



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLI(ÁCIDO LÁTICO) COM FIBRAS DE LÃ**

KAROLINE SIQUEIRA HERGENRÄDER

ALFREDO TIBURCIO NUNES PIRES

IDEJAN PADILHA GROSS

Florianópolis

Junho/2017

KAROLINE SIQUEIRA HERGENRÄDER

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLI(ÁCIDO LÁTICO) COM FIBRAS DE LÃ**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

**ALFREDO TIBURCIO NUNES PIRES
IDEJAN PADILHA GROSS**

Florianópolis
Junho/2017

KAROLINE SIQUEIRA HERGENRÄDER

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLI(ÁCIDO LÁTICO) COM FIBRAS DE LÃ**

Prof. Dr. Luciano Vitali
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Alfredo Tiburcio Nunes Pires
Orientador

Profa. Rosely Aparecida Peralta

Prof. Gláucio Régis Nagurniak

Florianópolis
Junho/2017

Dedico este trabalho ao meu amado pai, Manfred,
que sempre me apoiou e acreditou em meu potencial,
não somente durante a graduação,
mas sim desde os meus primeiros passos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pelo dom da vida, e por meio da fé que nEle possuo ter concluído esta etapa.

Ao Prof. Dr. Alfredo Pires pela ótima orientação, o meu muito obrigada! Ao futuro doutor Idejan Gross pela coorientação, amizade e por todo conhecimento compartilhado comigo. Aos colegas que compõem o grupo POLIMAT pelo companheirismo.

Ao Cnpq pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

Agradeço a minha família pelo amor, em especial meu pai, Manfred por todo o apoio, parceria, compreensão e confiança depositados em mim. Sem você nada disso seria possível!

Ao meu namorado Gustavo pelo amor, apoio incondicional e incentivo durante a elaboração deste trabalho, sua presença foi fator determinante para a finalização desta etapa, obrigada!

Agradeço as minhas amigas que são essenciais em minha vida e foram fonte de renovação de energia durante este último semestre; em especial as minhas irmãs do coração Fernanda, Bárbara, Luisy, Marina e Rafaela por sempre se fazerem presentes nos momentos mais difíceis e mais felizes da minha vida.

A “tia” Rose, minha referência de sabedoria, pelo aconchego, cuidados, conselhos e desta maneira ser extensão da minha família.

Agradeço também aos professores que passaram por mim, especialmente os que além de dividir conhecimento, são influência e inspiração na vida de seus alunos.

Aos colegas de curso e amigades que construí durante esta caminhada, pelo compartilhamento de angústias, estudos e momentos de descontração divididos.

Para finalizar, a todos que de alguma maneira contribuíram para a conclusão deste trabalho, obrigada.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	6
1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1 Polímeros biodegradáveis	14
2.2 Poli(ácido láctico)	15
2.3 Fibras naturais e fibras de lã	16
2.4 Compósitos reforçados por fibras naturais	18
2.5 Plastificantes	22
2.6 Monobutilmaleato	22
3. OBJETIVOS	24
Objetivo Geral	24
Objetivos específicos	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Materiais	25
4.2 Preparação das fibras de lã	25
4.3 Caracterização dos materiais de partida	25
4.3.1 Fibras de lã (FA)	25
4.3.2 Poli(ácido láctico) - PLA.....	25
4.4 Síntese e caracterização do MBM	26
4.4.1 Obtenção dos filmes PLA/MBM	27
4.5 Teste de sorção do MBM na lã	27
4.6 Dispersão das fibras de lã (FA)	28
4.7 Obtenção dos filmes poliméricos com a adição de fibras de lã	28
4.8 Caracterização dos compósitos obtidos	29
4.8.1 Microscopia óptica – MO	29
4.8.2 Calorimetria diferencial de varredura - DSC	29
4.8.3 Análise dinâmico mecânica – DMA.....	29
4.8.4 Microscopia eletrônica de varredura - MEV	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 Caracterização do MBM	31

5.2 Caracterização dos materiais de partida.....	33
5.2.1 Análise Termogravimétrica - TGA.....	33
5.2.2 Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR.....	35
5.3 Sorção do MBM na lã.....	36
5.4 Análise dos compósitos obtidos.....	36
5.4.1 Microscopia ótica - MO.....	37
5.4.2 Calorimetria diferencial de varredura - DSC.....	38
5.4.3 Análise dinâmico mecânica - DMA.....	44
5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura - MEV.....	45
6. CONCLUSÃO.....	47
7. REFERÊNCIAS.....	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema ilustrando possíveis rotas para a síntese do PLLA.....	15
Figura 2: Representação estrutural generalizada de um aminoácido, onde R é a cadeia lateral.....	16
Figura 3: Superfície capilar da fibra de lã.....	18
Figura 4: Compósito PLA/seda, onde <i>small gap</i> significa pequeno espaço vazio. ¹⁸	20
Figura 5: Esquema da reação química para a síntese do monobutilmaleato.	27
Figura 6: Fluxograma ilustrativo da metodologia para obtenção dos compósitos. ...	28
Figura 7: Hidrogênios numerados na molécula de MBM.	31
Figura 8: NMR 1H do monobutilmaleato a) espectro completo.	32
Figura 9: Curva de termogravimetria a) da fibra de lã (FA). b) PLA.....	34
Figura 10: Derivada da curva de TGA da lã (FA) e do PLA.	34
Figura 11: espectro de FTIR do PLA e Lã.....	35
Figura 12: Espectros de FTIR da lã, MBM e lã/MBM.....	36
Figura 13: Gráfico de distribuição de tamanho das fibras.....	37
Figura 14: Imagens de MO dos filmes compósitos sem e com MBM.	38
Figura 15: Curvas de DSC do PLA e compósitos PLA/FA.....	40
Figura 16: Curvas de DSC do PLA e filmes PLA/MBM.....	41
Figura 17: Curvas de DSC dos compósitos PLA/MBM/FA.	42
Figura 18: Curvas de DSC dos compósitos PLA/MBM/FA 2%, PLA/FA 2% e filme PLA/MBM 2%.....	42
Figura 19: Curvas de DSC dos compósitos PLA/FA 2%, PLA/MBM/FA 98/5/2 e filme PLA/MBM 98/5.	43
Figura 20: Curvas de DSC do PLA, PLA/MBM/FA 98/5/2 e PLA/MBM 98/5.	43
Figura 21: Curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura.....	44
Figura 22: MEV do PLA/FA 2% nos aumentos de 1,5x e 5x.....	46
Figura 23: MEV do PLA/MBM/FA 2% nos aumentos de 1,5x e 5x.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Alfa-aminoácidos naturais mais comuns encontrados nas fibras de queratina.....	17
Tabela 2 Valores dos eventos térmicos que ocorrem nos compósitos.....	40
Tabela 3 Valores de Tg determinados pelas técnicas de DSC e DMA.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS

DMA - análise dinâmico mecânica

DSC - calorimetria diferencial de varredura

$\Delta_{c1}H$ – variação da entalpia de cristalização

$\Delta_{c2}H$ – variação de entalpia de cristalização pré-fusão

Δ_mH – variação da entalpia de fusão

FA - fibra animal

FN - fibra natural

FTIR (proveniente do inglês) - Infravermelho por transformada de Fourier

FTIR - ATR (proveniente do inglês) - Infravermelho por transformada de Fourier -

Refletância total atenuada

MBM - monobutilmaleato

MEV - microscopia de varredura eletrônica

MO - Microscopia óptica

PLA - poli(ácido láctico)

PLA/FA - compósito de poli(ácido láctico) e lã

PLA/MBM - filme de poli(ácido láctico) e monobutilmaleato

PLA/MBM/FA - compósito de poli(ácido láctico), monobutilmaleato e lã

NMR (proveniente do inglês) 1H - ressonância magnética nuclear de hidrogênio

T_g – temperatura de transição vítrea

TGA - análise termogravimétrica

T_c – temperatura de cristalização

T_m – temperatura de fusão

X_c – grau de cristalinidade

RESUMO

A necessidade de preservar o meio ambiente tornou-se uma preocupação mundial. A partir disso, o desenvolvimento de compósitos biodegradáveis em conjunto com modificação de propriedades específicas para maior aplicação, tornou-se alvo de estudos. O poli(ácido lático) [PLA] é um polímero biodegradável de fonte renovável, sendo um dos polímeros biodegradáveis mais produzidos no mundo, tendo aplicação limitada devido às características de rigidez e fragilidade. Diante disto, a incorporação de fibras naturais em matriz polimérica é uma alternativa interessante para a obtenção de compósitos com propriedades modificadas. Contudo, observa-se pouca adesão de fibras animais (lã – FA) em matriz polimérica, onde o emprego de um agente compatibilizante, como o monobutilmaleato (MBM), é uma estratégia a ser empregada. Este trabalho consiste na obtenção e caracterização de compósitos PLA/FA e PLA/MBM/FA em diferentes composições. Os resultados obtidos por calorimetria diferencial de varredura e análise dinâmico mecânica mostraram uma redução da temperatura de transição vítrea (T_g) em relação ao PLA, apenas para os filmes de PLA/MBM, relacionado com o efeito plastificante do MBM. Para os compósitos PLA/MBM/FA, com a mesma proporção de PLA e MBM, mostraram valores de T_g superiores aos obtidos para PLA/MBM, sugerindo a supressão do efeito plastificante do MBM na matriz de PLA quando em presença de fibras de lã. Compósito com maior proporção de MBM na mistura apresentou uma redução significativa da T_g , sugerindo que parte do MBM sorveu na lã e parte plastificou o PLA. Além disso, através da microscopia de varredura eletrônica observou-se que o MBM também atua como agente compatibilizante, com mudança na adesão entre as superfícies da fibra e da matriz polimérica.

Palavras-chave: poli(ácido lático), monobutilmaleato, fibras de lã.

1. INTRODUÇÃO

A preservação do meio ambiente tem sido uma preocupação disseminada mundialmente, motivando estudos acerca de novas estratégias na área de obtenção de materiais biodegradáveis com propriedades específicas que ampliem sua aplicação, bem como na minimização da geração de resíduos. Dentro deste contexto, este trabalho envolve a obtenção e caracterização de compósitos biodegradáveis de poli(ácido láctico) com fibras naturais.

Materiais poliméricos, sobretudo polímeros sintéticos de origem petroquímica, são amplamente empregados em variados ramos de aplicação devido ao seu baixo custo de produção. Todavia, devido ao alto consumo, nos últimos anos a quantidade de lixo gerado têm sido alarmante. Problemas como este tem motivado a pesquisa por estratégias que permitam a obtenção de materiais biodegradáveis com propriedades semelhantes aos polímeros convencionais.

Os polímeros biodegradáveis, são classificados como de fonte renovável e não renovável, como o poli(ácido láctico) (PLA) e o poli(vinil álcool) (PVAL), respectivamente. Contudo, apesar de juntamente com o PVAL ser o polímero biodegradável mais amplamente produzido no mundo, o PLA tem aplicação limitada devido às características de rigidez e fragilidade. Sendo assim, a obtenção de compósitos de matriz PLA tem como objetivo obter materiais com propriedades específicas visto que a incorporação de outros componentes pode ter influência sobre propriedades micro e macroscópicas da matriz.

Desta maneira, a incorporação de fibras naturais de origem animal, em matriz de PLA constitui uma alternativa interessante na obtenção de compósitos biodegradáveis com propriedades específicas. A queratina é o constituinte majoritário da fibra animal, apresentando em sua estrutura grupos funcionais tais como SH e NH, o que pode favorecer a interação fibras/polímero por meio de ligações de hidrogênio. Todavia, esta interação pode ser melhorada a partir do emprego de um agente compatibilizante. Assim, outro objeto desse estudo é a incorporação de monobutilmaleato (MBM), nos compósitos PLA/FA, visto que este pode atuar como agente compatibilizante entre o PLA e as fibras, através da estabilização da interface.

A caracterização dos materiais de partida é tão importante quanto a caracterização dos compósitos obtidos. Deste modo o MBM sintetizado será caracterizado através da identificação dos seus grupos funcionais e hidrogênios via FTIR e NMR ^1H , respectivamente. Além disso, a determinação da temperatura de degradação do PLA e lã será determinada através de análise termogravimétrica

Os compósitos de PLA/FA com e sem adição MBM, foram caracterizados por microscopia ótica, calorimetria diferencial de varredura, análise dinâmico mecânica e microscopia de varredura eletrônica. A dispersão das fibras na matriz polimérica foi analisada por microscopia ótica e através de microscopia eletrônica de varredura avaliou-se o efeito compatibilizante do monobutilamaeto entre a fibra de lã e a matriz polimérica.

Eventos térmicos de primeira e segunda ordem podem ser observados através da calorimetria diferencial de varredura, uma técnica de caracterização de materiais poliméricos na qual são medidas as diferenças de fluxo de calor entre uma amostra e uma referência, enquanto eles são submetidos a um programa de temperatura - aquecimento ou resfriamento. Então, os eventos de primeira ordem envolvem variação da entalpia, como fusão e cristalização, ao contrário de transições de segunda ordem, onde ocorre variação de capacidade calorífica sem mudança de entalpia, como a transição vítrea. Estes eventos térmicos podem ser influenciados pela adição das fibras de lã e também do MBM.

Além disso, a transição vítrea pode ser analisada com maior representatividade e sensibilidade a partir do *onset* da curva do módulo de armazenamento por análise dinâmico mecânica.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Polímeros biodegradáveis

Os polímeros são amplamente empregados no mercado em diferentes produtos, sendo os polímeros sintéticos de origem petroquímica (fonte esgotável) os mais empregados devido ao seu baixo custo de produção. Devido ao alto consumo vivenciado nos últimos anos, a quantidade de produção de lixo é alarmante. Estes polímeros derivados de petróleo levam cerca de centenas de anos para se decompôr e neste processo geram produtos tóxicos ao meio ambiente, e que potencialmente irão contaminar o solo e fontes de água. Para contornar esse problema polímeros biodegradáveis tem sido alvo de estudos.¹

A biodegradabilidade de um polímero está associada a fatores como: reações que causam mudanças nas suas propriedades químicas e físicas, diminuição da massa molar em virtude da ação microorganismos, podendo os mesmos atuar em condições aeróbicas ou anaeróbicas. Este processo pode ocorrer com o auxílio de reações de fotodegradação, oxidação e hidrólise, por exemplo. Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados de acordo com sua origem, de fonte renovável e não renovável, sobretudo os polímeros biodegradáveis de fonte renovável apresentam-se como uma alternativa interessante, podendo estar associados ao conceito de sustentabilidade.^{1,2}

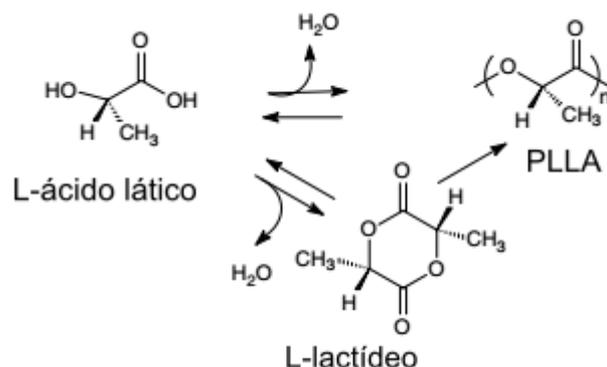
Segundo AVÉROUS³ a sustentabilidade é o desenvolvimento que satisfaz as necessidades do tempo presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras satisfazerem suas próprias necessidades. Sendo assim, polímeros biodegradáveis de fonte renovável como o PLA, atendem os princípios de sustentabilidade, pois os mesmos utilizam atividade bacteriana para a conversão de fontes vegetais (açúcares, como o amido) como produto inicial da polimerização.

Este processo por utilizar uma fonte vegetal e renovável é considerado como livre de carbono, visto que o carbono fixado pelas plantas representa uma medida compensatória ao monóxido de carbono gerado na biodegradação do polímero. Atualmente, o poli(ácido láctico) é o polímero com maior produção anual desta classe.^{1,4}

2.2 Poli(ácido láctico)

O poli(ácido láctico) é um poliéster biodegradável obtido a partir da condensação direta do ácido láctico ou por polimerização com abertura de anel do L-lactídeo de acordo com o esquema apresentado na figura 1.⁵

Figura 1: Esquema ilustrando possíveis rotas para a síntese do PLLA.



O PLA é um termoplástico que possui propriedades características tais como rigidez, fragilidade e baixa capacidade de deformação, além de apresentar propriedades de barreira semelhantes a alguns polímeros de origem petroquímica como o poli(tereftalato de etila) (PET).^{6,7}

Em geral, PLA de grau comercial são copolímeros de PLLA e PDLLA que são obtidos a partir de monômeros L e D/L. Fatores tais como a cristalização, a temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão e propriedades de barreira podem variar com a pureza estereoquímica do polímero.⁸ O polímero semicristalino com alto teor de isômero L será utilizado neste trabalho.

Algumas das propriedades físico-químicas características do PLA são T_g na faixa de 53 – 64 °C, $T_m = 145 – 186$ °C⁹ e $\Delta_m H = 93$ J g⁻¹ (100% cristalino).¹⁰ De acordo com o observado por PALACIO¹¹, o PLA possui algumas bandas de absorção características que absorvem nas seguintes regiões: as bandas de absorção C=O para ácidos carboxílicos e ésteres ocorre na faixa de 1.750 – 1.735 cm⁻¹; a banda de absorção COO em 1.211 cm⁻¹ corresponde ao alongamento do grupo carboxílico; as bandas de absorção C-O que aparecem entre 1.180 -1.092 cm⁻¹ são características do grupo éster; os dobramentos simétricos e assimétricos do grupo CH₃ são

observados em 1.383 e 1.455 cm^{-1} , respectivamente; e a banda de absorção do grupo CH em 1.360 cm^{-1} .¹¹

2.3 Fibras naturais e fibras de lã

As fibras naturais podem ser classificadas quanto à sua origem, vegetal ou animal, onde as fibras animais são constituídas em sua maioria por proteínas.¹² A utilização de fibras naturais tem sido estratégia corrente no uso como reforço em matrizes poliméricas. Para isto um fator determinante para a escolha das mesmas está relacionado com a localização geográfica do estudo,¹³ onde se leva em consideração a quantidade de produção de uma determinada fibra naquela região. Sendo assim, a escolha do uso da lã no presente trabalho, é também justificada pela pesquisa mais recente apresentada pelo IBGE, na qual o Brasil no ano de 2015 produziu 10,92 mil toneladas de lã, sendo o sul do país responsável por 98,8% da produção nacional.¹⁴

Fibras animais (FA), compostas essencialmente de proteínas, são divididas em três grupos principais que se diferem pela composição ou pela sua utilização, são elas: seda (composta por fibroína), lã (queratina) e fibras capilares (queratina). As FA são essencialmente constituídas por moléculas de alfa-aminoácidos (onde o C central está ligado a um grupo NH_2 , H, COOH e a um grupo R, que é o que diferencia um aminoácido do outro, como ilustrado na figura 2) ligadas por ligações peptídicas, o que as classifica como polipeptídeo. Encontram-se presentes na estrutura da queratina cerca de 22 alfa-aminoácidos naturais, como os apresentados na tabela 1. Todavia, por serem de origem natural, elas podem conter determinada quantidade de impurezas, metais residuais como Ca, Cd, Cr, Cu, Hg, Zn, Pb, Fe, As e Si e também subprodutos.^{15,16}

Figura 2: Representação estrutural generalizada de um aminoácido, onde R é a cadeia lateral.

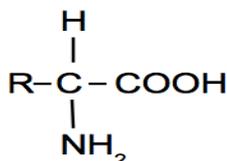
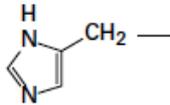
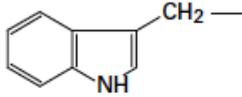


Tabela 1: Alfa-aminoácidos naturais mais comuns encontrados nas fibras de queratina.¹⁶

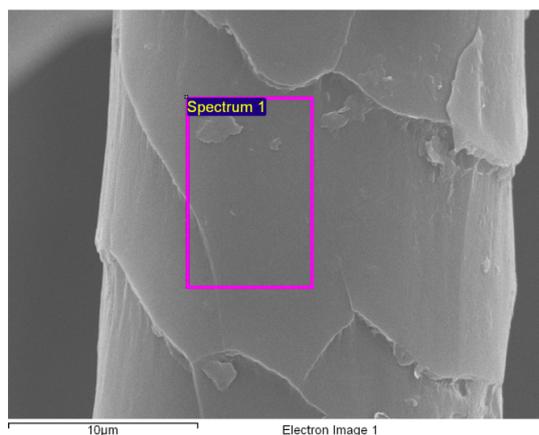
Grupo	Nome	Cadeia lateral - R
aminoácidos “ácido” e suas ω -amidas	<ul style="list-style-type: none"> - ácido aspártico - ácido glutâmico - asparagina - glutamina 	$-\text{CH}_2-\text{COOH}$ $-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ $-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$ $-(\text{CH}_2)_2-\text{CONH}_2$
aminoácidos “básicos” e triptofano	<ul style="list-style-type: none"> - arginina - lisina - histidina - triptofano 	$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ $-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$  
aminoácidos com grupos hidroxilas na cadeia lateral	<ul style="list-style-type: none"> - serina - treonina - tirosina 	$-\text{CH}_2-\text{OH}$ $-\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{OH}$ $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$
aminoácidos contendo enxofre	<ul style="list-style-type: none"> - cisteína - tiocisteína - cistina - metionina 	$-\text{CH}_2-\text{SH}$ $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SH}$ $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$ $-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{CH}_3$
aminoácidos com grupos reativos na cadeia lateral	<ul style="list-style-type: none"> - glicina - alanina - valina - prolina - leucina - iso leucina - fenilalanina 	$-\text{H}$ $-\text{CH}_3$ $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$

A lã é considerada a fibra natural mais biosustentável da terra, pois leva em consideração fatores como ter uma das produções mais renováveis do planeta, sendo renovada anualmente através do corte do pêlo dos

animais; ela degrada-se sem causar danos ao meio ambiente e pode ser reciclada.¹⁶

A fibra lã é formada por duas partes, o folículo que se localiza logo abaixo da pele da ovelha e raiz, onde o folículo cresce e concentram-se as proteínas fibrosas de alfa-queratina. A lã é essencialmente constituída de queratina (dupla hélice), e são constituídas estruturalmente por células de cutícula (10%) e células corticais (90%). Elas possuem como características flexibilidade, dureza e são menos hidrofóbicas do que fibras de celulose (fibras vegetais). Devido à estas características, alguns estudos recentes têm conduzido testes com fibras animais como reforço para bio-compósitos. Além disso, elas possuem alto teor de enxofre e uma estrutura filamentosa proteica que constitui o formato capilar.^{12,15,16}

Figura 3: Superfície capilar da fibra de lã.



FONTE: HERGENRÄDER, K. S. Trabalho realizado durante intercâmbio estudantil na De Montfort University, 2016.

2.4 Compósitos reforçados por fibras naturais

A ideia de compósitos verdes baseia-se em reforçar biopolímeros com fibras naturais a fim de modificar algumas das propriedades originais do polímero, conservando a biodegradabilidade. Face à grande diversidade de fibras naturais, a obtenção de compósitos utilizando-as em matrizes de polímeros biodegradáveis representa um vasto universo de possibilidades no desenvolvimento de bio-compósitos com propriedades específicas e com boa viabilidade econômica.

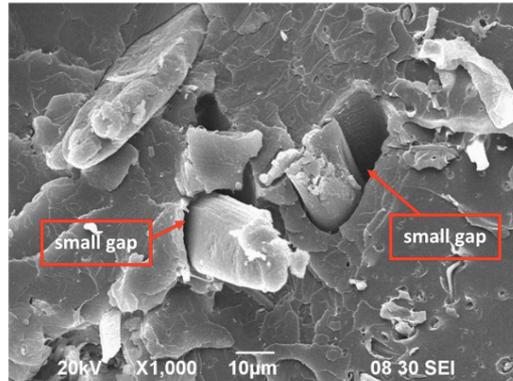
Segundo PICKERING, *et al.*,¹³ além da relevância ambiental, na síntese de bio-compósitos destacam-se como vantagens: baixa densidade, alta resistência e rigidez do produto final. O autor destaca como crucial, a escolha cuidadosa da fibra e da matriz, dispersão e orientação adequada da fibra e estudo interações interfaciais, uma vez que tais fatores são responsáveis pelas modificações na performance mecânica dos compósitos.

Devido às propriedades termoplásticas e tecnologia de produção consolidada, o PLA é um candidato promissor para a síntese de bio-compósitos. Muitos compósitos PLA/FN têm sido introduzidos no mercado, possuindo aplicabilidade em diversos setores, tais como brinquedos, embalagens, eletrônicos e instrumentos musicais.¹²

CHENG *et al.*,¹⁷ estudaram as propriedades térmicas e mecânicas de compósitos PLA/pena de galinha, em concentrações de 0 a 10% de fibra, por análise dinâmico mecânica (DMA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termomecânica (TMA). Seus resultados mostraram que a T_g , tanto medida por DMA e DSC, não diferiram da T_g do PLA puro, observaram também a inalteração da T_m e diminuição de 10 °C da T_c apenas para a concentração de 10%. A morfologia dos compósitos foi analisada por Microscopia de varredura eletrônica (MEV), onde os autores observaram uma dispersão homogênea e pequenos vazios na interface, mas com boa adesão das fibras na matriz.

HO *et al.*,¹⁸ avaliaram o emprego de fibras de seda (origem animal) como reforço de compósitos de matriz PLA. Eles obtiveram como parte dos resultados, um aumento de 27% do módulo de Young e modificação das propriedades de degradação do compósito. Além disso, observaram também, pouca interação entre a matriz polimérica e a fibra, havendo assim alguns espaços vazios na interface dos mesmos, como ilustrado na figura 4. Os autores não reportam no trabalho o uso de agente compatibilizante e nem plastificante.

Figura 4: Compósito PLA/seda, onde *small gap* significa pequeno espaço vazio.¹⁸



Fonte: HO, *et al.*, 2011.

OKSMAN *et al.*,⁴ estudaram a utilização de fibras de linho como reforço em compósitos de matriz PLA, utilizando-se a triacetina como plastificante, face às propriedades de rigidez e fragilidade do PLA. Os resultados apresentados mostraram que quando dispersa apenas em matriz de PLA, a triacetina atuou como um plastificante reduzindo a temperatura de $\tan \delta$ de 63 °C para 55 °C. Todavia, para os compósitos contendo PLA, triacetina e fibras de linho, observou-se uma temperatura de $\tan \delta$ igual a 70 °C. Os autores atribuíram este comportamento a um efeito de interação das fibras com a matriz de PLA mediada pela triacetina, sugerindo que esta possa atuar também como um agente compatibilizante.

Além disso, o estudo realizado por OKSMAN *et al.*,⁴ conclui que o PLA representa uma boa alternativa como matriz para fibras naturais, apresentando uma dispersão homogênea na matriz polimérica. Contudo, há uma baixa adesão das fibras naturais em PLA, tornando a utilização da triacetina uma estratégia interessante.

A interação entre a matriz polimérica e as fibras constitui fator de extrema influência sobre as propriedades dos compósitos, para melhorar esta interação uma estratégia consiste no emprego de um agente compatibilizante a fim de promover a adesão entre os componentes.¹²

Além do uso de plastificante e/ou agente compatibilizante, outras estratégias para melhorar as interações interfaciais entre a matriz polimérica e as fibras, tais como a modificação de superfície das fibras e enxerto de grupos funcionais específicos na matriz polimérica têm sido reportadas.

O estudo apresentado por XIA *et al.*,¹⁹ reporta o tratamento de anidrido maleico e silano em fibras de linho, enxertando-as com grupos orgânicos através de ligações químicas na superfície das fibras, fazendo com que a molhabilidade das fibras de linho seja alterada, transformando-as de hidrofílicas para hidrofóbicas.

PRACELLA *et al.*,²⁰ estudou a modificação de polímeros com moléculas insaturadas polares como anidridos, aminas e epóxidos com o objetivo de melhorar a adesão interfacial de compósitos, especialmente nos baseados em polioleofinas.²¹ O método de compatibilização entre a matriz e as fibras proposto por PRACELLA *et al.*,²⁰ mostra-se uma alternativa rápida e efetiva na melhora da adesão interfacial, comparado ao método por modificação superficial das fibras, que comumente emprega processos baseados no uso de solventes. Outros autores têm estudado o uso do polipropileno isotático (PP) enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA)^{22,23,24} ou com glicidil metacrilato (PP-g-GMA)²⁵ como um compatibilizante em diferentes tipos de compósitos de poliolefinas reforçadas com fibras naturais.

SUDARU *et al.*,²⁶ estudaram a utilização de surfactantes, catiônico (brometo de hexadeciltrimetilamonio - HTAB), aniônico (estearato de sódio - SS) e não iônico (monoestearado de sorbitano - SM), adicionados em diferentes porcentagens em bio-compósitos de HDPE/LDPE/celulose obtidos através de mistura por fusão. Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram a eficiência do HTAB e SM no aumento da força de tensão e módulo de tensão, enquanto o SS mostrou-se ineficiente, deteriorando as propriedades mecânicas dos bio-compósitos. Além disso, foram conduzidos experimentos de microscopia de varredura eletrônica (MEV), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e calorimetria diferencial de varredura, a fim de avaliar o poder compatibilizante dos surfactantes. Os resultados

mostraram que o HTAB apresentou efeito compatibilizante, enquanto SM mostrou-se uma alternativa viável como um agente plastificante.

2.5 Plastificantes

Um plastificante ao ser adicionado a um material pode alterar suas propriedades químicas e físicas e por sua vez é o aditivo mais empregado nos materiais. De maneira geral, os plastificantes possuem uma ampla aplicação que está relacionada com a modificação de propriedades de polímeros e produtos de matriz polimérica. Pode-se citar como exemplo, a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g), aumento da flexibilidade do material, diminuição da temperatura de fusão, aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, redução da dureza e diminuição da viscosidade. Além disso, sua capacidade plastificante depende da sua composição química como, grupos funcionais e massa molar, visto que as possíveis interações com o material irão influir no seu efeito plastificante.²⁷

Segundo CANEVAROLO JR^{28,29}, as moléculas de plastificante costumam ser pequenas alojando-se entre as cadeias poliméricas, afastando-as e diminuindo as interações entre as mesmas. Este afastamento e diminuição de interações auxilia no movimento das cadeias do polímero, atuando assim na diminuição da T_g do material. Além disso, o autor também apresenta a relação de que quanto maior a quantidade de plastificante na amostra, menor será a T_g do polímero.

2.6 Monobutilmaleato

O monobutilmaleato, composto que será utilizado neste trabalho possui caráter anfifílico, em que uma extremidade da cadeia consiste de um ácido carboxílico e outra é composta por um alquil-éster, o que pode auxiliar na interação de interface entre as fibras naturais e a matriz de PLA, uma vez que as fibras são ricas em grupos funcionais capazes de fazer ligações de hidrogênio.

O MBM é um líquido à temperatura ambiente, e apresenta relevante interesse para aplicação na área de polímeros, uma vez que

possui alta temperatura de ebulição (201 °C)³³ possibilitando sua utilização em processos de extrusão e moldagem.

Monoésteres obtidos do anidrido maleico foram avaliados quanto à sua biodegradabilidade como alternativa ao uso de um plastificante não biodegradável amplamente empregado, em um trabalho reportado por ERYTHROPEL, *et al.*,³⁴ verificando que num período de até 30 dias o MBM é totalmente degradado pelo microorganismo *R. rhodocrous*.

3. OBJETIVOS

Objetivo Geral

Estudar o efeito do MBM como plastificante e/ou agente compatibilizante em compósitos de PLA/MBM/FA.

Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar o monobutilmaleato;
- Obter os compósitos de matriz polimérica com fibra animal com e sem adição de monobutilmaleato;
- Avaliar a homogeneidade de dispersão das fibras nos compósitos;
- Estudar o efeito das fibras e do monobutilmaleato nas propriedades térmicas dos compósitos;
- Avaliar o efeito plastificante do MBM na matriz polimérica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- Anidrido maleico (P.S. marca VETEC)
- 1- Butanol (99,8% anidro marca Aldrich)
- Clorofórmio - CHCl_3 (marca VETEC)
- Fibra de lã Merino - FA - (comercializado por Fazenda Caixa d'água -RS)
- Monobutilmaleato - MBM (sintetizado pelo autor deste trabalho)
- Poli(ácido láctico) - PLA - (Ingeo 3251D fornecido pela Cargill SA®)

4.2 Preparação das fibras de lã

As fibras de lã foram moídas utilizando um moinho de facas a fim de aumentar a área superficial e assim favorecer uma dispersão na matriz polimérica.

4.3 Caracterização dos materiais de partida

4.3.1 Fibras de lã (FA)

As fibras de origem animal, foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA) a fim de identificar os principais grupos funcionais bem como a perda de massa em função da temperatura, respectivamente.

A análise de FTIR foi realizada em um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo IR-Prestige 21. Para tanto, as fibras foram dispersas em KBr, em seguida prensadas para obtenção de uma pastilha desse material. As amostras foram analisadas na região de número de onda de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} ; resolução $1,0\text{ cm}^{-1}$ com 20 aquisições.

A análise de TGA foi conduzida em um aparelho de análise termogravimétrica da Shimadzu TGA-50. Para isto, uma amostra de fibra foi pesada (na faixa de 10 mg a 15 mg), depositada em um porta amostra de platina. A análise foi realizada com taxa de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando atmosfera de ar com vazão de 50 mL min^{-1} .

4.3.2 Poli(ácido láctico) - PLA

Para caracterização do PLA 3251D foi preparado um filme, a partir de uma solução 5% (m/v) de PLA em CHCl_3 . A solução foi mantida em capela

por 24 h para a evaporação total do solvente e a obtenção do filme. Posteriormente, este filme foi termomoldado em prensa hidráulica com sistema de aquecimento acoplado (BOVENAU, P15 ST – 15 toneladas) na temperatura de 180 °C, com uma pressão aplicada de 2 ton. Amostras foram analisadas pelas técnicas de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR), análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Para a análise de FTIR-ATR o mesmo equipamento citado em 4.3.1 foi utilizado com o auxílio do acessório ATR, sendo uma amostra do filme analisada na região de número de onda de 800 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} ; resolução 1,0 cm^{-1} com 20 aquisições.

A análise de TGA foi conduzida no mesmo equipamento e condições experimentais citadas no item 4.3.1, e análise de DSC foi realizada nos mesmos parâmetros experimentais explicados no item 4.8.2.

4.4 Síntese e caracterização do MBM

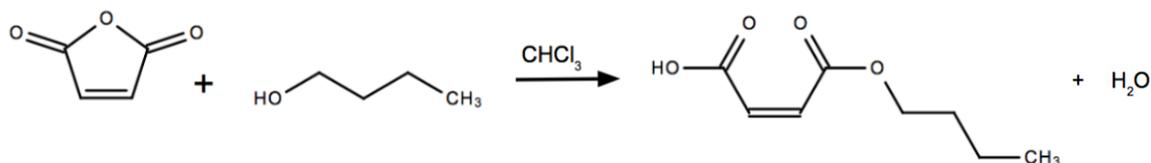
A síntese do MBM foi realizada de acordo com modificações no procedimento experimental citado por ERYTHROPEL *et al.*,³⁴. Para a obtenção do MBM, 8g de anidrido maleico foram dissolvidos em 25 mL de CHCl_3 , estes foram adicionados num recipiente de vidro que foi fechado e mantido sob agitação, sob a temperatura de 50 °C até a completa dissolução do anidrido maleico em clorofórmio. Após, 7,5 mL de 1-butanol foi adicionado, aumentando-se a temperatura para 70°C e se mantendo as demais condições reacionais por um período de 2 h. Ao término da reação, o solvente foi evaporado utilizando um rotaevaporador (marca BÜCHI, modelo R-114) acoplado em um sistema de vácuo

O produto obtido por ERYTHROPEL *et al.*,³⁴ foi caracterizado via ressonância magnética nuclear de hidrogênio (NMR ^1H) e FTIR. Para a técnica de NMR ^1H uma amostra de MBM foi solubilizada em clorofórmio deuterado (CDCl_3), e a análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, utilizando-se o Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear NMR AS 400 MHz (VARIAN).

Para análise de FTIR (mesmo equipamento citado em 4.3.1) o MBM foi colocado entre duas placas de silício, visto que o mesmo é um líquido e foi analisado

na região de número de onda de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} ; resolução $1,0\text{ cm}^{-1}$ com 20 aquisições.

Figura 5: Esquema da reação química para a síntese do monobutilmaleato.



4.4.1 Obtenção dos filmes PLA/MBM

Os filmes PLA/MBM nas proporções 99,5/0,5, 99/1, 98/2 e 98/5 foram preparados a fim de avaliar o efeito do MBM como agente plastificante. Para isto 2,5 g de PLA foram dissolvidas em 50 mL de CHCl₃ (solução 5% m/v), em seguida adicionou-se MBM na respectiva quantidade para a obtenção dos filmes. A solução foi submetida a agitação mecânica em ULTRA-TURRAX (IKA® T25 digital) com velocidade rotacional de 7000 rpm por um período 15 min. Neste caso a utilização do ULTRA-TURRAX foi apenas por padronização do método empregado na obtenção dos demais filmes. Após, a agitação por ULTRA-TURRAX, o processo de obtenção do filme é igual ao descrito no item 4.3.2.

4.5 Teste de sorção do MBM na lã

Adicionou-se FA e MBM numa proporção de 50/50 e 50 mL de clorofórmio num béquer e manteve-se sob agitação mecânica no ULTRA-TURRAX por 15 min, com velocidade rotacional de 7000 rpm. Após, esta solução foi disposta em placas de petri para evaporação total do solvente em capela. A fibra remanescente foi submetida a um processo de seguidas lavagens com clorofórmio por um período de aproximadamente 2 h. Posteriormente a evaporação do clorofórmio, a amostra foi analisada por FTIR (mesmo equipamento citado em 4.3.1). Para esta análise, uma pastilha de KBr foi preparada e a mesma foi analisada na região de número de onda de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} ; resolução $1,0\text{ cm}^{-1}$; com 20 aquisições.

4.6 Dispersão das fibras de lã (FA)

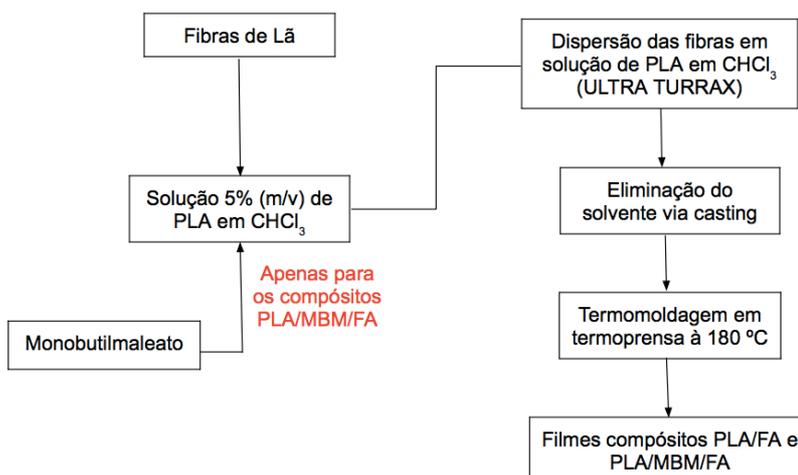
Para o preparo de compósitos PLA/FA nas proporções de 99,5/0,5 (PLA/FA 0,5%), 99/1 (PLA/FA 1%), 98/2 (PLA/FA 2%) e 95/5 (PLA/FA 5%), uma determinada massa de lã moída foi dispersa em 50mL de solução 5% (m/v) de PLA em CHCl_3 , com auxílio de um ULTRA-TURRAX (mesmo equipamento utilizado em 4.4.1) por um período de 15 min e velocidade de rotação igual a 7000 rpm.

Similarmente ao procedimento adotado para os compósitos PLA/FA, obteve-se os compósitos PLA/MBM/FA nas proporções 99,5/0,5/0,5 (PLA/MBM/FA 0,5%), 99/1/1 (PLA/MBM/FA 1%), 98/2 (PLA/MBM/FA 2%) e 98/5/2 (PLA/MBM/FA 98/5/2). Nestes compósitos a proporção adotada não está relacionada com um total de 100%, mas sim na reprodução da quantidade já utilizada de PLA e FA.

4.7 Obtenção dos filmes poliméricos com a adição de fibras de lã

Após a etapa de dispersão das fibras em solução (item 4.6), com e sem adição de MBM, foram preparados oito compósitos utilizando como matriz o PLA e fibras animal (lã merino), são eles: PLA/FA nas proporções 99,5/0,5, 99/1, 98/2 e 95/5 e PLA/MBM/FA nas proporções 99,5/0,5/0,5, 99/1/1, 98/2/2 e 98/5/2. Para a obtenção dos filmes compósitos cada solução foi transferida, individualmente, para uma placa de petri e deixou-a na capela, durante 1 dia, para a total evaporação do solvente (obtenção do filme via casting). Em seguida, o filme obtido foi termomoldado em termoprensa na temperatura de 180°C e com pressão aplicada de 2 ton. Então, a metodologia experimental empregada na obtenção dos filmes está resumida e ilustrada no fluxograma da figura 6.

Figura 6: Fluxograma ilustrativo da metodologia para obtenção dos compósitos.



4.8 Caracterização dos compósitos obtidos

4.8.1 Microscopia óptica – MO

Os filmes poliméricos obtidos na etapa anterior foram analisados no microscópio óptico marca MOTIC, modelo SMZ 168. Para isso uma pequena amostra do filme foi coletada e colocada entre duas lâminas de vidro sobre a platina do microscópio. A lente e o foco foram ajustados para garantir a observação adequada da dispersão das fibras na matriz polimérica. Além disso, a partir das imagens de microscopia obtidas, mediu-se o comprimento de 100 fibras no software ImageJ e assim calculou-se o comprimento médio das fibras, desvio padrão e distribuição das mesmas.

4.8.2 Calorimetria diferencial de varredura - DSC

Uma pequena amostra do filme foi pesada (na faixa de 5mg a 10mg) e adicionada em um porta amostra de alumínio. A análise de DSC foi realizada utilizando um calorímetro diferencial de varredura da Shimadzu modelo DSC-50, a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ de 0 °C a 200 °C sob atmosfera de N₂ com vazão de 50 mL min⁻¹.

4.8.3 Análise dinâmico mecânica – DMA

A caracterização das propriedades viscoelásticas do PLA e dos filmes de PLA/FA 2%, PLA/MBM 2% e PLA/MBM/FA 2%, obtidos foi realizada através de análises dinâmico mecânicas realizadas em um analisador dinâmico mecânico (DMA Q800, TA Instruments) com uma garra de tensão de um ponto fixo e um ponto móvel. Para obtenção dos corpos de prova, os filmes, com espessura de aproximadamente 0,20 mm foram cortados com largura de 5,3 mm e comprimento de aproximadamente 35 mm. Estes corpos de prova foram previamente condicionados a 23 °C sob umidade relativa de 55% (solução saturada de NaBr). A análise foi realizada com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹, de 25 °C até 130 °C, e frequência de 1 Hz.

4.8.4 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Uma fratura foi realizada com o auxílio de nitrogênio líquido nos filmes PLA/FA 2% e PLA/MBM/FA 2%, posteriormente uma amostra de cada uma destas fraturas foi posicionada em um *stub* (suporte para MEV) para a análise da interação da superfície dos compósitos. As análises foram conduzidas no CERMAT (Núcleo de pesquisas em materiais cerâmicos e compósitos) da UFSC, utilizando o microscópio MEV HITACHI TM3030 com os aumentos de 1500x e 5000x.

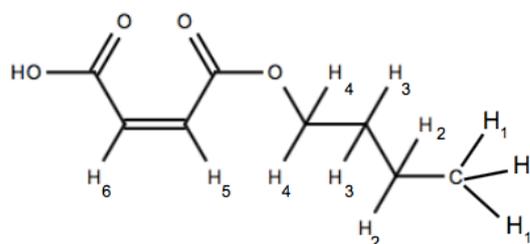
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do MBM

A caracterização do MBM realizou-se através da identificação dos hidrogênios da molécula por NMR ^1H e da identificação dos grupos funcionais por FTIR.

Apresenta-se na figura 7 a estrutura molecular do monobutilmaleato, destacando-se os hidrogênios ligados a carbonos, sendo numerados de acordo com a representação adotada no espectro de NMR ^1H .

Figura 7: H Numeração dos átomos de hidrogênio na molécula de MBM.



Para a análise do espectro de NMR ^1H deve se levar em consideração o deslocamento químico, blindagem do núcleo e o acoplamento spin-spin. O deslocamento químico está diretamente relacionado com a blindagem do núcleo (quanto maior a densidade eletrônica no átomo, maior será a blindagem do mesmo), onde um núcleo mais blindado irá apresentar um menor deslocamento químico em relação a um núcleo menos blindado. Além disso, o acoplamento spin-spin faz com que hajam desdobramento das linhas do espectro de NMR, que é produto do efeito de blindagem mais o efeito dos núcleos vizinhos. A partir disso, utiliza-se a regra $n+1$ linhas, onde n é a quantidade de hidrogênios vizinhos, fator que explica a multiplicidade do sinal.²⁹ As figuras 8b e 8c mostram a ampliação dos picos de NMR ^1H para os hidrogênios 1, 2, 3 e 4 mostrando a multiplicidade de sinais obtidos, possibilitando a identificação dos mesmos no espectro.

Desta maneira, é possível explicar o alto deslocamento químico (eixo x do espectro) de H_5 e H_6 , onde eles são vizinhos de grupos retiradores de elétrons, diminuindo assim sua densidade eletrônica em relação aos demais hidrogênios do MBM. Similarmente, o H_4 tem um deslocamento químico intermediário, visto que ele é vizinho de um oxigênio. Ademais, o H_1 possui o menor deslocamento químico, pois o mesmo encontra-se mais distante dos grupos retiradores de elétrons.

Nota-se no espectro de NMR ^1H (figura 8a) em 7 ppm a presença de anidrido maleico residual (reagente da síntese) e 7,26 ppm a presença de CDCl_3 (solvente utilizado no preparo da amostra).³⁵ Contudo, em termos experimentais, ao deixar o MBM em repouso a temperatura de 0 °C, observou-se a formação de um sólido branco (anidrido maleico) no fundo do recipiente, sendo facilmente separado do produto desejado.

Figura 8: NMR ^1H do monobutilmaleato a) espectro completo.

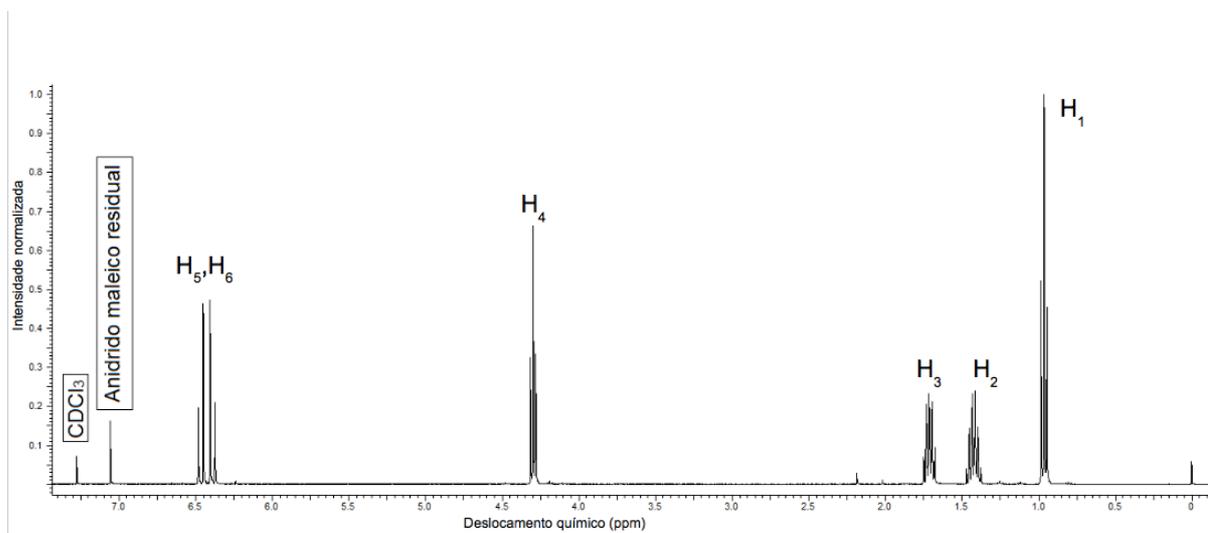
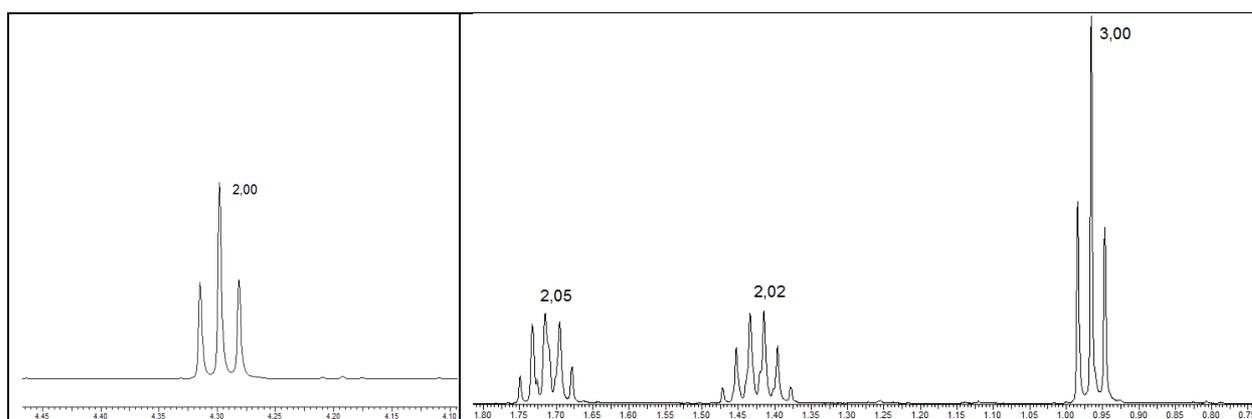


Figura 8: b) ampliação do pico de NMR ^1H do H₄ c) ampliação do pico de NMR ^1H dos H₁, H₂, H₃.



Além disso, foi possível identificar os grupos funcionais característicos do MBM presentes no espectro de FTIR (o mesmo será explorado no item 5.3). Os resultados obtidos mostraram que o processo de síntese descrito no item 4.4 conduziu à obtenção do MBM como produto da reação.

5.2 Caracterização dos materiais de partida

5.2.1 Análise Termogravimétrica - TGA

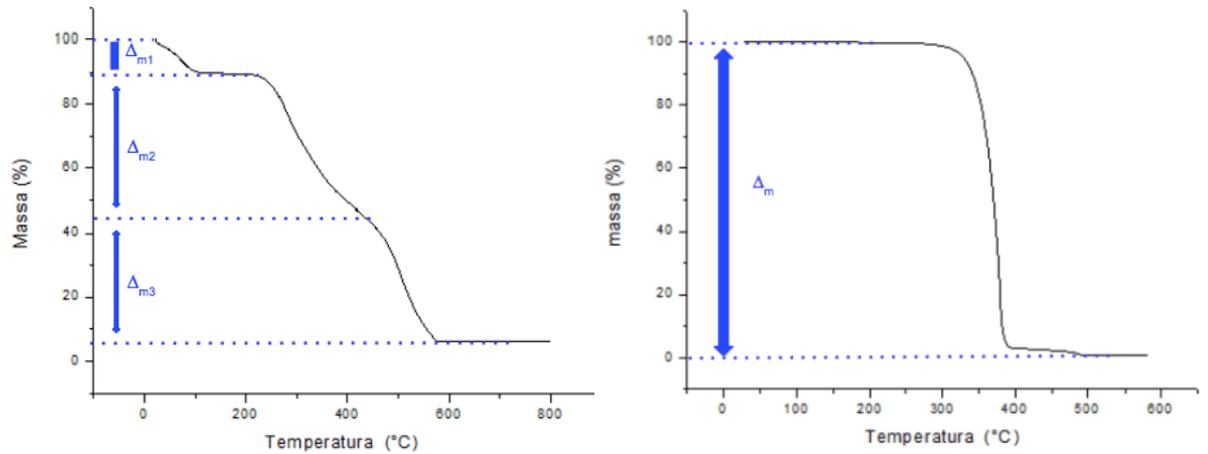
Em uma análise termogravimétrica obtêm-se a curva da porcentagem de perda de massa da amostra versus a temperatura aplicada em função do tempo, podendo-se verificar a variação da massa em função da temperatura. As análises foram conduzidas em ar como atmosfera com o objetivo de simular as condições reais de processamento da amostra para a obtenção dos filmes. Então, o conhecimento prévio da temperatura de degradação dos materiais utilizados é essencial para a determinação da temperatura de processamento dos filmes na termoprensa. Diante disto, realizou-se a análise de TGA para a fibra de lã e para o PLA.

Para a lã tem-se a curva de TGA ilustrada na figura 9a. Observou-se três etapas de perda de massa, sendo possível quantificar essa perda de massa pelo cálculo de Δm . Todavia, para determinação das temperaturas de taxa máxima de cada perda de massa, a derivada em função da temperatura (dm/dT) da curva foi calculada (figura 10).

A partir das curvas de TGA e DTG obtidas para amostra de fibra de lã, pode-se observar que a fibra sofreu três processos de perda de massa: i) desprendimento de água, temperatura de taxa máxima igual 73 °C ($\Delta_{m1} = 10\%$); ii) pirólise dos componentes da fibra, temperatura de taxa máxima igual a 280 °C ($\Delta_{m2} = 45\%$) e iii) oxidação das fibras, temperatura de taxa máxima igual a 506 °C, ($\Delta_{m3} = 40\%$).

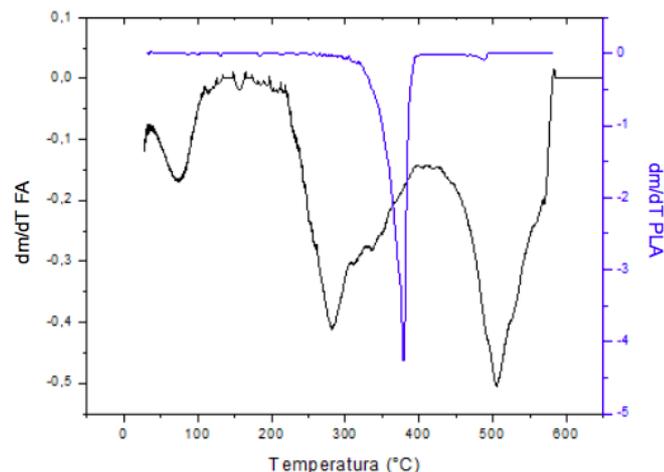
As etapas de perda da massa observadas estão de acordo com o observado por POPESCU *et al.*,³⁶. Pode-se inferir que a massa remanescente do processo de degradação está relacionado com impurezas presentes na fibra, como metais e subprodutos.

Figura 9: Curva de termogravimetria a) da fibra de lã (FA). b) PLA.



A curva de TGA do PLA é apresentada na figura 9b e a derivada (DTG) na figura 10. A partir destas curvas determinou-se uma perda de massa em uma única etapa ($\Delta_m = 100\%$) e temperatura de taxa máxima de degradação igual a 376 °C, com degradação total do PLA. Segundo PALACIO *et al.*,¹¹ a degradação térmica do PLA ocorre pela cisão aleatória das cadeias principais do polímero, como reações de oxidação, depolimerização e trans esterificação.

Figura 10: Derivada da curva de TGA da lã (FA) e do PLA.



Sendo assim, após a análise das curvas de TGA e DTG foi possível determinar que a temperatura de 180 °C para termomoldagem é adequada para o procedimento experimental apresentado neste trabalho.

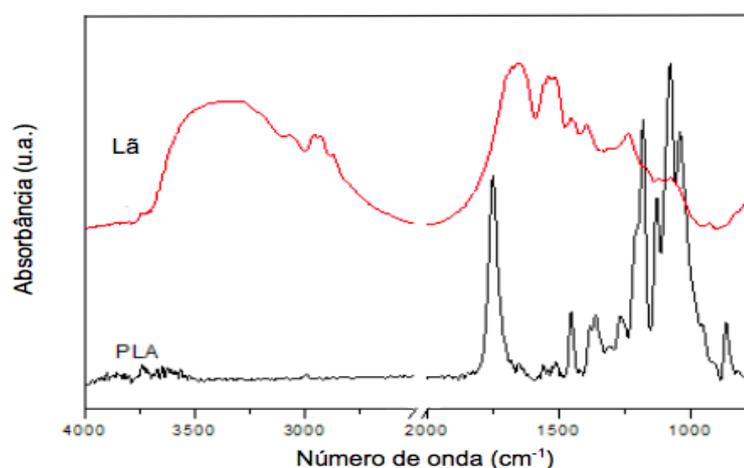
5.2.2 Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

Os espectros de FTIR do PLA e FA, apresentados na figura 11, foram agrupados com o objetivo de prever quais as interações esperadas entre os dois materiais. O PLA é um poliéster e possui como bandas de absorção características as seguintes: alongamento da banda C=O dos ácidos carboxílicos e ésteres em 1.700 cm^{-1} ; banda de absorção COO em torno de 1.200 cm^{-1} corresponde ao alongamento do grupo carboxílico; banda de absorção C-O em torno de 1.180 cm^{-1} característica do grupo éster e os dobramentos simétricos e assimétricos do grupo CH_3 em 1.455 cm^{-1} e 1.383 cm^{-1} , respectivamente.¹¹

A lã possui como bandas características, a banda de absorção C=O referente ao alongamento do grupo carboxílico da amida em torno de 1.650 cm^{-1} ; banda de absorção N-H (deformação angular) em torno de 1.500 cm^{-1} ; banda de absorção C-O do éster em 1.230 cm^{-1} ; banda de absorção C-N (deformação axial) em torno de 1.110 cm^{-1} ; banda de absorção O-H de ácido carboxílico em 970 cm^{-1} ; e banda de absorção S-H em torno de 2.700 cm^{-1} .³⁷

A queratina é o constituinte majoritário da fibra lã, possuindo vários aminoácidos em sua estrutura, em forma de dupla hélice no interior da fibra, o que dificulta a interação com a macromolécula do PLA conduzindo a baixa adesão das fibras na matriz polimérica.

Figura 11: espectro de FTIR do PLA e Lã.

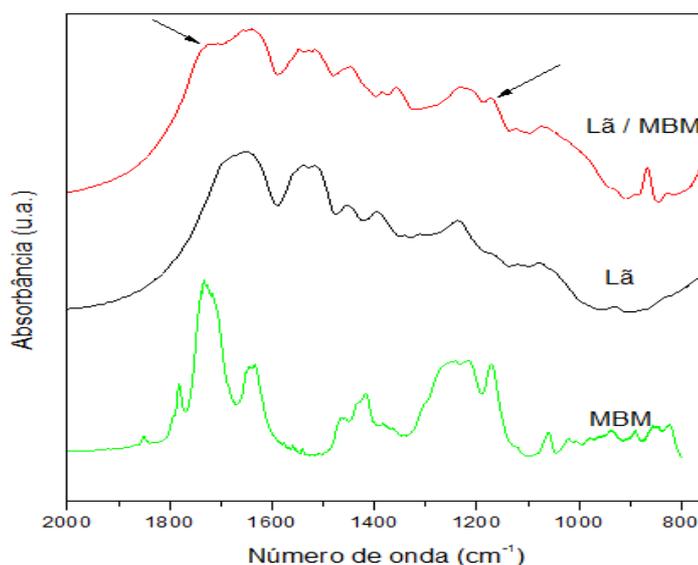


5.3 Sorção do MBM na lã

Realizou-se teste a fim de determinar se o monobutilmaleato irá sorver à fibra de lã. Como a fibra é um material poroso³⁸ espera-se que a sorção de MBM, uma molécula pequena em relação ao PLA, ocorra tanto na superfície, quanto no interior da fibra. A sorção do MBM nas fibras pode ser relacionada com as interações entre elas esperadas, devido às ligações de hidrogênio entre os grupos funcionais.

A figura 12 mostra os espectros de FTIR da lã, MBM e lã/MBM, amostra obtida segundo o processo descrito no item 4.5. A banda de absorção característica da carbonila em 1.700 cm^{-1} , presente somente no espectro do MBM, aparece como um ombro no espectro lã/MBM. Observou-se também uma banda de absorção em 1.190 cm^{-1} , associada ao estiramento da banda de absorção C-O-O do éster do MBM.³⁷ Diante disso, pode-se afirmar que houve uma sorção do MBM na fibra de lã mesmo depois das diversas lavagens realizadas no item 4.5.

Figura 12: Espectros de FTIR da lã, MBM e lã/MBM.



5.4 Análise dos compósitos obtidos

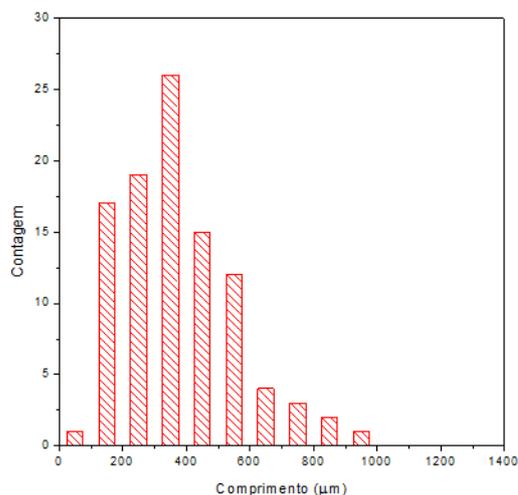
Os filmes compósitos foram obtidos em diversas composições com e sem adição de MBM e caracterizados pelas técnicas de Microscopia ótica, calorimetria diferencial de varredura, análise dinâmico mecânica e microscopia de varredura eletrônica.

5.4.1 Microscopia ótica - MO

A dispersão das fibras de lã na matriz polimérica foi observada nos filmes sem MBM e com adição de MBM. As imagens estão apresentadas na figura 14, com comprimento de referência 1000 μm , para avaliação do tamanho e dispersão das fibras.

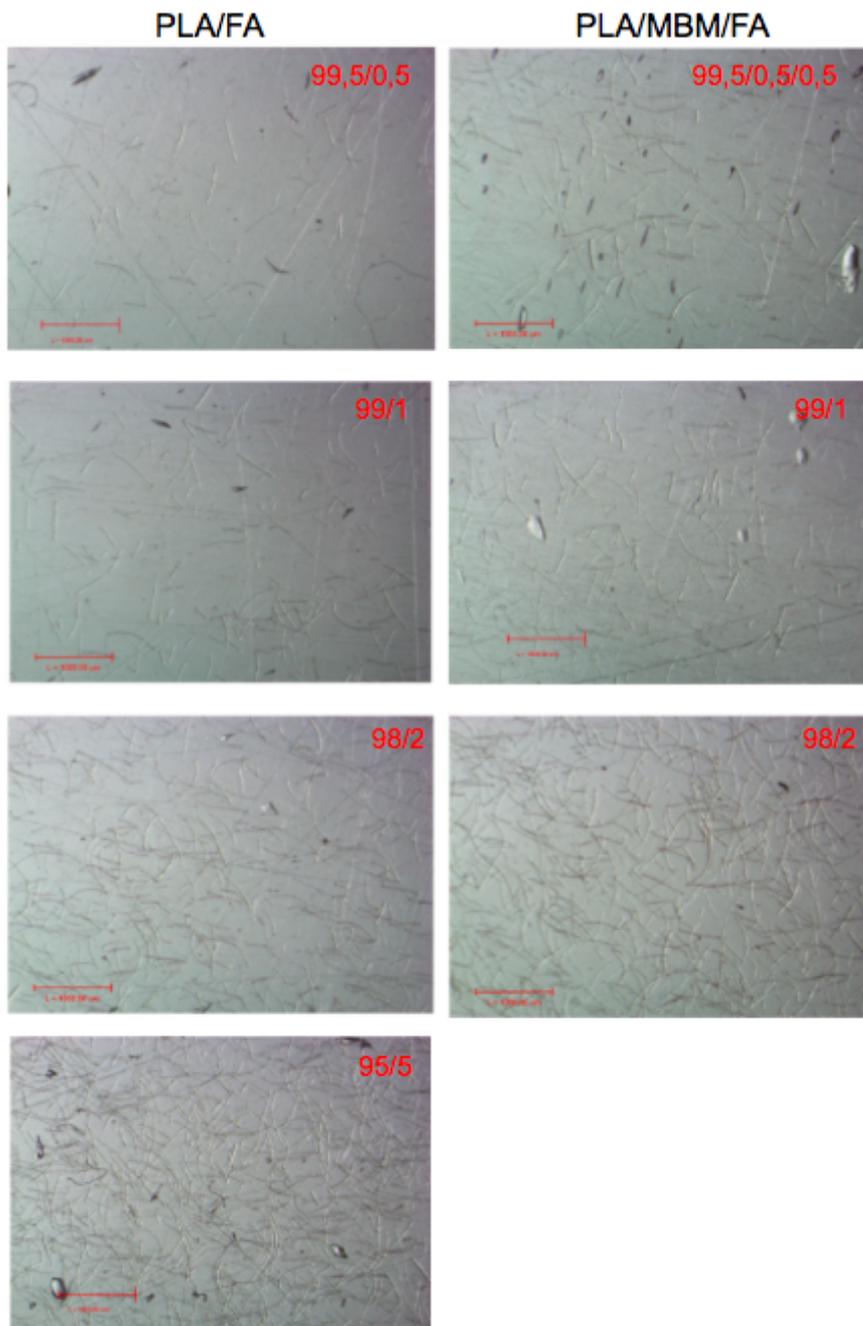
Com o auxílio do software ImageJ foram medidas cem fibras, sendo determinado o comprimento médio e desvio padrão como igual a 375 ± 182 μm . Na figura 13 pode se observar uma distribuição alargada no tamanho das fibras, o que pode estar associado ao processo empregado na redução de tamanho (moagem).

Figura 13: Gráfico de distribuição de tamanho das fibras.



As imagens de microscopia ótica, figura 14, para compósitos de PLA/FA mostram distribuição homogênea das fibras na matriz polimérica, para as composições contendo 0,5, 1 e 2% de fibras, estudadas neste trabalho. Para avaliar este comportamento de homogeneidade à composição de fibra maior, foi preparada uma amostra contendo 5% de fibra em matriz de PLA. Conforme a imagem da microscopia ótica, figura 14, a homogeneidade da distribuição das fibras é mantida nesta composição. Comportamento análogo é observado na distribuição das fibras em compósitos contendo MBM, conforme imagens da figura 14.

Figura 14: Imagens de MO dos filmes compósitos sem e com MBM.



5.4.2 Calorimetria diferencial de varredura - DSC

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica que auxilia na determinação das propriedades térmicas dos polímeros. Durante a análise ocorrem eventos térmicos que podem ser classificados como transições de primeira ordem e de segunda ordem. As transições de primeira ordem são aquelas em que ocorre uma variação de entalpia (exotérmico ou endotérmico) e por sua vez geram picos na curva de DSC, como exemplo, tem-se fusão e

cristalização. Já as transições de segunda ordem são caracterizadas pela mudança de capacidade calorífica e sem variação de entalpia, isto gera na curva de DSC um deslocamento na linha de base, como a transição vítrea (T_g).²⁹

Além disso, observou-se nas curvas de DSC um pico anterior ao pico da temperatura de fusão. Este pico é reportado por LJUNGBERG, *et al*³⁹ como pico correspondente ao fenômeno de cristalização pré-fusão. Ainda segundo o autor, este pico deve desaparecer a medida em que se adiciona plastificante, o que pode observado nos filmes PLA/MBM 0,5 e 2%, PLA/MBM 98/5 e compósito PLA/MBM/FA 98/5/2, filmes/compósitos com maiores quantidades de MBM.

Estas transições citadas foram determinadas a partir das curvas de DSC bem como se determinou a variação da entalpia de cristalização ($\Delta_{c1}H$), a variação da entalpia de cristalização pré-fusão ($\Delta_{c2}H$) e a variação da entalpia de fusão (Δ_mH) através da integração da curva de DSC - fluxo de calor ($W g^{-1}$) pelo tempo; e grau de cristalinidade do filme (X_c). O grau de cristalinidade do filme é calculado pela equação abaixo.

$$X_c = \frac{(\Delta_mH - \Delta_{c1}H - \Delta_{c2}H)}{\Delta_mH^0 \cdot w_{PLA}}$$

Onde, ΔH_m^0 é a variação de entalpia de fusão do PLA 100% cristalino, no valor de $93 J g^{-1}$ ¹⁰ e w_{PLA} é a fração de PLA na amostra.

Apresenta-se na figura 15, as curvas de DSC para o PLA e os compósitos PLA/FA em diferentes concentrações. Observou-se que o aumento da concentração de fibra não foi significativo para gerar mudanças nos eventos térmicos associados a matriz polimérica e também do PLA, visto que o PLA possui $T_g = 59 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_m = 173 \text{ }^\circ\text{C}$ e essa faixa de valores foi mantida em todas as concentrações como pode ser observado na tabela 2.

Figura 15: Curvas de DSC do PLA e compósitos PLA/FA.

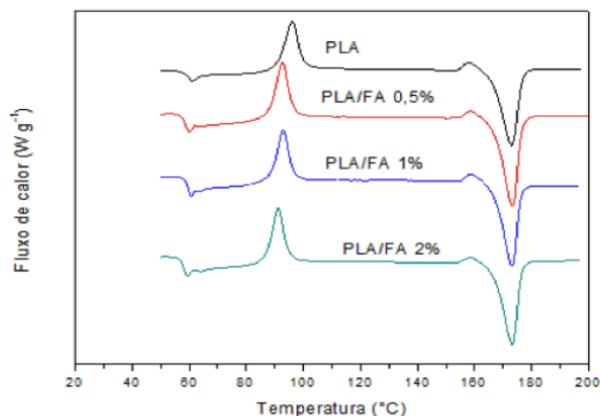


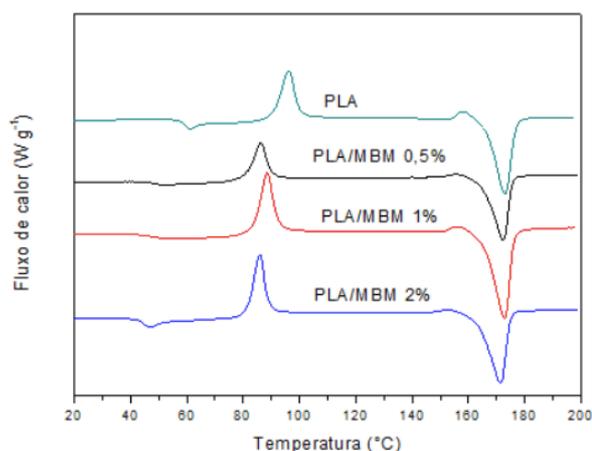
Tabela 2: Valores dos eventos térmicos que ocorrem nos compósitos.

Amostra	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	Δ _{c1} H (J g ⁻¹)	Δ _{c2} H (J g ⁻¹)	Δ _m H (J g ⁻¹)	X _c (%)
PLA	59	96	173	26,4	2,8	40,5	12
PLA/FA 0,5%	60	92	173	28,2	2,5	43,7	14
PLA/FA 1%	60	93	173	26,2	2,1	39,2	12
PLA/FA 2%	60	92	173	25,5	2,0	41,8	16
PLA/MBM 0,5%	52	86	172	19,7	1,4	34,2	14
PLA/MBM 1%	53	88	173	31,0	2,3	49,1	17
PLA/MBM 2%	47	86	172	25,95	1,2	42,0	17
PLA/MBM/FA 0,5%	57	91	173	28,5	2,3	43,6	14
PLA/MBM/FA 1%	57	91	172	27,6	2,4	43,5	15
PLA/MBM/FA 2%	57	89	173	28,8	2,8	43,7	13
PLA/MBM 98/5	42	80	170	22,7	0,36	39,3	19
PLA/MBM/FA 98/5/2	47	81	170	27,0	1,65	45,2	19

Para a curva de DSC PLA/MBM 2%, são apresentados na figura 16, observou-se a diminuição da T_g em relação ao PLA de 59 °C para 47 °C, relacionado ao fato do MBM atuar como plastificante do PLA. O plastificante difunde na matriz polimérica, modificando o volume livre da matriz e conseqüentemente a mobilidade das cadeias macromoleculares.²⁸ Já as curvas de DSC PLA/MBM 0,5 % e 1% apresentaram resultados semelhantes entre si, mostrando uma redução do valor de temperatura de transição vítrea comparado ao valor do PLA.

As curvas de DSC para os filmes de PLA/MBM (figura 16) mostram que a temperatura de fusão permaneceu inalterada para as diferentes composições em relação ao PLA. Os valores de T_c para os filmes plastificados reduziram em relação ao PLA puro, provavelmente devido ao aumento da mobilidade das cadeias macromoleculares facilitando o arranjo da estrutura cristalina.

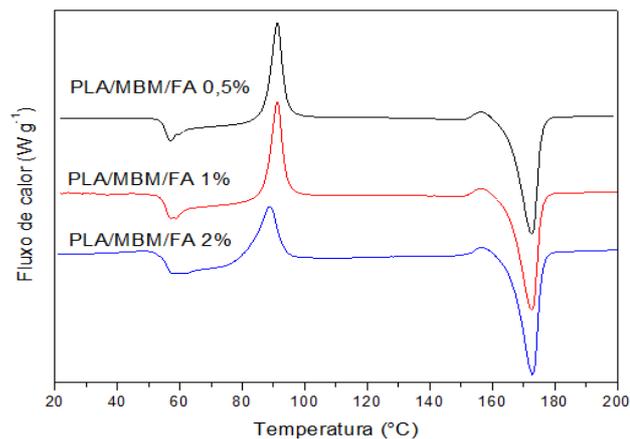
Figura 16: Curvas de DSC do PLA e filmes PLA/MBM.



As curvas de DSC obtidas para os compósitos PLA/MBM/FA, apresentadas na figura 17, permitiram a avaliação das propriedades térmicas destes compósitos. Os valores de T_g (tabela 2) permanecem inalterados com o aumento da concentração de MBM nos compósitos PLA/MBM/FA, apresentando-se próximos aos valores determinados para os compósitos PLA/FA. Tal resultado sugere que a presença de fibra induz uma supressão do efeito plastificante do MBM no PLA, uma vez que com a mesma proporção

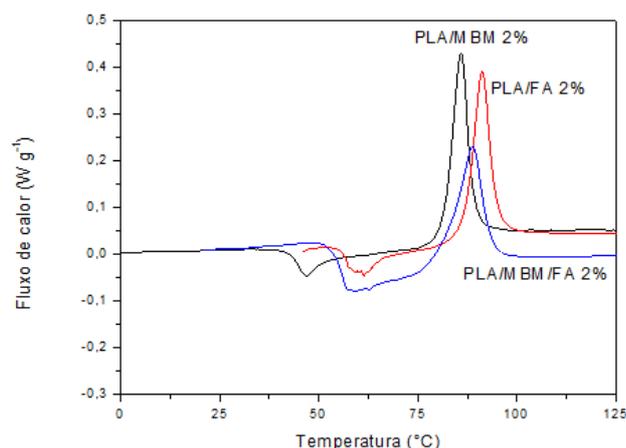
de MBM, mas sem fibra, os valores de T_g foram menores. Este efeito pode ser associado à sorção do MBM na interface e interior da fibra de lã, diminuindo assim sua disponibilidade para atuar como plastificante para o PLA.

Figura 17: Curvas de DSC dos compósitos PLA/MBM/FA.



A adição de 2% de MBM na matriz polimérica mostrou uma maior alteração no valor de transição vítrea do PLA puro, comparando-se à adição de 0,5 e 1%. Deste modo, as curvas de DSC para as amostras PLA/MBM 2%, PLA/MBM/FA 2% e PLA/FA 2% foram agrupadas para a melhor visualização do efeito plastificante do MBM e supressão deste efeito no compósito com a presença de fibra, evidenciado pela transição vítrea praticamente inalterada para as amostras PLA/FA 2% e PLA/MBM/FA 2% (figura 18). Este efeito será também discutido com os dados de DMA.

Figura 18: Curvas de DSC dos compósitos PLA/MBM/FA 2%, PLA/FA 2% e filme PLA/MBM 2%.



Com o objetivo de avaliar o efeito de maiores concentrações de MBM, preparou-se um compósito com excesso de MBM em relação a fibra, na proporção PLA/MBM/FA de 98/5/2. O valor da T_g deste compósito diminuiu de 60 °C (PLA/FA 2%) para 47 °C, próximo do valor obtido para o PLA/MBM 98/5 (42 °C). Portanto, o efeito plastificante observado no compósito PLA/MBM/FA 98/5/2 sugere que parte do MBM foi sorvida na fibra de lã, atingindo sorção máxima, e a parte remanescente do MBM atua como agente plastificante do PLA, reduzindo a T_g .

Além disso, para os compósitos com presença de fibra, apenas o compósito PLA/MBM/FA 98/5/2 mostrou diminuição da temperatura de cristalização em relação ao PLA puro (figura 20), com redução de 15 °C.

Figura 19: Curvas de DSC dos compósitos PLA/FA 2%, PLA/MBM/FA 98/5/2 e filme PLA/MBM 98/5.

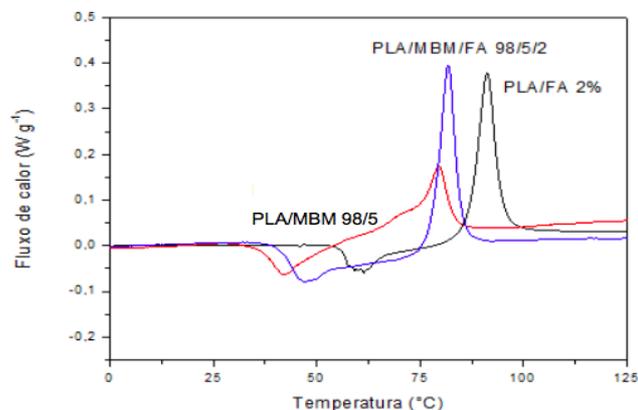
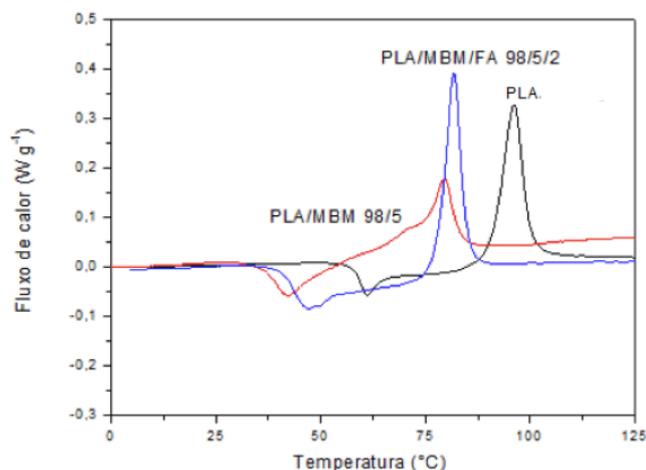


Figura 20: Curvas de DSC do PLA, PLA/MBM/FA 98/5/2 e PLA/MBM 98/5.

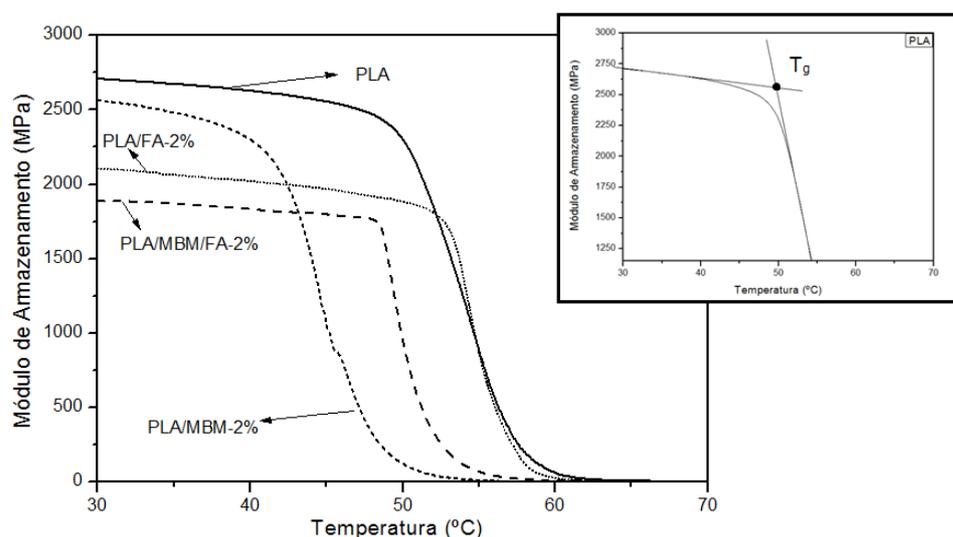


5.4.3 Análise dinâmico mecânica - DMA

A fim de realizar uma análise mais acurada do comportamento observado nas análises de DSC acerca da temperatura de transição vítrea, foram realizadas análises de DMA para as amostras: PLA, PLA/FA-2%, PLA/MBM-2% e PLA/MBM/FA-2%, uma vez que esta técnica apresenta maior sensibilidade à tal transição, além da maior representatividade em função do tamanho do corpo de prova.

As curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura são apresentadas na Figura 21.

Figura 21: Curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura.



A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) foi realizada a partir do *onset* da curva do módulo de armazenamento, conforme exemplificado na ampliação destacada na figura. A determinação da T_g pela técnica de DMA foi realizada de acordo com a norma D7028 – 07.⁴⁰

Nas análises de DMA apresentadas na Figura 21, é possível observar um comportamento similar ao observado na análise de DSC para as amostras analisadas. A amostra com PLA/MBM/FA-2% apresentou valor de T_g superior à amostra PLA/MBM-2%, muito embora a proporção PLA/MBM seja a mesma para ambas, sugerindo que, quando na presença de fibra, o MBM concentra-se na fibra, ficando menos disponível para plastificação da matriz polimérica.

Tal resultado é de fundamental importância no objetivo deste trabalho, uma vez que em conjunto com as análises de DSC e FTIR, evidencia a concentração preferencial do MBM na fibra de lã ao invés de sua distribuição na matriz. Tal fato conduz à possibilidade atuação do MBM como agente compatibilizante na interface PLA/FA.

A partir dos dados de T_g obtidos por DSC e DMA são apresentados na tabela 3, onde podemos observar que há uma diferença no valor absoluto mas o comportamento entre as amostras com e sem MBM se reproduzem.

Tabela 3: Valores de T_g determinados pelas técnicas de DSC e DMA.

Amostra	T_g -DSC (°C)	T_g -DMA (°C)
PLA	59	50
PLA/FA-2%	60	52
PLA/MBM-2%	47	41
PLA/MBM/FA-2%	57	48

5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A microscopia eletrônica de varredura foi conduzida somente para os compósitos PLA/FA 2% e PLA/MBM/FA 2%, onde se analisou uma área de fratura que continha fibra nos filmes. Foram escolhidas estas amostras em virtude da maior quantidade de fibras, facilitando a obtenção das imagens da região fraturada com as fibras inclusas, a fim de avaliar a região de interface entre a fibra e a matriz polimérica.

Observou-se que no compósito PLA/FA 2% existem espaços livres entre a fibra e a matriz polimérica, indicando que há pouca interação e adesão na interface delas. Este cenário foi melhorado frente a adição do MBM, pois observa-se na figura 23 que ocorreu a diminuição dos espaços livres existente anteriormente. A diminuição dos espaços livres entre a matriz e a fibra sugere maior adesão da fibra na matriz, resultado da ação compatibilizante do MBM.

Figura 22: MEV do PLA/FA 2% nos aumentos de 1,5x e 5x.

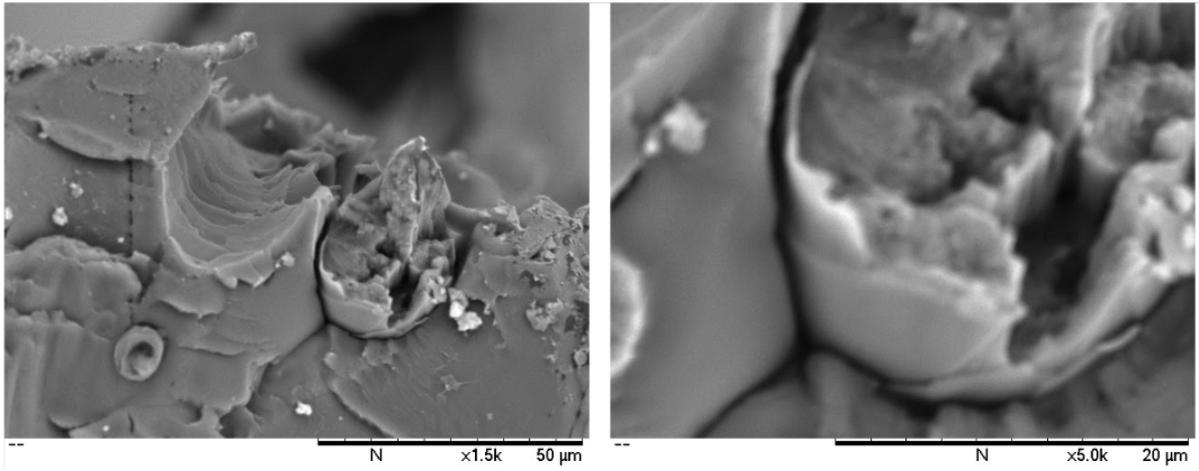
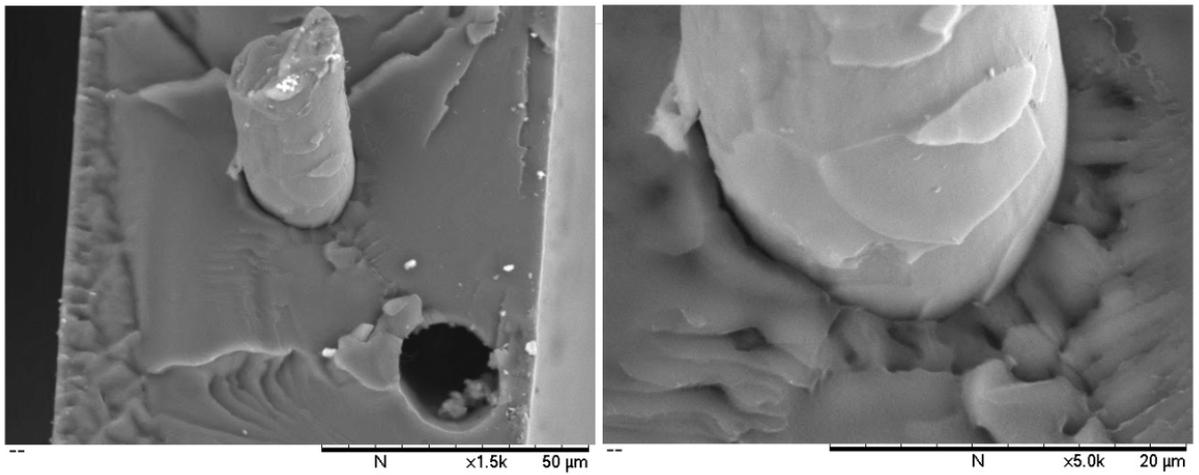


Figura 23: MEV do PLA/MBM/FA 2% nos aumentos de 1,5x e 5x.



6. CONCLUSÃO

A preparação de compósitos com adição de fibras de lã em matriz polimérica é uma estratégia para modificar algumas propriedades do polímero e assim ampliar sua aplicação. Contudo, observou-se por microscopia de varredura eletrônica que houve pouca adesão da fibra na matriz polimérica. Deste modo, a incorporação de um agente compatibilizante, monobutilmaleato (MBM), foi realizada gerando compósitos PLA/MBM/FA.

O confinamento dos grupos funcionais da queratina no interior da fibra de lã dificultou as interações com a matriz de PLA, de modo que as propriedades térmicas do polímero permaneceram inalteradas mediante a incorporação de fibras de lã na matriz polimérica (compósitos PLA/FA).

O monobutilmaleato reduz os valores de temperatura vítrea (T_g) nos filmes de PLA/MBM comparado ao PLA puro, atuando como plastificante do PLA. Todavia, ao adicionar MBM em matriz polimérica, na presença de fibra (compósitos PLA/MBM/FA), observou-se a supressão do efeito plastificante do MBM em PLA. Este efeito pode estar associado com a sorção do MBM na fibra de lã. Além disso, a imagem de microscopia de varredura eletrônica mostrou a diminuição dos espaços livres entre as fibras de lã e matriz polimérica ao adicionar MBM, sugerindo que o mesmo atua como agente compatibilizante nos compósitos PLA/MBM/FA.

Quando avaliado um compósito com uma concentração mais elevada de MBM (PLA/MBM/FA 98/5/2) observou-se a diminuição da temperatura de transição vítrea e temperatura de cristalização para este compósito, sugerindo que parte do MBM foi sorvido na fibra de lã e após a saturação desta sorção, o MBM remanescente ficou disponível, atuando como agente plastificante do PLA.

7. REFERÊNCIAS

¹SIN, L. T.; RAHMAT, A. R.; RAHMAN, W. A. W. A. Polylactic Acid - PLA Biopolymer Technology and Applications.1 ed., p.1-6,125, 2012.

²WANG. X.L.; YANG, K.K.; WANG, Y.Z. Properties of starch blends with biodegradable polymers. **Journal of Macromolecular Science**, Part C: Polymer Reviews, China, v. 43(3), p. 385-409, 2003.

³AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. **Journal of Macromolecular Science**, v. C 24, n. 3, p. 231-274, dec. 2004.

⁴OKSMAN, K., SKRIFVARS, M., SELIN, J.F, Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. **Composites Science and Technology**, v.63, p.1317-1324, 2003.

⁵HENTON, D. E., GRUBER, P., LUNT, J., RANDALL, J., Polylactic acid technology.p.527-528, 2005.

⁶HUNEAULT M. A.; LI, H. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. **Polymer**, v. 48, n. 1, p. 270–280, jan. 2007.

⁷PATI S. et al. Biodegradable poly-lactic acid package for the storage of carbonic maceration wine. **LWT - Food Science and Technology**, Foggia, v.43, p.1573-1579, Junho 2010.

⁸MARTIN O.; AVÉROUS, L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, v. 42, n. 14, p. 6209–6219, jun. 2001.

⁹OXFORD UNIVERSITY PRESS, Polymer data Handbook. p 627-632, 1999.

¹⁰VESTENA, M., GROSS, I.P., MULLER, C.M.O, PIRES, A.T.N., Nanocomposite of Poly(Lactic Acid)/Cellulose Nanocrystals: Effect of CNC Content on the Polymer Crystallization Kinetics. **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, v 27, n 5, p.907, 2016.

¹¹PALACIO, J., OROZCO, V.H., LÓPES, B.L., Effect of the Molecular Weight on the Physicochemical Properties of Poly(lactic acid) Nanoparticles and on the Amount of Ovalbumin Adsorption. **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, v 22, n 12, p.2308, 2011.

¹²ZINI. E.; SCANDOLA. M.; Green composites: an overview. **Polymer Composites**. p.1905-1013,2011.

¹³PICKERING, K.L., EFENDY, M.G.A, LE, T.M., A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composite part A**: p.98-112, 2016.

¹⁴INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, Produção da Pecuária Municipal, ISSN 0101-4234, v. 43. Rio De Janeiro. p.1-49. 2015. Versão online disponível em http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/84/ppm_2015_v43_br.pdf

¹⁵ROBERTSON, J. R, GRIEVE, M., Forensic examination of fibres. Taylor & Francis - Forensic Science Series .2 ed p.3-7, 26-27, 1999.

¹⁶KOZLOWSKI, R.M., Handbook of natural fibres: types, properties and factors affecting breeding and cultivation. Woodhead Publishing Series in textiles: number 118. v.1. p. 175-179,183, 2012.

- ¹⁷CHENG, S., LAU, K.T., LIU, T., ZHAO, Y., LAM, P.M., YIN, Y. Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites. **Composites: Part B**, v. 40, p.650–654, 2009.
- ¹⁸HO, M.P., LAU, K.T., WANG, H., BHATTACHARYYA, D. Characteristics of a silk fibre reinforced biodegradable plastic. *Composites: Part B*, v. 42, p. 117–122, 2011.
- ¹⁹XIA, X., LIU, W., ZHOU, L., HUA, Z., LIU, H., HE, S., Modification of flax fiber surface and its compatibilization in poly lactic acid/flax composites. **Iranian Polymer Journal**, p. 1, 2015.
- ²⁰PRACELLA, M., HAQUE, Md. M. ALVAREZ, V., Functionalization, Compatibilization and Properties of Polyolefin Composites with Natural Fibers. **Polymers**, v. 2, p.554-574, 2010.
- ²¹George, J.; Sreekala, M.S.; Thomas, S., A review on interfacial modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polym. Eng. Sci**, v. 41, p.1471-1485, 2001.
- ²²GASSAN, J., BLEDZK, A.K., The influence of fibre-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites. **Compos. A**, v.28, p.1001-1005, 1997.
- ²³FENG, D., CAULFIELD, D.F., SANADI, A.R., Effect of compatibilizer on the structure-property relationships of kenaf-fiber/polypropylene composites. **Polym. Compos.** v.22, p.506-517, 2001.
- ²⁴ESPERT, A., CAMACHO, W., KARLSON, S., Thermal and thermomechanical properties of biocomposites made from recycled cellulose and recycled polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 89, p.2353-2360, 2003.

²⁵PRACELLA, M., CHIONNA, D., ANGUILLES, I., KULINSKI, Z., PIORKOWSKA, E., Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with hemp fibres. **Comp. Sci. Technol.**, v. 66, p. 2218-2230, 2006.

²⁶SUDARU, A.K., SHAMSURI, A.A., ZAINUDIN, E.S., TAHIR, P.M., Exploration on compatibilizing effect of nonionic, anionic, and cationic surfactants on mechanical, morphological, and chemical properties of high-density polyethylene/low-density polyethylene/cellulose biocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v.30, p.1-2, 2015.

²⁷ WYPYCH, G. Handbook of plasticizers. 3 edição, ChemTec publishing. 2017. p. 3-6.

²⁸CANEVAROLO JR, S.V., Ciências dos polímeros. Um texto básico para engenheiros. 2 edição, são Paulo, artliber editora. P149-150, 2006.

²⁹CANEVAROLO JR, S.V., Técnicas de caracterização de polímeros. 2 reimpressão, são Paulo, artliber editora. p-62-63, 232, 267, 2004.

³⁰SMALL, P. A. Some factors affecting the solubility of polymers. **Journal of Applied Chemistry** , v. 3, p.71-80, 1953.

³¹HANSEN, C. M. Hansen Solubility Parameters. Boca Raton: **CRC Press**, v. 53, 2013.

³²CHEN, J. S.; TU, S. L.; TSAY, R. Y. A morphological study of porous polylactide scaffolds prepared by thermally induced phase separation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, n. 2, p. 229–238, 2010.

³³SIGMA ALDRICH, mono-butyl maleate. Disponível em <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/476137?lang=pt®ion=BR&>

[gclid=Cj0KEQAvNrBBRDe3lOwzLn6 O4BEiQAmbK-](#)

[DuDftdiys8peqO4 qETljUxqbXGdpCn43ln69cKIZ1oaAgO68P8HAQ](#). Acesso em 15/11/2016.

³⁴ERYTHROPEL, H.C., BROWN, T., MARIC, M., NICELL, J.A., COOPER, D.G., LEASK, R.L. Designing greener plasticizers: Effects of alkyl chain length and branching on the biodegradation of maleate based plasticizers. **Chemosphere.**, v.134, p.106-122, 2015.

³⁵AIST - Spectral database for organic compounds SDBS. Disponível em http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi Acesso em 20/04/2017.

³⁶POPESCU, C., SEGAL, E., IDITOIU, C. A kinetic model for thermal decomposition of wool. **Thermochimica Acta.** v. 256, p.419-427, 1995.

³⁷SILVERSTEIN M.R., WEBSTER X. F., K. J. D. Spectrometric Identification of Organic Compounds Organic Chemistry. Honoken John Wiley & Sons, Inc, p 98, 137-140, 2005.

³⁸ROCHE, J. The international wool trade. Elsevier, 1995, p.21.

³⁹LJUNGBERG, N.; WESSLÉN B. Poly(vinyl chloride) plasticized with succinate esters: synthesis and characterization. **Journal of Applied Polymer Science.** v. 86(5), p.1227-1234, 2002.

⁴⁰ASTM INTERNATIONAL. Standard test method for glass transition temperature (DMA T_g) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (DMA)¹. Designation: D 7028-07^{ε1}. 2008.