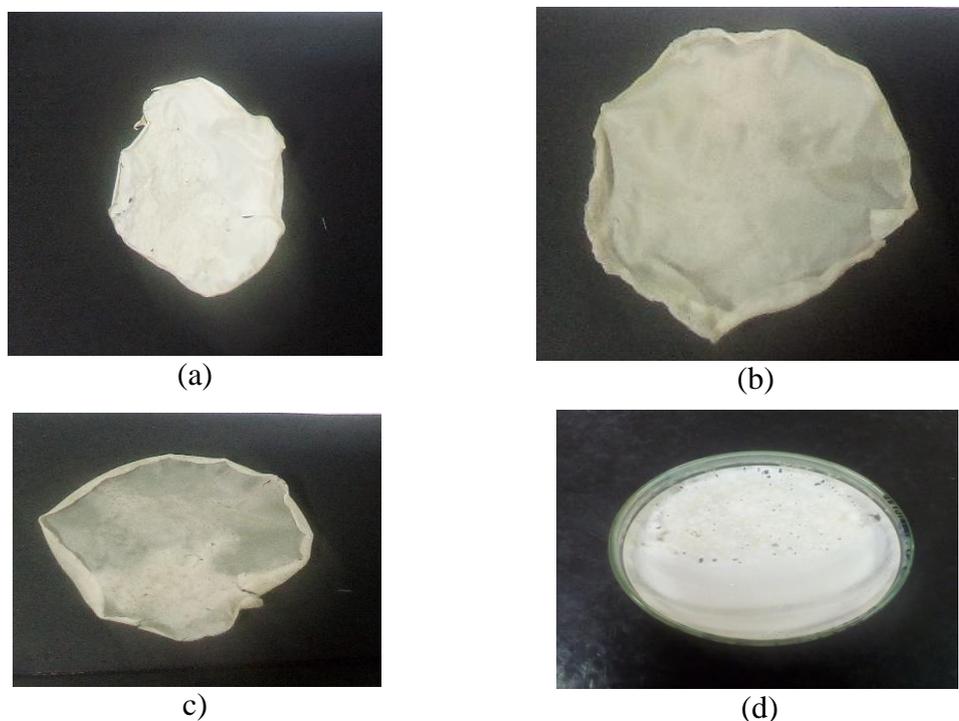
Em um estudo realizado por (Fráguas et al., 2015) ao avaliarem a caracterização dos filmes comestíveis de quitosana em diferentes concentrações notaram que filmes apresentam aspectos homogêneos, transparentes e flexíveis, resultado semelhante a este estudo. É importante enfatizar que dependendo da concentração da solução filmogênica e do procedimento de secagem, o filme pode apresentar comportamento quebradiço. SILVA et. al. (2015) verificou em sua análise que os filmes de quitosana apresentaram regiões rigorosas e aspectos quebradiços após o processo de secagem do material, aspecto semelhante ao dos filmes produzidos neste estudo.

5.3 Filmes de QUI/PLA

Foram confeccionadas blendas de QUI/PLA utilizando a técnica *casting*. Essa técnica foi escolhida visto que melhor se adequa na produção de blendas na forma de filmes em escala laboratorial. A Figura 6 apresenta os filmes de QUI/PLA nas proporções 30:70, 50:50, 60:40, 70:30, respectivamente para QUI e PLA. Nota-se, quanto aos aspectos visuais das blendas, que os filmes apresentaram uma superfície rugosa e pouco homogênea, com bastantes bolhas de ar e pouca maleabilidade, porém. O filme QUI/PLA 50:50 (Figura 6 b) apresentou-se mais firme, maleável e homogêneo quando comparado aos demais. O

filme 30:70 (figura 6 a) apresentou características mais próximas do filme 50:50, porém mais quebradiço.

Figura 6: Filmes de QUI/PLA nas proporções (a) 30:70 (b) 50:50, (c) 60:70 e (d)70:30.



Fonte: Proprio autor

O filme 60:70 (Figura 6 c) apesar de ligeiramente maleável, não apresentou boa homogeneidade, além de ser relativamente quebradiço no manuseio. O filme na proporção 70:30 (Figura 6 d) não desgrudou da placa após a imersão em solução de NaOH sendo esta proporção imediatamente descartada. No final, a proporção 50:50 foi a escolhida para as confecções dos próximos filmes por apresentar melhores aspectos visuais e facilidade de manuseio.

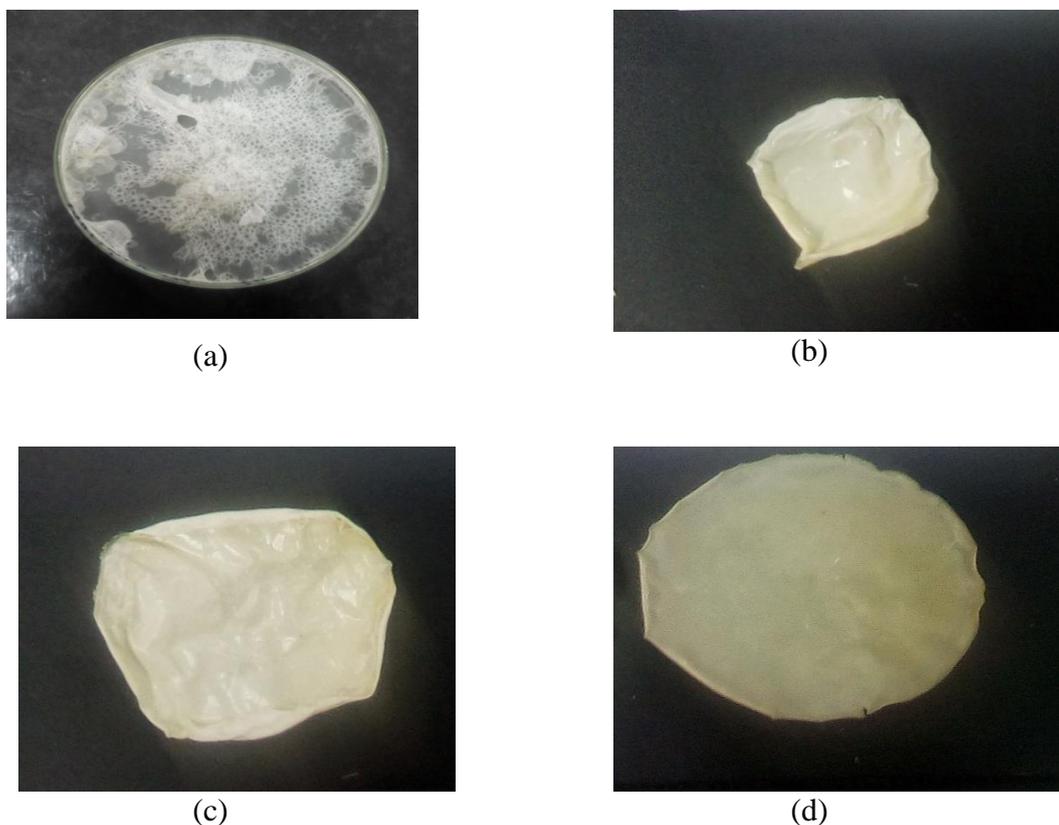
5.4 Filmes de QUI/PLA/AC

Como observado, as blendas de QUI/PLA não mostraram bons resultados. O objetivo desta etapa consiste em produzir blendas QUI/PLA com melhores propriedades na função da presença de agentes compatibilizantes. Para tanto, as blendas foram confeccionadas utilizando 4 (quatro) tipos distintos de compatibilizantes com diferentes características, a

citar: PEG 400 e PEG 4000 (hidrofílico e lipofílico), PVA (hidrofílico) e Tween 80 (lipofílico). A seleção destes compatibilizantes foi efetuada com base em estudos existentes na literatura de forma a permitir verificar quais os efeitos destas variáveis: tipo e massas molares do compatibilizante.

A metodologia de produção das blendas foi realizada conforme descrito na seção 3.2.2. Dependendo da solubilidade do compatibilizante o mesmo foi primeiramente solubilizado no solvente específico e, em seguida o mesmo foi disperso na solução polimérica contendo o mesmo solvente. A Figura 7 mostra os filmes das blendas de QUI/PLA contendo 8% de compatibilizante.

Figura 7: Filmes de QUI/PLA contendo 8% AC (a) PVA (b) PEG400 (c) PEG4000 e (d) Tween80



Fonte: Proprio autor

No processo de formação das blendas utilizando o método *casting* foi possível observar diferenças entre as formulações contendo diferentes tipos de agente compatibilizante. Nota-se que o PVA não foi capaz de compatibilizar a mistura QUI/PLA (Figura 7a) resultando em um filme pouco disperso, não homogêneo e quebradiço. Esta

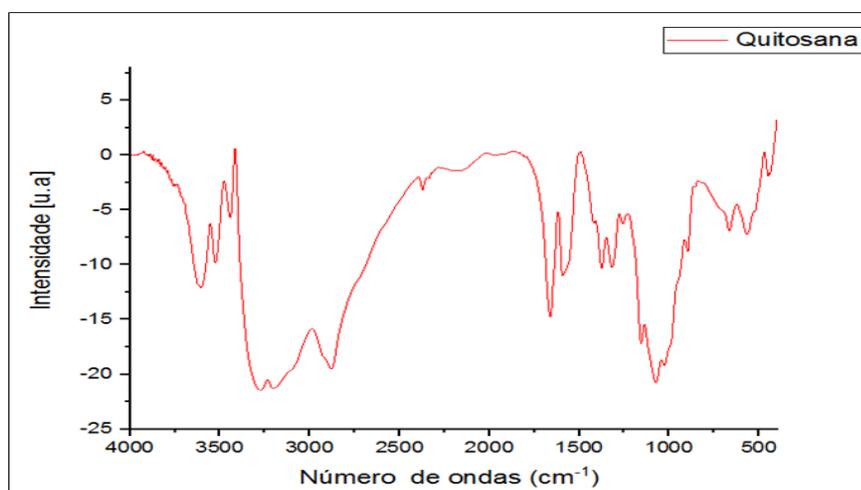
característica se dá provavelmente pela presença de grupos extremamente hidrofílicos no PVA e sua incapacidade de interagir com grupos hidrofóbicos do PLA. Tanto os filmes QUI/PLA/PEG 400 (Figura 7b) e QUI/PLA/PEG 4000 (Figura 7c) apresentaram boa homogeneidade e brilho, porém o filme QUI/PLA/PEG400 apresentou-se como um material extremamente resistente e maleável enquanto o filme QUI/PLA/PEG4000 apresentou uma maleabilidade menor em comparação com o filme QUI/PLA/PEG400. Esse comportamento pode ser devido à massa molar dos materiais uma vez que o PEG4000 tem massa molar 10x maior que o PEG400, tornando desta forma o material mais resistente. A boa homogeneidade obtida quando foram utilizados esses AC deve-se ao fato do aspecto hidrofílico/lipofílico. Os filmes de QUI/PLA/Tween80 (Figura 7 d) foram os mais maleáveis de todos, porém apresentaram pouco brilho frente aos dois últimos, com um aspecto ligeiramente menos opaco.

5.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Caracterização do PLA e da QUI

Os polímeros utilizados neste trabalho foram analisados por meio da técnica de FTIR conforme descrito no item 3.2.3, a fim de verificar as características espectroscópicas, assim como informações químicas e estruturais nos filmes obtidos. A Figura 8 mostra os espectros de FTIR de quitosana.

Figura 8: Espectro no infravermelho para a Quitosana

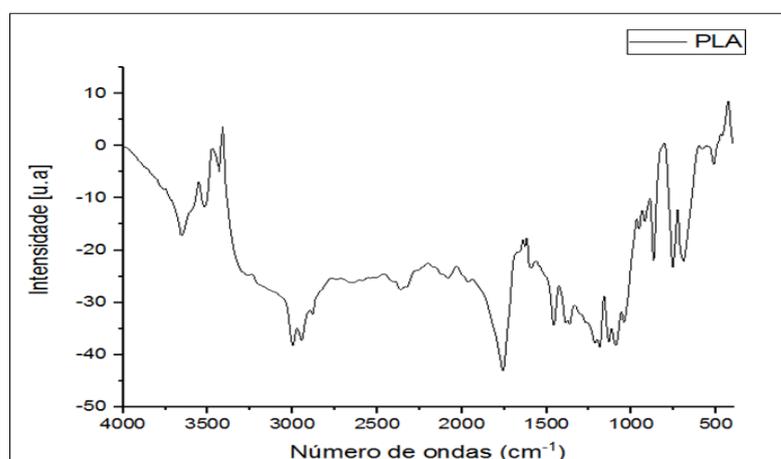


Fonte:Proprio autor

Analisando o espectro observa-se que o mesmo apresentou bandas de absorções na região entre 3680 a 2900 cm^{-1} referente às vibrações de estiramento dos grupos -OH e -NH_2 . Na região em torno de 2900 a 2800 cm^{-1} observam-se vibrações de deformação axial referente a carbonos alifáticos C-N . Nas bandas referentes às regiões em torno de 1700 a 1630 cm^{-1} e 1600 a 1480 cm^{-1} , nota-se vibrações de deformação axial de duplas ligações C=O de amidas e a deformação angular simétrica no plano do grupo NH_2 respectivamente. Em torno de 1420 cm^{-1} observam-se vibrações do tipo de deformação axial do grupo C-O . A banda em 1060 cm^{-1} corresponde às deformações axiais e angulares de ligações C-O de alcoóis, e as bandas presentes na região de 1150 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento -C-O-C .

Observa-se na Figura 9 que as bandas de absorção para o PLA puro em 2998 e 2945 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo CH_3 . A banda 1750 cm^{-1} atribuída ao estiramento da carbonila (C=O) do grupo éster presente no PLA (figura 2), as bandas 1450 , 1380 e 1360 cm^{-1} correspondem à flexão e deformação da ligação C-H , a 1180 cm^{-1} é característico estiramento da ligação C-O do C-O-C do PLA.

Figura 9: Espectro no infravermelho para o PLA



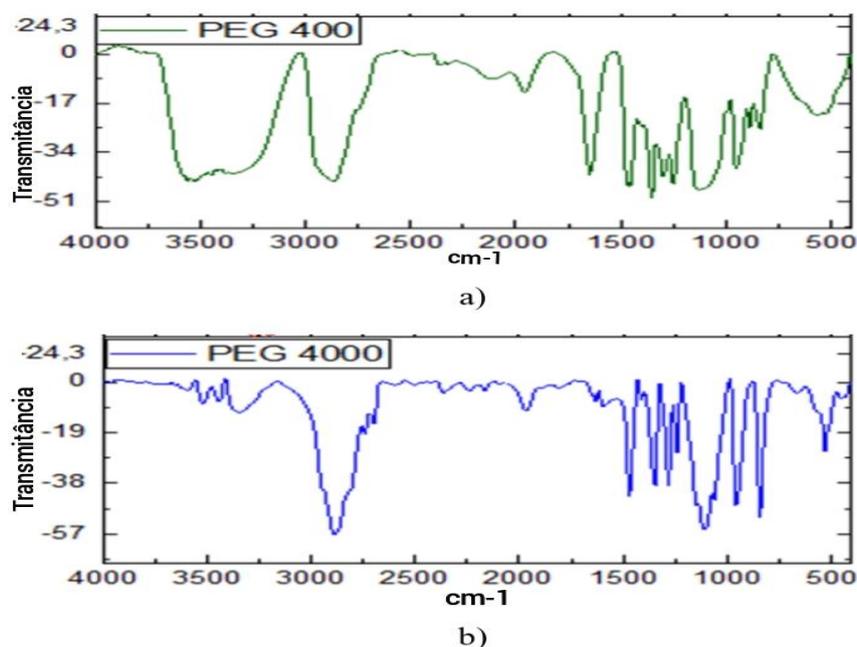
Fonte: Próprio autor

Caracterização dos agentes compatibilizantes

Assim como para os polímeros, os compatibilizantes também foram caracterizados quanto FTIR a fim de averiguar as estruturas desses materiais visto a importância em saber as possíveis interações destes com os polímeros. A Figura 10 mostra respectivamente os espectros do PEG400 e PEG 4000.

A Figura 10a mostra o espectro do compatibilizante PEG 400. Nota-se que as absorções características são uma banda larga intensa devida à presença dos grupos hidroxila terminais da cadeia do PEG associadas por ligações de hidrogênio (3400 cm^{-1}), e uma banda de intensa de 1600 a 1500 cm^{-1} pelo estiramento C-O-C. As bandas presentes em 1700 e 1000 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do grupo carbonila (C=O) e ao estiramento do grupo (C-O-C).

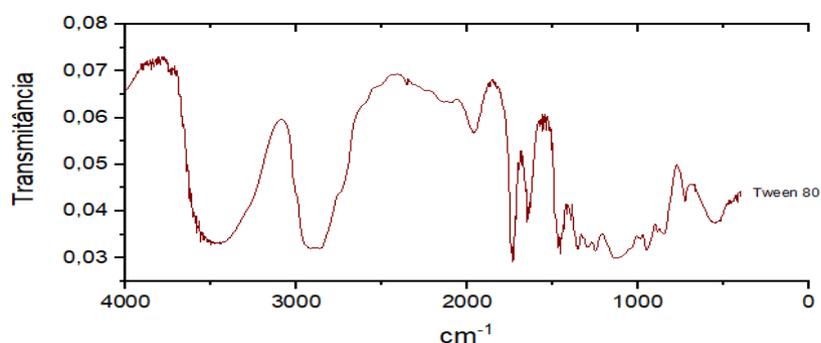
Figura 10: Espectros no infravermelho para os compatibilizantes (a) PEG 400 e (b) PEG 4000



Fonte: Próprio autor

A Figura 11 mostra o espectro de infravermelho do compatibilizante Tween80. Observa-se na Figura o pico entre 3500 - 3400 cm^{-1} , referente aos grupos -OH presentes na molécula do Tween 80. Outros estiramentos importantes no espectro compreende a região de 1759 cm^{-1} , este pico de grande intensidade revela a presença dos grupos C=O. Em 1650 cm^{-1} há um pico médio, relatando a presença de C=C na molécula de Tween 80.

Figura 11: Espectro no infravermelho para o TWEEN 80

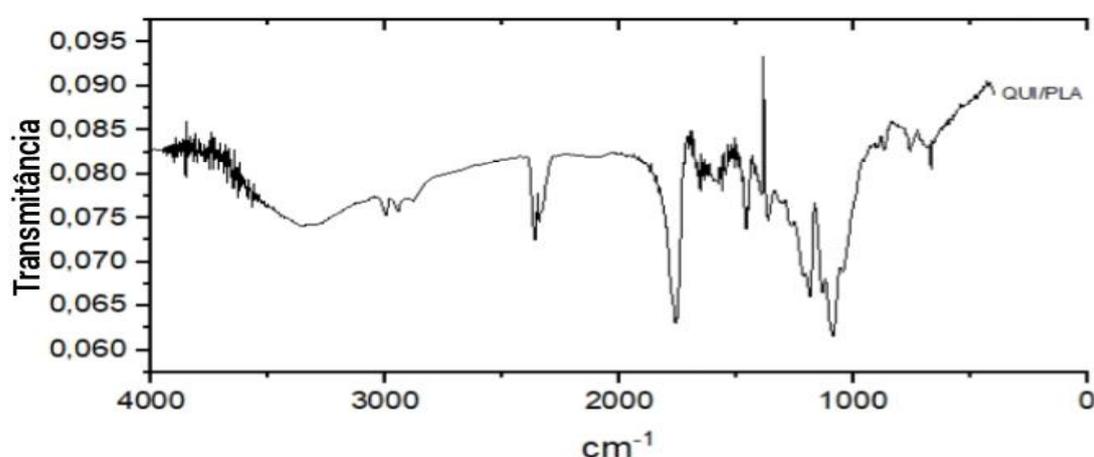


Fonte: Próprio Autor

Caracterização dos filme PLA/QUI

A fim de obter informações relativas à estrutura e interações das blendas os filmes QUI/PLA e os filmes contendo os agentes compatibilizantes foram caracterizados por FTIR. A Figura 12 mostra o espectro do filme QUI/PLA. A partir deste espectro é notável a presença do grupo C=O (região 1760 cm⁻¹), fortemente presente no PLA. Há um estiramento característico dos grupos –OH, presente em ambos os polímeros, e N-H, proveniente da QUI, na região de 3350 cm⁻¹. Em 1089 cm⁻¹ há uma região de absorção característica de grupos C-O, sendo este grupo presente em ambos os polímeros.

Figura 12: Espectro no infravermelho para a blenda QUI/PLA



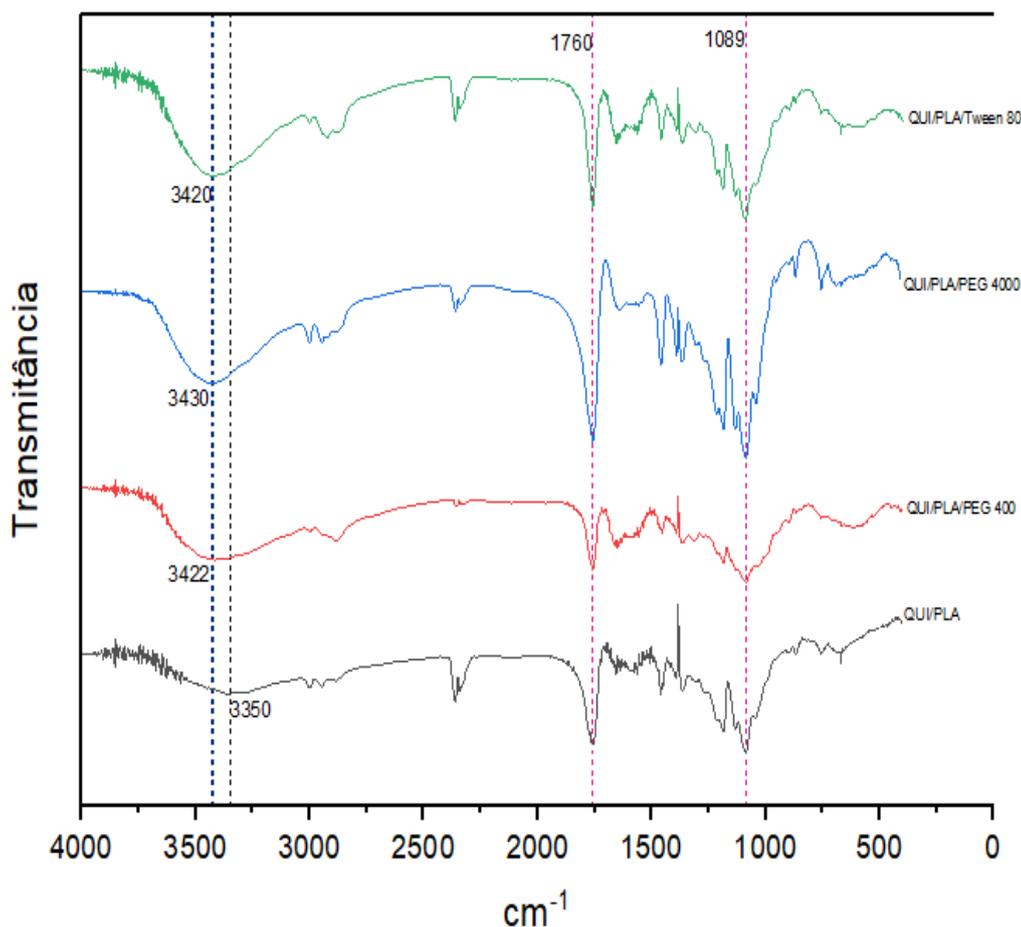
Fonte: Próprio autor

Caracterização dos filme PLA/QUI/AC

A Figura 13 mostra os espectros de FTIR das blendas produzidas e as suas

principais bandas de absorção. Para efeitos de comparação foi colocado o espectro de infravermelho do filme QUI/PLA.

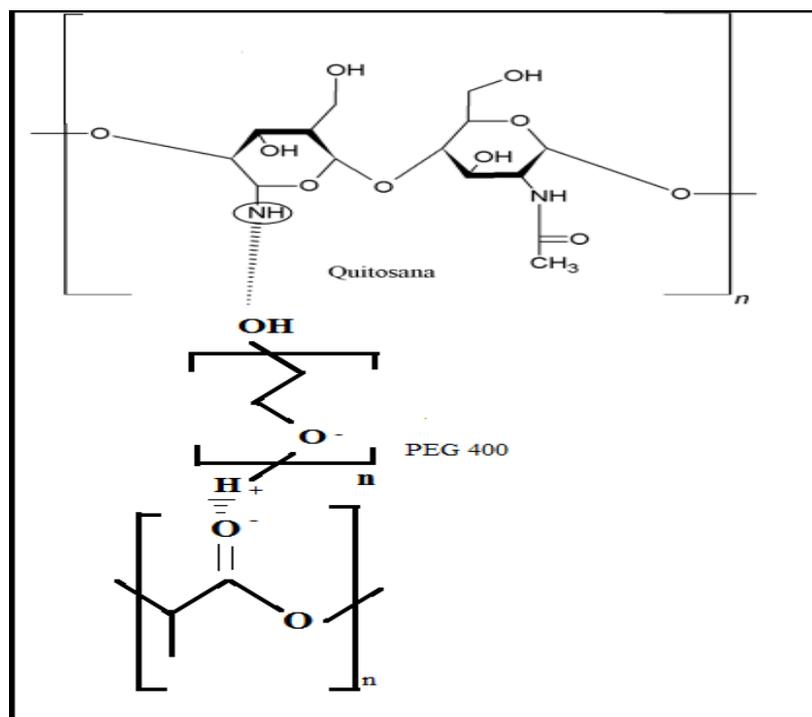
Figura 13: Espectro no infravermelho para QUI/PLA com AC



Fonte: Próprio autor

Pode-se observar no espectro da blenda de QUI/PLA/PEG 400 que houve um ligeiro deslocamento do pico de absorção dos grupos -OH e -NH_2 para um comprimento de onda ligeiramente menor, igual a 3420 cm^{-1} , comparado com o filme QUI/PLA que era na região de 3350 cm^{-1} . Segundo Gomes (2017) este deslocamento é um indicativo de possíveis interações por ligações de hidrogênio provenientes destes grupos, presente na QUI e no PEG400 (Figura 19). Como na blenda QUI/PLA essa interação ocorria de maneira mais fraca, visto que estamos falando de uma banda de absorção larga, podemos afirmar que a adição do PEG400 foi capaz de diminuir esta tensão superficial entre os polímeros QUI e PLA, fazendo com que uma interação ocorresse entre os grupos NH_2 , -OH .

Figura 14: Possível interação intermolecular entre os polímeros ocasionada pelo compatibilizante



Fonte: Adaptado de Gomes (2017).

Para os filmes de QUI/PLA/PEG 4000, também ocorre um deslocamento do pico de absorção dos grupos N-H₂ e -OH, quando comparada com a blenda QUI/PLA, onde o pico era 3350 cm⁻¹, resultando no valor de 3430 cm⁻¹. O ocorrido é proveniente das mesmas condições interfaciais da mistura anterior, visto que o PEG 4000 apresenta o mesmo monômero do PEG 400 diferindo entre eles apenas o tamanho de sua cadeia polimérica. Ou seja, a mesma interação ocorrida na produção do filme QUI/PLA/PEG 400.

Os filmes de QUI/PLA/TWEEN 80 apresentam os mesmos fenômenos dos filmes anteriores, ou seja, o deslocamento do pico, porém com o pico de absorção deslocado para o valor de 3422 cm⁻¹, extremamente próximo ao valor da blenda QUI/PLA/PEG400. A ocorrência de interações intermoleculares aqui foi o único fator que sugere as mudanças nos picos de absorção nos gráficos de FTIR. O Tween80, já conhecido e utilizando na indústria como um surfactante, cumpre seu caráter químico promovendo esta interação entre os polímeros QUI e PLA.

5.6 Ensaio Mecânicos

As propriedades mecânicas dos filmes de QUI/PLA puro e filmes contendo os compatibilizantes foram avaliados por meio dos ensaios de tração, resistência à tração (RT), alongamento, módulo de Young conforme descrito no item 4.2.4. Os ensaios mecânicos de tração foram realizados com a finalidade de avaliar e comprovar a melhora na resistência mecânica das blendas QUI/PLA em comparação com os polímeros puros QUI e PLA assim como as blendas compatibilizadas. A Tabela 2 mostra os valores das propriedades mecânicas dos filmes produzidos neste trabalho.

Tabela 2: Valores das propriedades Mecânicas dos Filmes

FILME	COMPATIBILIZANTE	RT (MPa)	A (mm)	MY (MPa)
QUI	-	21,04	5,88	7646,10
PLA	-	9,62	0,68	30264,70
QUI/PLA	-	18,51	4,11	11321,16
QUI/PLA	PEG 400	22,78	5,10	8420,26
QUI/PLA	PEG 4000	19,52	4,92	9975,31
QUI/PLA	TWEEN	19,31	2,65	14882,07

Fonte: Próprio Autor

A partir da Tabela 2 é possível notar que os filmes de PLA/QUI apresentaram um valor de RT ligeiramente menor que a QUI pura, ocasionado provavelmente pela alteração estrutural provocada na QUI ao adicionar o PLA. O quadro se reverteu quando o compatibilizante PEG 400 foi adicionado (QUI/PLA/PEG400), levando a um ligeiro aumento no valor de RT quando comparado ao filme de QUI/PLA, esta alteração pode ser resultada das interações intermoleculares provocadas pelo levando a uma maior resistência do material. Os filmes de QUI/PLA/PEG4000 e QUI/PLA/Tween80 apresentaram RT menor que a QUI pura e a blenda QUI/PLA/PEG400, isso se explica provavelmente por suas interações provocadas aos polímeros serem mais fracas que no filme com o PEG400, porém ainda assim, os filmes de QUI/PLA/PEG4000 e QUI/PLA/TWEEN 80 apresentaram RT maior que os filmes QUI/PLA, o que comprova sua capacidade de compatibilizar.

O alongamento representa aumento percentual do comprimento do filme sob tração. Nota-se que quanto ao valor de alongamento (A) dos filmes foi observada uma ligeira diminuição nos valores de A em todas as blendas, compatibilizadas ou não, quando

comparadas a QUI pura, o que reforça os resultados visuais dos filmes, visto que os mesmos apresentaram aspectos mais rígidos que o filme de QUI. Este comportamento se justifica pela maior interação entre as fases dos polímeros, diminuído sua mobilidade entre as cadeias, tornando-os mais rígidos e menos maleáveis (Gomes, 2017).

É importante mencionar que o módulo de Young (MY) ou módulo de Elasticidade está associado à rigidez do material. Nota-se que o PLA apresenta alto módulo o que corrobora com a literatura uma vez que é um polímero de alta massa molar e com melhores propriedades mecânicas que a quitosana (Gomes, 2017). Nota-se que tanto para a blenda QUI/PLA quanto as blendas compatibilizadas, que os valores dos módulos foram intermediários aos módulos do polímeros puros mostrando o melhoramento das propriedades quando são produzidos blendas. Em relação as blendas compatilizadas com PEG, a blenda QUI/PLA/4000 apresentou o valores de módulo maior que a blenda QUI/PLA/400 isso deve-se a presença de um material de alta massa molar (PEG4000) porem menor que o módulo da blenda QUI/PLA/Tween80. É importante salientar que quanto maior o valor de MY, menor são as propriedades elasticas dos materiais, ou seja, valor altos de MY indicam materiais mais rígidos. Neste caso, quando comparados as propriedades de alongamento em relação ao módulo, são inversamente proporcionais.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

- As blendas QUI/PLA apresentam diferenças visuais frente a seus polímeros individuais;
- Os filmes QUI/PLA apresentaram aspectos pouco homogêneos e quebradiços;
- A adição de agentes compatibilizantes, com exceção do PVA, melhoraram os aspectos visuais dos filmes, resultando em uma mistura homogênea e rígida;
- As blendas QUI/PLA apresentaram banda de absorção na região de 3350 cm^{-1} , correspondentes aos grupos $-\text{NH}_2$ e $-\text{OH}$;
- Os compatibilizantes neste estudo demonstraram capacidade de melhorar as características visuais, estruturais e mecânicas das blendas QUI/PLA;
- As blendas QUI/PLA/PEG 400 foram capazes de deslocar o pico de absorção dos grupos $-\text{OH}$ e $-\text{NH}_2$ para um comprimento de onda ligeiramente menor, igual a 3420 cm^{-1} , sendo isto resultado de possíveis interações moleculares;
- Os filmes QUI/PLA/PEG 4000 apresentaram deslocamento do pico de absorção dos grupos $-\text{OH}$ e $-\text{NH}_2$ para um comprimento de onda igual a 3430 cm^{-1} , também indicativo de possíveis interações intermoleculares;
- Os filmes QUI/PLA/TWEEN 80 apresentaram deslocamento para 3422 cm^{-1} , provando-se como um surfactante eficaz;
- As blendas QUI/PLA apresentaram perda de RT, A e MY frente aos filmes de QUI puro;
- Os filmes de QUI/PLA/PEG 400 e QUI/PLA/PEG 4000 resultou em um filme com RT e MY maiores (Tabela 2), resultado de possíveis atrações intermoleculares provocadas pelo compatibilizante (sessão 3.4);
- Os filmes de QUI/PLA/Tween 80 se apresentaram como os filmes com maior MY, e com RT parecido com os filmes compatibilizados com PEG 4000, também resultado de interações intermoleculares;
- A adição dos compatibilizantes provocaram maiores interações intermolecular entre os grupos funcionais presentes nos polímeros QUI e PLA, aperfeiçoando suas propriedades mecânicas e estruturais, tornando-os funcionais para uma possível aplicação à sociedade, frente às problemáticas ambientais da atualidade.

5. TRABALHOS FUTUROS

- Verificar outras proporção entre QUI:PLA:AC

- Caracterizar as blendas quanto a morfologia, propriedades térmicas e físico-químicas.
- Correlacionar tais propriedades com as proporções entre QUI:PLA:AC

REFERÊNCIAS

ABUGOCH, Lilian *et al.* Characterization of quinoa protein–chitosan blend edible films. **Food Hydrocolloids**, Santiago, V. 25, p. 879-886. Julho de 2011.

CERCLÉ, Claire; Favis, Basil D. Generalizing interfacial modification in polymer blends. **Polymer**, v. 53, n. 20, p. 4338-4343. Setembro, 2012.

DORIGATO, Andrea *et al.* Recycling of polymer blends. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, V. 4, Issue 2, 2021, P. 53-69.

FRÁGUAS, Rodrigo Martins *et al.* Preparation and characterization chitosan edible films. **Polymer**, Lavras, V 25, p. 48-53. Dezembro, 2015.

GOMES, Ana Catarina Damasceno. **Desenvolvimento e caracterização de blendas poliméricas biodegradáveis de quitosana e policaprolactona**. Dissertação (Mestrado em Produtos e Nanoprodutos Alimentícios). Universidade Federal de Lavras. Minas Gerais.

GRANDE, Rafael. Estudo e desenvolvimento de blendas ternárias biodegradáveis a partir de poli(ácido láctico), poli(álcool vinílico) e quitosana. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

HAMAD, Kotiba *et al.* Polylactic acid blends: The future of green, light and tough. **Progress in Polymer Science**. South Korea, 2018, v. 85, pag. 83-127. Outubro, 2018.

HORBAN, M.A. Produção de poli(ácido láctico) a partir do soro do leite. **Engineering and Exact Sciences**, Paraná, v. 03, p. 1136-1150. Julho, 2017.

KNOCH, Hannah *et al.* Complex Micellization Behavior of the Polysorbates Tween 20 and Tween 80. **Molecular Pharmaceutical**. V. 11, p. 3147-3157. Julho, 2021.

Parameswaranpillai, Jyotishkumar. Sabu, Thomas. Yves, Grohens. Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities. In book: **Characterization of Polymer Blends**, Kerala, pp.1-6. Outubro, 2014

KADLA, John F *et al.* Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin–synthetic polymer blends. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, USA, V. 35, n.1, p. 395-400. Março, 2004.

Leszek, A. Utracki *et al.* Compatibilization of Polymer Blends. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, V. 80, p. 1008-1016. Dezembro, 2008. Disponível em:
<https://onlinelibrary-wiley.ez14.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1002/cjce.5450800601>

MAZINANI, Siavash Darvishmanesh, Rouzbeh Ramazani, Bart Van der Bruggen. Miscibility of polyimide blends: Physicochemical characterization of two high performance polyimide polymers. **Reactive and Functional Polymers, Leuven**, V. 111, 2017, P. 88-101. Fevereiro, 2017.

MILLER, M. M *et al.* Fibres from polypropylene and liquid crystal polymer blends using compatibilizing agents: 3. Assessment of graft side chain liquid crystalline compatibilizers based upon acrylic acid-functionalized polypropylene. **Polymer**, V. 38, p. 1565-1568. Março 1997.

MORAES, A. F *et al.* Hemocompatibility of 2-N-3,6-O-sulfated chitosan films. *Applied Polymer*, Ceará, V. 136, n. 9. Outubro, 2018.

NOFAR, Mohammadreza *et al.* Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, Turquia, V. 125, p. 307-360. Março de 2019.

PANAYIOTOU, Costas *et al.* Polymer–polymer miscibility and partial solvation parameters. **Polymer**, Thessaloniki, v. 56, n. 8, p. 1621-1638. Março, 2013.

O MARTIN, L Avérous *et al.* Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, França, v. 42, Issue 14, p. 6209-6219. Junho, 2021.

PELISSARI, Franciele M *et al.* Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava Starch—Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential OH. **Journal of agricultural and food chemistry**, Londrina, V. 57, Issue 16, p 7159-7626. Agosto, 2009.

PICHAIYUT, Skulrat *et al.* Influences of blend compatibilizers on dynamic, mechanical, and morphological properties of dynamically cured maleated natural rubber and high-density polyethylene blends. **Polymer Testing**, Pattani, V. 27, Issue 5, p. 566-580. Agosto, 2018.

PONTONI, Ludovico *et al.* Use of chitosan and chitosan-derivatives to remove arsenic from aqueous solutions—a mini review. **Carbohydrate Research**, Naples, V. 356, p. 86-92. Julho, 2012.

RINAUDO, M *et al.* Chitin and chitosan: properties and applications. **Progress in polymer science**, v. 31, n. 7, p. 603-632, 2006. Julho, 2006.

SALARI, Mahdieh *et al.* Development and evaluation of chitosan based active nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. **Carbohydrate Research**, Tabriz, p. 414–423. Maio, 2018.

SEQUEIRA, Maria C.M *et al.* Viscosity measurements of poly(ethyleneglycol) 400 [PEG 400] at temperatures from 293 K to 348 K and at pressures up to 50 MPa using the vibrating wire technique. **Fluid Phase Equilibria**, Lisboa, V. 496, P. 7-16. Setembro, 2019.

SILVIA, Divânia Ferreira da *et al.* BLENDDAS POLIMÉRICAS: CONCEITOS, OBTENÇÃO E APLICAÇÕES. **Revista de Engenharia e Tecnologia** V. 8, N. 1, Abril, 2016.

SPIRIDON, Luliana *et al.* Influence of Keratin on Polylactic Acid/Chitosan Composite Properties. Behavior upon Accelerated Weathering. **ASC Publications**, V. 60, n. 36, p. 9822-9830. Junho, 2013.

SUYATMA, Nugraha Edhi *et al.* Compatibilization Method Applied to the Chitosan-Acid Pol(lactide) blends. **InterScience**, V. 117, p. 3084-3091. Agosto, 2009.

TORRES-HUERTA, A.M *et al.* Comparative assessment of miscibility and degradability on PET/PLA and PET/chitosan blends. **European Polymer Journal**, v. 61, P. 285-299. Dezembro de 2014.

TONHI; Plepis. Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosana. **Química Nova**, Campinas, v. 25, n. 6, p. 943-948. Fevereiro, 2002.

TORRES, M.A.; VIEIRA, R.S.; BEPPU, M.M.; SANTANA, C.C. Produção e caracterização de microesferas de quitosana modificadas quimicamente. **Polímeros**, v.14, n.4, p. 306-312, 2005.

VIEGAS, Larissa Paiva. Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de amido com quitosana para aplicação em embalagens. Campos dos Goytacazes, 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Estadual Do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

VUKSANOVIĆĆ, Jelena M *et al.* Experimental study and modelling of volumetric properties, viscosities and refractive indices of binary liquid mixtures benzene + PEG 200/PEG 400 and toluene + PEG 200/PEG 400. **Science Direct**, Belgrade, V. 345, p. 28-34. Maio, 2013.

XIAN-LIN, Xu *et al.* Solution Blowing of Chitosan/PLA/PEG hydrogel Nanofibers for Wound Dressing. **Fibers and Polymers**. Tianju, v. 17, N. 2, p. 205-2011. Dezembro, 2015.