

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Síntese, caracterização e degradação biológica de
copolímeros Poli(ácido láctico-*b*-estireno) e Poli(ácido
láctico-*b*-metacrilato de metila)**

JANAÍNA MENEZES PEREZ

Orientador: Professor Dr. Cesar Liberato Petzhold

Porto Alegre, junho/2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JANAÍNA MENEZES PEREZ

**Síntese, caracterização e degradação biológica de
copolímeros Poli(ácido láctico-*b*-estireno) e Poli(ácido
láctico-*b*-metacrilato de metila)**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Orientador

Porto Alegre, junho/2014.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, por todo apoio, dedicação, carinho, confiança e amor incondicional, sempre me incentivando sem medir esforços, para estudar e progredir como pessoa. Vocês são meu melhor exemplo.

À minha família que nos momentos de alegrias e dificuldades estão sempre juntos comigo mantendo essa base que nos fortalece e ajuda a seguir com mais perseverança.

Ao Cesar Liberato Petzhold, meu orientador, pela oportunidade, paciência e por dedicar seu tempo para ensinar e transmitir seus conhecimentos.

Aos colegas de laboratório Andréia, Douglas, Douglas Paixão, Geórgia, Jéssica, João Paulo, Juliana, Melissa, Paula, Rafael Lorini, Vinícius e Viktor, pela ajuda, amizade e momentos de descontração.

Aos colegas e amigos Ana Carolina, Diego, Eduardo, Gínia, Jessé, Marina, Mariana e Vinicius.

À técnica Fabiana pelo auxílio nas análises e muitas risadas.

Ao meu namorado e amigo, Danilo, por entender minha ausência e apoiar minhas decisões.

Aos meus amigos por todos momentos de diversão, de alegria, descontração e por estarem sempre ao meu lado, em especial as minhas amigas Renata, Grazi e Camila, amigos são a família que nós escolhemos, vocês são minhas irmãs.

À banca examinadora pela participação e contribuições.

Ao Instituto de Química e a Petrobrás

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	III
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABELAS.....	IX
RESUMO.....	XI
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 POLÍMEROS E O IMPACTO AMBIENTAL.....	3
2.2 POLÍMEROS AMBIENTALMENTE DEGRADÁVEIS	5
2.3 POLI(ÁCIDO LÁTICO)	9
2.4 POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DO LACTÍDEO	13
2.5 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO	15
2.6 COPOLÍMEROS DE PLA	20
3. OBJETIVO	29
3.1 OBJETIVO GERAL.....	29
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1 MATERIAIS	30
4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	30
4.2.1 Purificação de reagentes.....	30
4.2.2 Síntese dos polímeros e copolímeros	30
4.2.2.1 Síntese dos homopolímeros funcionalizados.....	31
4.2.2.1.1 <i>Polimerização por Abertura de Anel</i>	31
4.2.2.1.2 <i>Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo</i>	32
4.2.2.2 Síntese dos copolímeros via Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo.....	33
4.3 TÉCNICAS E CONDIÇÕES DE CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS E COPOLÍMEROS SINTETIZADOS	34
4.3.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....	34
4.3.1.1 Composição dos copolímeros	34
4.3.2 Cromatografia de Permeação em Gel	35
4.3.3 Análise Termogravimétrica	35

4.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial.....	35
4.3.5	Determinação da Resistência Mecânica à Flexão	36
4.4	TESTE DE BIODEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS E COPOLÍMEROS SINTETIZADOS	36
4.4.1	Preparo do solo	37
4.4.2	Teste de Biodegradabilidade.....	38
4.5	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO.....	38
4.5.1	Microscopia óptica	39
4.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	39
4.5.3	Porcentagem de massa residual.....	39
4.5.4	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	SÍNTESE DE PLA-Br VIA POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL	40
5.2	SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS VIA POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO	43
5.2.1	Obtenção do PLA-b-PMMA	43
5.2.2	Obtenção do PLA-b-PS	47
5.3	SÍNTESE DE PMMA-OH e PS-OH VIA POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO	51
5.4	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS COPOLÍMEROS	54
5.5	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COPOLÍMEROS	59
5.6	BIODEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS E COPOLÍMEROS.....	61
5.6.1	Características do composto orgânico utilizado nos testes de biodegradação ..	61
5.6.2	Variação da massa residual	62
5.6.3	Avaliação da modificação física.....	63
5.6.4	Verificação da massa molar em função da degradação.....	71
5.6.5	Avaliação da degradação térmica	74
5.6.6	Verificação da degradação por infravermelho.....	77
6.	CONCLUSÕES	79
7.	PERSPECTIVAS	80
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
	ANEXOS.....	86
	ANEXO I – ESPECTRO DE RMN ¹ H DO PRODUTO DA POLIMERIZAÇÃO DE (A) PMMA-OH E (B) PS-OH (300 MHZ. CDCL ₃).....	86
	ANEXO II – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DE (A) PLA-BR; (B) PS- OH; (C) PMMA-OH; (D) PLA-B-PS E (E) PLA-B-PMMA.....	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas das unidades dos tipos típicos de poliésteres alifáticos biodegradáveis.	6
Figura 2. Representação esquemática do processo de degradação de polímero conforme Krzan e colaboradores.	7
Figura 3. Processos de degradação versus biodegradação, conforme Mohee e colaboradores.	9
Figura 4. Produção do ácido lático a partir do milho.	10
Figura 5. Estrutura dos estereoisômeros do ácido lático e do lactídeo.	10
Figura 6. Rotas de polimerização do PLA.	11
Figura 7. Ciclo de vida do PLA.	12
Figura 8. Hidrólise do PLA.	13
Figura 9. Proposta do mecanismo ROP para produção de PLA demonstrada por Dorff e colaboradores.	15
Figura 10. (a) Representação esquemática da evolução das massas molares e polidispersidades com a conversão para uma polimerização viva; (b) Representação esquemática da dependência da conversão pelo tempo em coordenadas lineares e semi-logarítmicas.	16
Figura 11. Esquema geral do mecanismo da reação ATRP.	17
Figura 12. Estrutura do N,N,N',N'',N'''-pentametildietilenotriamina (PMDETA).	18
Figura 13. (a) Cinética de ATRP de St, MA e MMA utilizando PMDETA como ligante. Para St: 110°C. Para MMA: 90°C. Para MA: 90°C; (b) Dependência da distribuição de massa molecular com a conversão. (c) Dependência da massa molecular com a conversão.	19
Figura 14. Rota sintética para obtenção do copolímero PCD-PLA realizada por Yu e colaboradores.	21
Figura 15. Estrutura do copolímero de PLA enxertado com metacrilato, utilizada por Shinoda e colaboradores.	22
Figura 16. Rota sintética do copolímero enxertado PHEMA-PLA utilizada por Fan e colaboradores.	23
Figura 17. Rota de síntese de copolímero PLA-PMMA utilizada por Choochottiros e colaboradores.	24
Figura 18. Rota sintética do copolímero PLA-b-PMMA utilizada por Wang e colaboradores. .	25
Figura 19. Rota de síntese do copolímero PS-b-PLA utilizada por Dirany e colaboradores.	26
Figura 20. Estratégia das rotas de síntese do copolímero PCL-b-PMMA descrita por Hawker e colaboradores.	27
Figura 21. Rotas sintéticas de copolímeros de PLA obtidos via ATRP propostos por Ko e colaboradores.	28
Figura 22. Curva de calibração para ROP de D,L-lactídeo, concentração de PLA x altura do pico 1242 cm ⁻¹	32

Figura 23. (a) Preparação do composto em recipiente plástico; (b) composto armazenado em saco plástico preto para o envelhecimento.	37
Figura 24. (a) Amostras enterradas no composto em copos plásticos; (b) disposição dos copos plásticos na composteira.....	38
Figura 25. Reação de ROP de D,L-lactídeo utilizando tribromoetanol como iniciador e Sn(Oct) ₂ como catalisador, esquema proposto por Wang e colaboradores.....	40
Figura 26. Espectro de RMN ¹ H do PLA-Br. (300MHz, CDCl ₃).	41
Figura 27. (a) Cinética da reação ROP para obtenção do macroiniciador PLA-Br; (b) Dependência da conversão com o tempo reacional.....	43
Figura 28. Reação ATRP de MMA utilizando PLA-Br como iniciador e CuBr/PMDETA como sistema catalítico.	44
Figura 29. Espectro de RMN ¹ H do produto da reação de copolimerização de PLA-b-PMMA (300 MHz, CDCl ₃).	44
Figura 30. Sobreposição das curvas de GPC (volume de eluição (mL) X resposta normalizada do detector de índice de refração) dos polímeros PLA-b-PMMA e PLA-Br(1).	45
Figura 31. Curva da intensidade do sinal a 1628 cm ⁻¹ em função do tempo de reação para formação do copolímero PLA-b-PMMA.	46
Figura 32. (a) Cinética da reação ATRP para obtenção do copolímero PLA-b-PMMA; (b) Dependência da conversão com o tempo reacional.....	47
Figura 33. Reação de ATRP de ST utilizando PLA-Br (2) como macroiniciador e CuBr/PMDETA como sistema catalítico.	48
Figura 34. Espectro de RMN ¹ H do produto da reação de copolimerização de PLA-b-PS (300 MHz, CDCl ₃).....	48
Figura 35. Sobreposição das curvas de GPC (volume de eluição (mL) X resposta normalizada do detector de índice de refração) dos polímeros PLA-b-PS e PLA-Br(2).	49
Figura 36. Curva de relação da intensidade do pico 1632 cm ⁻¹ pelo tempo de reação para formação do copolímero PLA-b-PS.	50
Figura 37. (a) Cinética da reação ATRP para obtenção do copolímero PLA-b-PS; (b) Dependência da conversão pelo tempo reacional.....	51
Figura 38. Reação de ATRP utilizando 2,2,2-tribromoetanol como iniciador, CuBr/PMDETA como complexo catalítico de a) estireno e b) metacrilato de metila.	52
Figura 39. Espectro de RMN ¹ H da alíquota final do produto da reação de polimerização de PMMA-OH (300 MHz, CDCl ₃).	53
Figura 40. Cromatogramas de GPC dos homopolímeros (a) PMMA-OH e (b) PS-OH.	54
Figura 41. Sobreposição das curvas de TGA de PLA-Br(1), PLA-b-PMMA e PMMA-OH.....	55
Figura 42. Sobreposição das curvas de TGA de PLA-Br(2), PLA-b-PS e PS-OH.	56

Figura 43. Curva do primeiro aquecimento e resfriamento do termograma de DSC de PLA-Br(2).	58
Figura 44. Curva do segundo aquecimento dos termogramas de DSC (a) PLA-Br (1), PMMA-OH e PLA-b-PMMA e (b) PLA-Br (2), PS-OH e PLA-b-PS, utilizando taxa de 20°Cmin ⁻¹	59
Figura 45. Sobreposição das curvas do teste para a determinação da resistência à flexão (a) PLA-Br (1), PMMA-OH e PLA-b-PMMA e (b) PLA-Br (2), PS-OH e PLA-b-PS.	60
Figura 46. Massa residual das amostras PLA-Br(2), PS-OH, PMMA-OH, PLA-b-PS e PLA-b-PMMA antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem.	63
Figura 47. Fotografias das amostras de (a) PLA-Br(2); (b) PMMA-OH; (c) PS-OH; (d) PLA-b-PMMA e (e) PLA-b-PS antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem.	65
Figura 48. Microscopia ótica das amostras de (a) PLA-Br(2); (b) PMMA-OH; (c) PS-OH; (d) PLA-b-PMMA e (e) PLA-b-PS antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem, aumento de 4x.	66
Figura 49. Micrografias de MEV da superfície da amostra PLA-Br(2) antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem, aumento de 1000x.	67
Figura 50. Micrografia de MEV da superfície da amostra PLA-Br(2) após 30 dias de compostagem, (a) aumento de 1000x e (b) aumento de 10000x. As setas indicam o crescimento microbial.	68
Figura 51. Micrografias de MEV da superfície da amostra PS-OH antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem, aumento de 1000x.	69
Figura 52. Micrografias de MEV da superfície da amostra PMMA-OH antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem, aumento de 1000x.	69
Figura 53. Micrografias de MEV da superfície da amostra PLA-b-PS antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem, aumento de 1000x. As setas indicam o crescimento microbial.	70
Figura 54. Micrografias de MEV da superfície da amostra PLA-b-PMMA antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem, aumento de 1000x.	71
Figura 55. Sobreposição das curvas de GPC das amostras (a) PLA-Br(2); (b) PS-OH; (c) PMMA-OH; (d) PLA-b-PMMA e (e)PLA-b-PS antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem.	72
Figura 56. Termogramas de TGA das amostras (a) PLA-Br(2); (b) PS-OH; (c) PMMA-OH; (d) PLA-b-PS e (e) PLA-b-PMMA antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem.	75
Figura 57. Sobreposição das curvas do primeiro aquecimento dos termogramas de DSC de PLA-Br(2) antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem.	77

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Custos das opções de gestão de resíduos na Alemanha, Bélgica e Países baixos (UUS por tonelada).....	4
Tabela 2. Quantidades dos reagentes utilizadas nas reações de ROP.	31
Tabela 3. Composição dos reagentes utilizados nas reações de polimerização de MMA ou ST.33	
Tabela 4. Composições dos reagentes utilizados nas reações de copolimerização de PLA-b-PMMA e PLA-b-PS.	33
Tabela 5. Massa molar média determinada por GPC (M_n _GPC), polidispersidade (PDI), massa molar média de PLA calculada por RMN 1 H (M_n PLA_ RMN), massa molar teórica de PLA (M_n PLA_ teórica) e rendimento de PLA-Br (1) e PLA-Br (2).....	41
Tabela 6. Massa molar média calculada por GPC (M_n _GPC), polidispersidade (PDI), massa molar teórica (M_n _teórica) e rendimento dos polímeros PLA-Br(1) e PLA-b-PMMA.....	46
Tabela 7. Massa molar média calculada por GPC (M_n _GPC), polidispersidade (PDI), massa molar teórica (M_n _teórica) e rendimento do copolímero PLA-b-PS.	49
Tabela 8. Massa molar média calculada por GPC (M_n _GPC), polidispersidade (PDI), massa molar teórica (M_n _teórica), conversão e rendimento de PMMA-OH e PS-OH.	53
Tabela 9. Temperaturas de degradação máxima obtidas por TGA.	56
Tabela 10. Composição molar e mássica dos copolímeros calculada por RMN 1 H e por TGA.	57
Tabela 11. Resultados obtidos por DSC.....	59
Tabela 12. Resultados de resistência à flexão de PLA-Br(2), PMMA-OH, PS-OH, PLA-b-PMMA e PLA-b-PS.	60
Tabela 13. Características do composto orgânico (solo).....	62
Tabela 14. Massa molar média calculada por GPC (M_n _GPC) e polidispersidade (PDI) das amostras PLA-Br(2), PS-OH, PMMA-OH, PLA-b-PS e PLA-b-PMMA antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS

- PLA** - poli (ácido láctico)
PLA-Br - poli(ácido láctico) funcionalizado
AL - L-ácido láctico
LA - lactídeo
PS - poliestireno
PS-OH - poliestireno funcionalizado
St - estireno
PLA-b-PS - poli (ácido láctico)-b-poliestireno
PMMA - poli(metacrilato de metila)
PMMA-OH - poli(metacrilato de metila) funcionalizado
MMA - metacrilato de metila
PLA-b-PMMA - poli(ácido láctico)-b-poli(metacrilato de metila)
Sn(Oct)₂ - 2-etil-hexanoato de estanho (II)
ROP - polimerização por abertura de anel (ring opening polymerization)
ATRP – polimerização radicalar por transferência de átomo (atom transfer radical polymerization)
PMDETA - N, N, N', N', N''-pentametildietilenotriamina
RMN ¹H - ressonância nuclear magnética de hidrogênio
GPC - cromatografia de permeação em gel
DSC - calorimetria exploratória diferencial
TGA - análise termogravimétrica
IV - espectroscopia vibracional na região do infra-vermelho
MEV - microscopia eletrônica de varredura
MO - microscopia ótica
PDI - polidispersidade
T_g - temperatura de transição vítrea
T_m - temperatura de fusão cristalina
T_c - temperatura de cristalização
M_{n_GPC} - massa molar média determinada por GPC
M_{nPLA_RMN ¹H} - massa molar média de PLA determinada por RMN ¹H

RESUMO

Neste estudo, foi realizada a síntese dos copolímeros em bloco de poliestireno (PS) e poli(metacrilato de metila) (PMMA) com poli(ácido láctico) (PLA). Primeiramente, foi realizada a síntese do PLA-Br pela abertura de anel do D,L-lactídeo, empregando o iniciador bifuncional, 2,2,2-tribromoetanol. Por apresentar terminação halogenada, o PLA-Br foi utilizado como macroiniciador da polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) dos monômeros estireno (St) e metacrilato de metila (MMA), utilizando CuBr/PMDETA como complexo catalítico. Homopolímeros de PS e PMMA foram sintetizados por ATRP nas mesmas condições que os copolímeros PLA-b-PS e PLA-b-PMMA, respectivamente, para serem utilizados como comparativos em análises térmicas, mecânicas e de biodegradação. Os produtos foram caracterizados quanto à sua estrutura, composição, propriedades térmicas e mecânicas, por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H), cromatografia de permeação em gel (GPC), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e resistência mecânica à flexão. A biodegradabilidade dos materiais foi verificada por massa residual, microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), GPC, TGA, DSC e infravermelho (IV).

A síntese dos copolímeros em bloco via ATRP utilizando PLA-Br como iniciador foi possível, obtendo materiais mais rígidos e com maior estabilidade térmica quando comparados com seu macroniciador. A biodegradação dos copolímeros não foi observada no período de 120 dias.

ABSTRACT

In this study the synthesis of block copolymers of polystyrene (PS) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) and poly(lactic acid) (PLA) was performed. Firstly, PLA-Br was synthesized by ring opening of D, L-lactide using a bifunctional initiator, 2,2,2-tribromoethanol. By presenting halogenated termination, the PLA-Br was used as macroinitiator for atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene (St) and methyl methacrylate (MMA) using CuBr / PMDETA as catalytic complex. PS and PMMA homopolymers were synthesized by ATRP under the same conditions as PS-b-PLA and PLA-b-PMMA copolymers, respectively, for use as a comparison in thermal, mechanical and degradation analyses. The products were characterized by their structure, composition, mechanical and thermal properties by nuclear magnetic resonance (NMR), gel permeation chromatography (GPC), thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and flexural strength. The biodegradability of the materials was verified by residual mass, optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), GPC, TGA, DSC and infrared (IR).

The synthesis of the block copolymers via ATRP using PLA-Br as initiator was possible, obtaining tougher materials with improved thermal stability compared to the macroniciator. The biodegradation of copolymers was not observed in 120 days.

1. INTRODUÇÃO

Uma grande variedade de polímeros sintéticos à base de petróleo é produzida em todo mundo, anualmente cerca de 140 milhões de toneladas, introduzindo grande quantidade de resíduos destes polímeros no ecossistema¹, na sua maioria resistentes à biodegradação. No entanto, o problema do descarte elevou a demanda por polímeros biodegradáveis como meio de reduzir o impacto ambiental². Plásticos formados a partir de fontes renováveis podem formar a base para um conjunto de produtos sustentáveis capazes de competir no mercado com os produtos de origem petroquímica³.

Vários tipos de poliésteres alifáticos biodegradáveis são atualmente fabricados, o poli(ácido láctico) (PLA), obtido a partir de fontes renováveis como milho e beterraba é um importante exemplo, pois além de ser biodegradável também apresenta características como biocompostabilidade e biocompatibilidade. O PLA pode ser sintetizado por polimerização em etapas do ácido láctico, ou por polimerização por abertura de anel (*Ring Opening Polymerization* - ROP) do lactídeo, onde o catalisador mais utilizado é o $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ⁴.

O PLA vem sendo amplamente estudado para aplicações em áreas médicas e no campo de embalagens. Porém, devido à sua fragilidade mecânica, a sua utilização é prejudicada. Neste sentido estratégias têm sido exploradas para ampliar suas aplicações, como a preparação de copolímeros em bloco⁵. São encontradas na literatura copolímeros de PLA com diversos polímeros, como policaprolactona (PCL), poli(metacrilato de metila) (PMMA), poliestireno (PS) e poli(metacrilato de 2-hidroxietila) (PHEMA).

Para síntese de alguns copolímeros foi utilizada a polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP), pois através desta técnica é possível sintetizar polímeros com composições, arquiteturas e funcionalidades definidas⁶. Além disso, a utilização de um iniciador funcionalizado é uma das formas mais simples de obter polímeros com terminações funcionalizadas. O 2,2,2-tribromoetanol tem atraído interesse, pois além de ser um iniciador bifuncional ele pode ser obtido comercialmente⁷.

Muitos trabalhos reportam estudos envolvendo o PLA, no entanto para o estudo da síntese de copolímeros de ácido lático com monômeros de origem petroquímica e sua degradação, ainda são necessárias mais informações.

Neste trabalho foi proposta a síntese de copolímeros em bloco PLA-b-PS e PLA-b-PMMA por duas etapas distintas: primeiro foi avaliada a ROP do D,L-lactídeo e, posteriormente, foi testada a ATRP dos monômeros estireno (St) ou metacrilato de metila (MMA), utilizando 2,2,2-tribromoetanol como iniciador. Este estudo apresenta como diferencial a rota sintética do copolímero PLA-b-PMMA e também a investigação da biodegradação desses materiais, visto que até então este estudo não foi reportado na literatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS E O IMPACTO AMBIENTAL

Os polímeros sintéticos petroquímicos são considerados atualmente indispensáveis para a humanidade por apresentarem diversas aplicações nas mais variadas áreas, tais como, embalagens, agricultura, alimentos, produtos de consumo, dispositivos médicos, construção civil, entre outros⁸. Apresentam baixo custo, alta taxa de produção e boas propriedades mecânicas⁹. Porém estes polímeros, por serem inertes à degradação, proporcionam um impacto ambiental quando descartados de forma inadequada, ou seja, quando se tornam resíduos sólidos. Apesar de suas inúmeras vantagens, esses materiais poliméricos apresentam inconvenientes, tais como, o uso de recursos não renováveis para sua produção e o destino final dado aos artefatos produzidos a partir destes polímeros¹⁰. Portanto é urgente o desenvolvimento de materiais poliméricos de fontes renováveis como substitutos para materiais de origem fóssil¹¹.

Para a gestão dos resíduos poliméricos destacam-se as seguintes alternativas: reciclagem mecânica, reciclagem orgânica e a recuperação de energia por incineração ou pirólise, cada uma apresentando vantagens e desvantagens, como economia, processamento e aspectos tecnológicos¹². Os plásticos tradicionais são, com mais frequência recuperados por meio de reciclagem mecânica ou por incineração. Os polímeros produzidos a partir de fontes naturais têm como opção adicional a reciclagem orgânica, que ocorre por meio de compostagem ou digestão anaeróbia, este sendo um ponto positivo, pois apresenta mais opções de recuperação¹³. Em 2010 o Brasil implantou a Política Nacional de Resíduos Sólidos, lei n.12305, onde a destinação final ambientalmente adequada dos resíduos sólidos inclui a reutilização, reciclagem, compostagem, recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações como a disposição final, evitando danos ou riscos à saúde pública e a segurança¹⁴. Nos últimos anos foi observada grande preocupação com a diminuição da disponibilidade de aterros sanitários. Uma pesquisa realizada em 1998 em três países europeus ilustra alguns preços típicos para destino dos resíduos em compostagem, incineração e aterros, apresentados na Tabela 1. A diferença de custo entre estes países pode ser parcialmente

explicada em função de razões, tais como nível diferente de tecnologia aplicada, regulamentos ambientais, escala de instalação, entre outros¹⁵.

Tabela 1. Custos das opções de gestão de resíduos na Alemanha, Bélgica e Países baixos (UU\$ por tonelada).

Opções	Alemanha	Bélgica	Países Baixos
Compostagem	151	80	60
Incineração	486	110	135
Aterro Sanitário	402	75	105

Em contraste, os polímeros biodegradáveis dispostos em ambientes bioativos degradam-se por ação enzimática de microrganismos, tais como bactérias, fungos e algas. As cadeias do polímero também podem ser rompidas, diminuindo a massa molar, por meio de processos não enzimáticos, como hidrólise química. A biodegradação converte-os em CO₂, CH₄, água, biomassa, húmus e energia¹⁶.

Os polímeros sintéticos são geralmente resistentes ao ataque microbiano, devido a fatores como, dureza, baixa absorção de água, estrutura química, massa molar e índice de cristalinidade. Portanto, depois de dispostos inadequadamente o polímero permanece sem degradar durante anos¹³. Produzidos para utilização de longo prazo, esses materiais são inadequados para aplicações em curtos períodos, além disso, muitas vezes os materiais poliméricos são contaminados por alimentos e outras substâncias biológicas, tornando a reciclagem impraticável¹⁶.

Naturalmente, a necessidade de materiais poliméricos que satisfaçam as condições de biodegradabilidade, biocompatibilidade e degradação de baixa toxicidade, cujos produtos de degradação sejam pouco agressivos ao meio ambiente, tem despertado o interesse acadêmico e tem sido tema de muitos estudos. A degradabilidade não é apenas uma preocupação do ponto de vista ambiental, inúmeras são as aplicações médicas de polímeros, portanto, polímeros biodegradáveis e produzidos a partir de fontes naturais têm atraído muito interesse, por causa de suas propriedades desejáveis⁸. Neste contexto surgem novos materiais, os polímeros biodegradáveis provenientes de recursos renováveis estão se tornando cada vez mais disponíveis no mercado¹⁷.

2.2 POLÍMEROS AMBIENTALMENTE DEGRADÁVEIS

Os polímeros ambientalmente degradáveis têm oferecido aos cientistas uma possível solução para os problemas de eliminação de resíduos relacionados aos polímeros tradicionais, derivados de petróleo. Introduzidos pela primeira vez na década de 1980, os biodegradáveis usados em filmes, artigos moldados, entre outros, constituem um mercado ainda incipiente¹⁸. As principais barreiras para seu desenvolvimento são o alto custo de produção, o difícil processamento, alguns não apresentam boas propriedades mecânicas, a falta de políticas de incentivos, a falta de mercado para esses materiais, a sensibilização e a aceitação do consumidor¹⁹.

Segundo a *American Standard for Testing and Methods* (ASTM), norma D-833, polímeros biodegradáveis são materiais cuja degradação resulta da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO₂, CH₄, componentes celulares e outros produtos²⁰. Também é necessário considerar reações de degradação abióticas como fotodegradação, oxidação e hidrólise que podem também alterar o polímero antes, durante ou ao em vez da biodegradação, por causa de fatores ambientais²¹.

Os polímeros ambientalmente degradáveis podem ser sintetizados a partir de monômeros petroquímicos ou de recursos naturais. A matéria-prima para esses polímeros é principalmente obtida de três formas: biossíntese, como a fermentação de microrganismos; quimiossíntese, como síntese química seguido de processos de polimerização; e utilização direta de materiais naturais, com ou sem modificação química, como as fibras¹⁹.

Polímeros biodegradáveis naturais são formados durante o ciclo de crescimento dos organismos vivos. Sua síntese envolve, geralmente, reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados, que são formados dentro das células por processos metabólicos complexos²².

Um bom exemplo de polímeros naturais são os polissacarídeos, como celulose, quitina e amido, os quais apresentam propriedades como cristalinidade e boa solubilidade. Devido à presença de grupos hidroxilas esses polímeros podem ser modificados principalmente para a formação de ésteres e éteres²³.

Os poliésteres são uma importante classe de polímeros biodegradáveis, e são classificados de acordo com a unidade repetitiva, conforme apresentado na Figura 1¹⁸. Entre a família dos poliésteres alifáticos, o PLA é o mais promissor para a produção de

plásticos convencionais com potencial para substituir polímeros, tais como poli(etileno tereftalato) (PET) e poliestireno. O poli (3-hidroxi butirato) (PHB) também é um importante poliéster alifático, é um polímero produzido por microrganismos, altamente cristalino e com ponto de fusão elevado²⁴. A PCL é um polímero parcialmente cristalino, duro e semirrígido e com baixo valor de temperatura de transição vítrea (T_g), é preparado a partir da polimerização por abertura de anel da lactona, a maioria de suas aplicações são relacionadas a sua biodegradabilidade¹⁸.

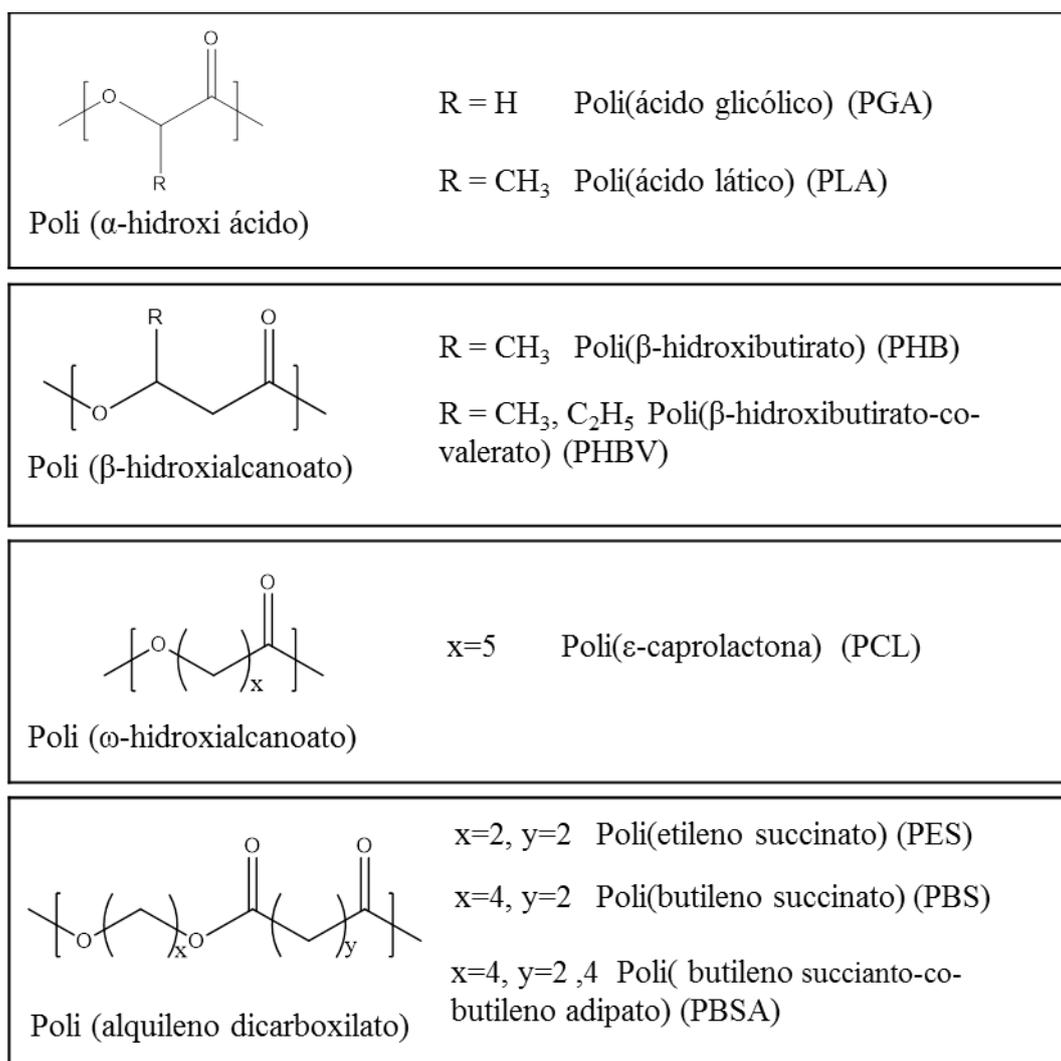


Figura 1. Estruturas das unidades dos principais poliésteres alifáticos biodegradáveis¹⁸.

A degradação dos polímeros ambientalmente degradáveis ocorre por meio de vários mecanismos com deterioração final exclusivamente biológica, conhecido por mineralização. Este processo deve ser completo e sem acúmulo de resíduos de risco ou com desconhecido destino ambiental.

O processo de degradação é dividido em duas etapas: a desintegração e a mineralização. A desintegração está relacionada com a deterioração das propriedades físicas. E a mineralização ocorre quando os microrganismos digerem os produtos de degradação sob condições aeróbias ou anaeróbias, transformando-os em produtos inertes, como CO₂, água e biomassa celular, no caso de condições aeróbias, e CH₄, CO₂ e biomassa celular, em condições anaeróbias. Conforme mostrado na Figura 2¹⁹.

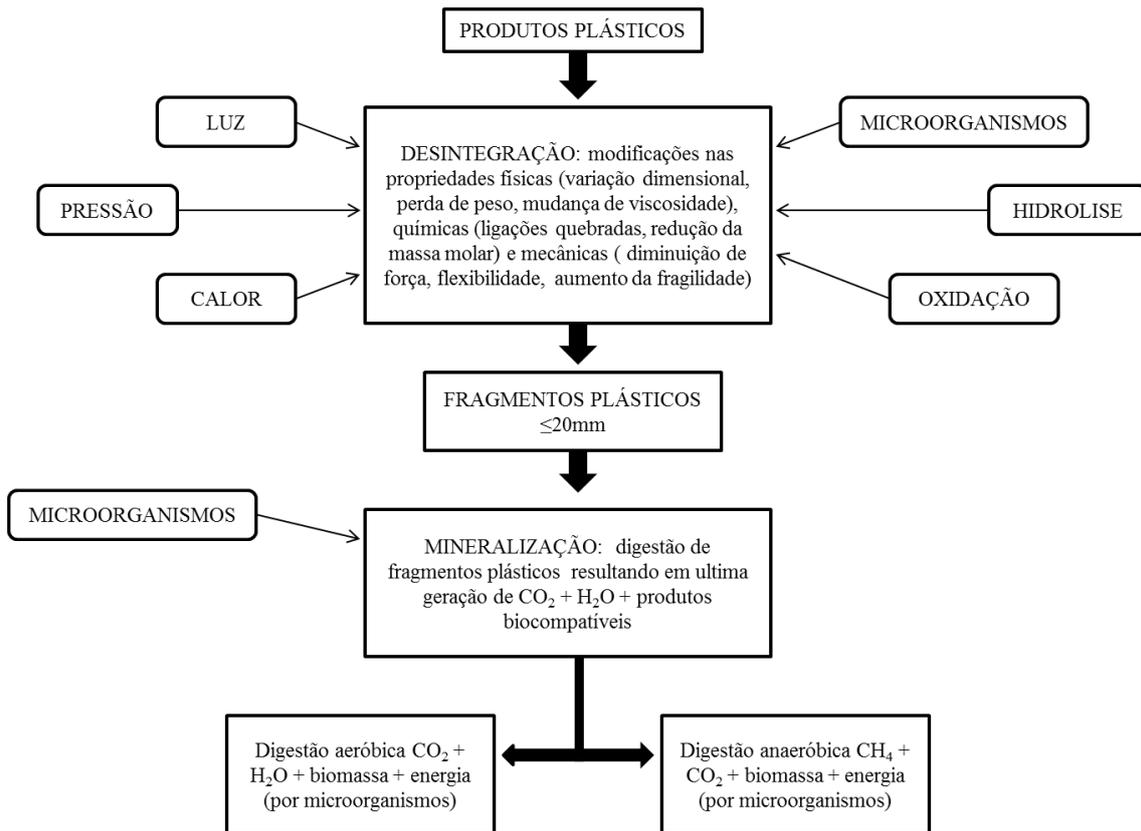


Figura 2. Representação esquemática do processo de degradação de polímero conforme Krzan e colaboradores¹⁹.

Existem diversos mecanismos de degradação de polímeros, são eles:

- Fotodegradação: geralmente induzida pela adição de aditivos foto-sensíveis. Esses aditivos formam radicais livres, a partir da exposição à radiação ultravioleta, que quebram a cadeia polimérica;
- Degradação mecânica: diminui o tamanho de massa molecular devido à ruptura pelas forças de cisalhamento;

- Degradação térmica: o calor fornece energia para quebrar as ligações da cadeia polimérica principal;
- Degradação oxidativa: envolve reação do oxigênio com o polímero;
- Degradação hidrolítica: exclusivamente para compostos com grupos hidrolisáveis como, éster, éter, amida ou anidrido, eles absorvem umidade que gera a clivagem hidrolítica da cadeia do polímero;
- Biodegradação: a biodegradação não depende apenas do material, pois este conceito está relacionado com as condições em que o teste para avaliação é realizado, como microrganismos disponíveis e parâmetros ambientais como, temperatura, umidade, pH, relação carbono/nitrogênio e quantidade de oxigênio disponível¹⁹.

Os mecanismos de degradação dos polímeros podem ocorrer por diversos tipos de reações químicas, são elas: cisão (ou ruptura) de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e depolimerização²⁵.

Quando os polímeros biodegradáveis entraram no mercado, houve muitas confusões quando se referiam aos termos degradável e biodegradável. Portanto, a fim de evitar equívocos, vários padrões na área de materiais plásticos biodegradáveis foram desenvolvidos por organizações nacionais de normalização, incluindo ASTM, Comitê Europeu de Normalização (CEN), Instituto Alemão para normatização (DIN), Padrão Industrial Japonês (JIS) e a Organização Internacional para Padronização (ISO). Atualmente, o principal esforço nesta área é cobrir todo espectro de casos, levando em conta a natureza variada desses polímeros e diferentes aplicações³.

De acordo com a ASTM D-883 e ISO-472, plástico biodegradável é definido como um plástico que sofre mudança em sua estrutura química pela ação de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas. E plásticos degradáveis segundo a ISO-472 são materiais que sofrem mudança significativa na estrutura sob condições ambientais específicas e resulta na perda de alguma propriedade²⁶.

A Figura 3 mostra a diferença da degradação para a biodegradação. A degradação dos polímeros para na fragmentação, que como citado anteriormente ocorre pela ação do calor, umidade, luz ou enzimas, já a biodegradação é quando esses fragmentos formados pela degradação são consumidos por microrganismos³.

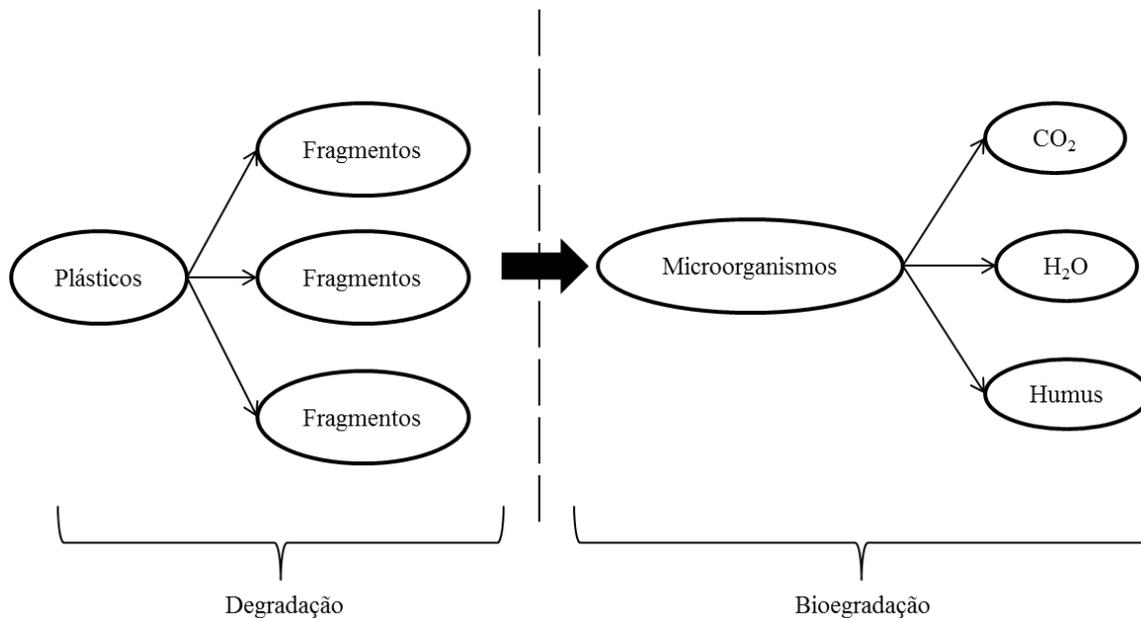


Figura 3. Processos de degradação versus biodegradação, conforme Mohee e colaboradores³.

A primeira prática de teste padrão para a biodegradabilidade e compostagem de produtos plásticos foi emitida pela ASTM em 1999, embora anteriormente ensaios de biodegradação de compostos orgânicos em meio aquoso já haviam sido emitidos pelo ISO¹⁹.

2.3 POLI(ÁCIDO LÁTICO)

O poli(ácido lático) (PLA) pertence a família dos poliésteres alifáticos. Este polímero é derivado do ácido lático (ácido 2-hidróxiopropanóico), e é considerado biodegradável, biocompostável e biocompatível^{4,27,28}.

Por apresentar biocompatibilidade e capacidade de ser absorvido e degradado in vivo, o PLA têm sido amplamente aplicado na área biomédica, em suturas, implantes dentários e enxertos ósseos, e na engenharia de tecidos como um apoio de células e tecidos de crescimento. No entanto, este polímero não é o ideal para diversas aplicações, pois apresenta alta cristalinidade, fragilidade, instabilidade térmica, além de ser hidrofóbico²⁹.

O PLA é atualmente fabricado em grande escala nos Estados Unidos, Japão e alguns países da Europa²⁹. A produção de PLA começa com biossíntese do ácido lático (AL) através da extração de açúcar, oriundo de plantas como beterraba ou do amido de

milho. Neste caso, é necessária a conversão de amido em açúcares através de hidrólise enzimática. Estes açúcares serão quebrados por microrganismos, formando o ácido láctico, conforme a o esquema da Figura 4³⁰.

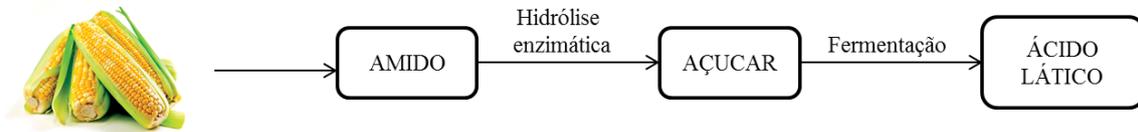


Figura 4. Esquema da produção do ácido láctico a partir do milho.

O AL apresenta um átomo de carbono assimétrico e, conseqüentemente, dois estereoisômeros opticamente ativos, D e L. Estes isômeros são produzidos em sistemas bacterianos, sistemas como os de mamíferos produzem apenas o isômero L, por ser facilmente assimilado.

O lactídeo (LA) é formado pela condensação de duas moléculas de ácido láctico, é portanto um dímero cíclico do ácido láctico, existindo três estereoisômeros: L-lactídeo, D-lactídeo e o meso-lactídeo²⁷.

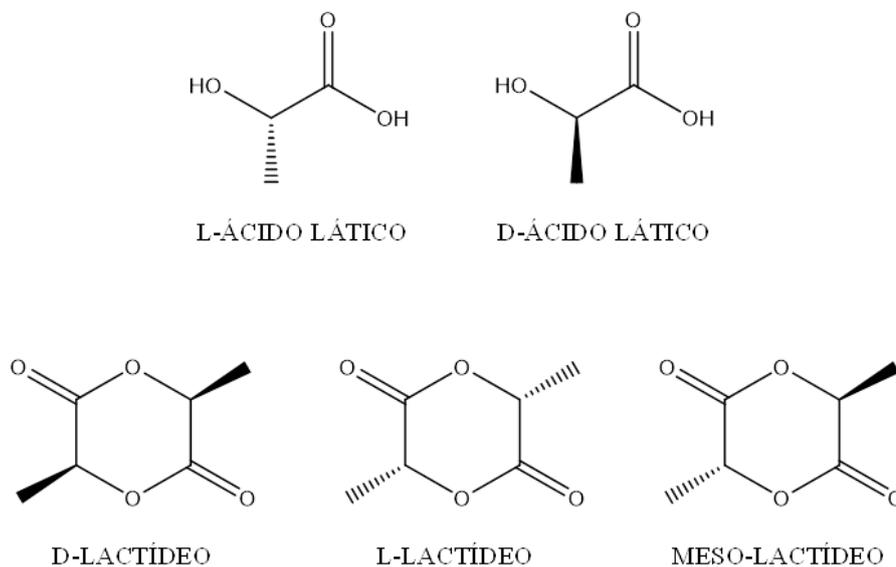


Figura 5. Estrutura dos estereoisômeros do ácido láctico e do lactídeo.

O PLA pode ser produzido de duas formas diferentes (Figura 6), uma é através da polimerização por condensação, onde será utilizado como monômero o ácido láctico. Este processo realiza-se sob pressão reduzida e alta temperatura, onde a polimerização

acontece através da eliminação de água²⁷, porém o produto apresenta baixas massas moleculares, devido ao equilíbrio entre a reação de polimerização e a reação de despolimerização ser logo alcançado. A outra forma de produção do PLA é através da polimerização por abertura de anel, onde é utilizado o lactídeo. Um polímero formado a partir do monômero puro L ou D, será semicristalino, enquanto que a mistura dos monômeros L e D, ou o meso-lactídeo, resultarão em polímero amorfo³¹.

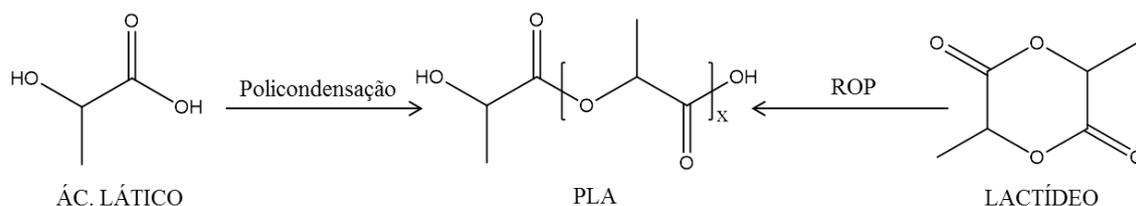


Figura 6. Rotas de polimerização do PLA.

O PLA semicristalino é um polímero relativamente rígido à temperatura ambiente, mas sua T_g é baixa, aproximadamente 55-65°C. Já o polímero amorfo, obtido a partir do meso-lactídeo apresenta T_g de 34°C³⁰. Estes polímeros podem ser processados como todos termoplásticos, por extrusão, moldagem por injeção ou moldagem por sopro. Os produtos podem ser reciclados após sua utilização e reintroduzido no processo de produção do PLA. A última processabilidade deste polímero seria a compostagem, na qual é degradado em CO₂ e água³¹.

O ciclo de vida do PLA pode ser representado conforme a Figura 7. O amido é convertido em ácido láctico por fermentação. O ácido láctico pode ser desidratado para a formação de lactídeo, que é polimerizado, levando à formação de PLA, e assim aos produtos finais desejados, que quando descartados em local adequado, sofrem biodegradação.

No entanto, as propriedades físicas do PLA, como sua fragilidade, tornam este material impróprio para algumas aplicações, por isso um grande esforço da pesquisa está concentrada em diferentes modificações do PLA³². Essas modificações podem ser realizadas através de copolimerizações, tratamentos de superfície, estereocomplexação ou blendas, porém além de alterar as propriedades do PLA, essas reações podem interferir na degradação do polímero e na adequação da aplicação final³³.

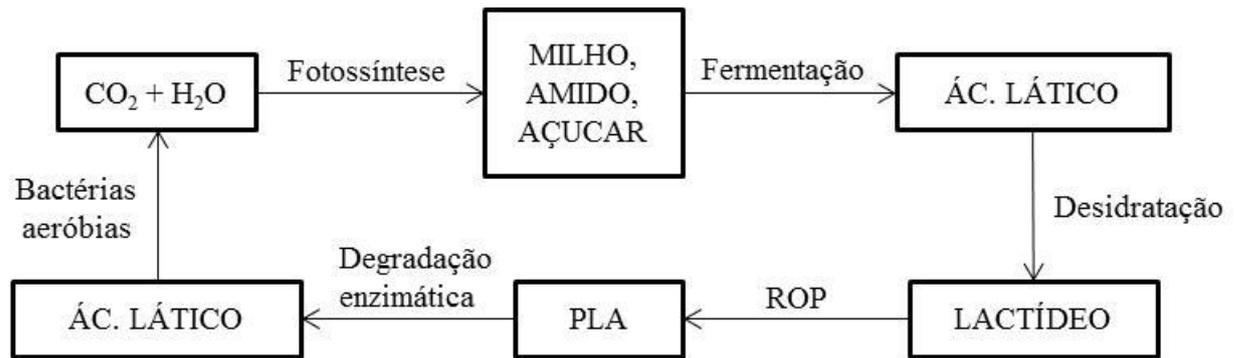


Figura 7. Ciclo de vida do PLA³⁴.

O processo de degradação dos poliésteres passa por uma série etapas: (1) absorção de água pelo polímero; (2) hidrólise do polímero, resultando na diminuição da massa molecular e perda das propriedades mecânicas; (3) continuação da hidrólise resultando em opacidade; (4) perda da integridade mecânica; (5) redução das massas moleculares até ser consumido pelos microorganismos e convertido em dióxido de carbono⁵.

Diversos fatores influenciam na degradação do PLA, massa molecular, cristalinidade, pureza, temperatura, pH, presença de água, permeabilidade e aditivos que atuam como catalisadores, como enzimas, bactérias ou cargas inorgânicas¹.

A susceptibilidade à umidade é a principal via de degradação do PLA, conforme mostrado na Figura 8. A água absorvida provoca a clivagem nas ligações éster, reduzindo a massa molecular do polímero. A taxa de degradação depende da temperatura e da umidade. Nesta fase de degradação não há microorganismos envolvidos, à medida que a massa molecular vai diminuindo, os microorganismos presentes no solo começam a digerir os oligômeros produzindo CO₂ e água. Em um ambiente com alta umidade e temperatura o PLA irá se degradar rapidamente, mas quando expostos a temperatura e umidade mais baixas o PLA apresenta estabilidade aceitável para armazenamento de produtos³⁵.

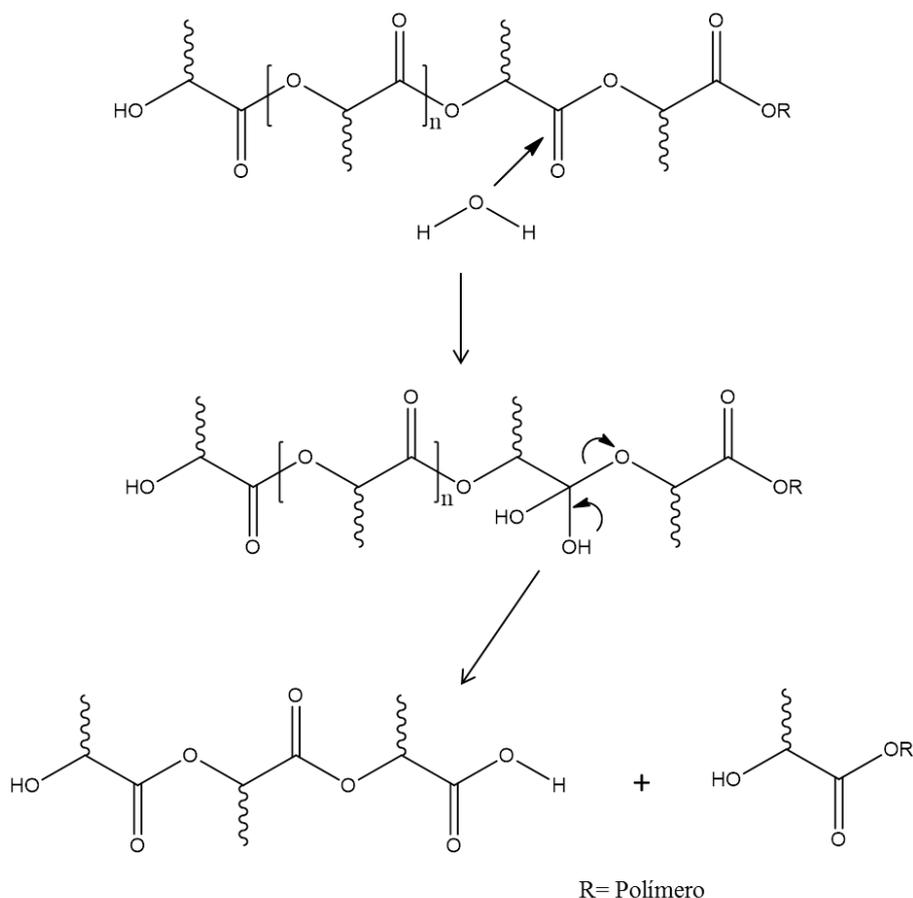


Figura 8. Hidrólise do PLA³⁵.

2.4 POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DO LACTÍDEO

A primeira polimerização por abertura de anel do lactídeo foi demonstrada por Carothers em 1932³⁶. Porém altas massas moleculares só foram obtidas a partir 1954, após o desenvolvimento da técnica de purificação realizada pela DuPont³⁷.

O PLA pode ser polimerizado por ROP utilizando duas vias, a polimerização por abertura de anel catiônica, onde apenas o ácido trifluorometanossulfônico e trifluorometanossulfonato de metila são usadas como iniciadores catiônicos, e a polimerização por abertura de anel aniônica, onde ocorre um ataque nucleofílico de um ânion à carbonila e, conseqüentemente, a clivagem da ligação acil-oxigênio⁴.

O interesse em materiais biodegradáveis tem aumentado a investigação de novos catalisadores e mecanismos à ROP de lactídeos e lactonas³⁸. Vários compostos organometálicos, alcóxidos, carboxilatos, óxidos e enzimas têm sido utilizados com sucesso como catalisadores para a síntese de poliésteres alifáticos. No entanto, o 2-etilhexanoato de estanho (II) (Sn(Oct)₂) é o catalisador mais amplamente utilizado para

a produção de poliésteres biodegradáveis, porque é comercialmente disponível, fácil de manusear, solúvel em solventes orgânicos comuns e monômeros ésteres cíclicos e sua utilização como aditivo em materiais em contato com alimentos é permitida em muitos países³⁹. Além disso, produz polímeros estereorregulares, de alta massa molecular e com rendimentos elevados⁴⁰.

O mecanismo da reação ROP utilizando o $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ não é totalmente conhecido. Um mecanismo de polimerização catiônica com $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ foi apresentado pela primeira vez por Nijenhuis e colaboradores⁴¹, mas não houve evidência experimental detalhada. Por outro lado, foi observado que as polimerizações aniônicas e catiônicas de L-lactídeo apresentavam forte racemização acima de 50°C que se mantinham mesmo em reações acima de 180°C . Este fato indica que o mecanismo da reação ocorre por coordenação-inserção³⁸.

Uma proposta de mecanismo ROP para a produção de PLA foi apresentada por Dorff e colaboradores (Figura 9)⁴². O catalisador se coordena ao iniciador e posteriormente à carbonila do lactídeo, deixando o carbono da carbonila mais suscetível ao ataque nucleofílico do oxigênio que pertence ao iniciador, levando à quebra da ligação C-O e abertura do anel do monômero. O composto formado poderá iniciar outra abertura de anel, da mesma forma que anteriormente, por possuir em suas extremidades o catalisador e o iniciador. A reação termina quando um agente doador de próton é inserido na reação.

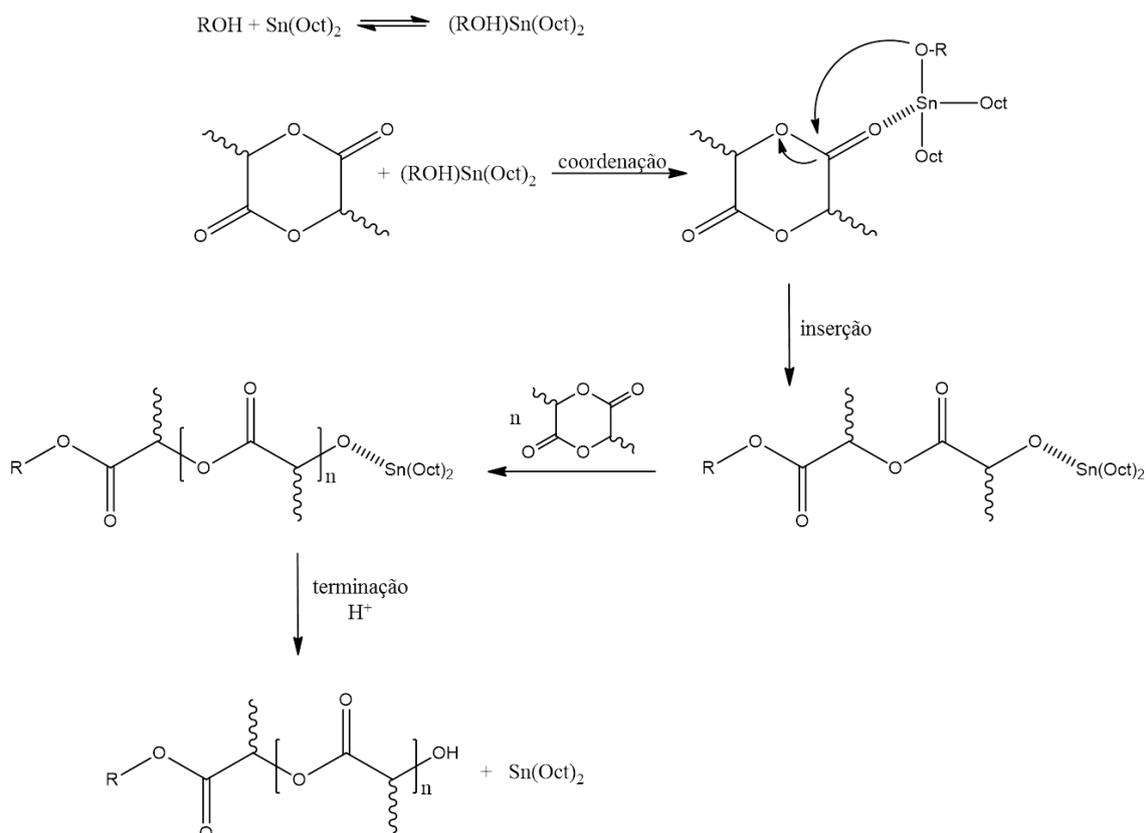


Figura 9. Proposta do mecanismo ROP para produção de PLA demonstrada por Dorff e colaboradores⁴².

Estudos mostram que este catalisador, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, apresenta algumas desvantagens como a necessidade de elevadas temperaturas de reação, ocasionando reações laterais, como degradação e transesterificação⁴³. Além disso, ocorre a formação de ácido octanóico durante o tempo de armazenamento, o qual poderá reagir com o iniciador (álcool) formando o éster correspondente e água⁴⁴.

Geralmente as massas moleculares e a polidispersidade de poliésteres alifáticos são monitorados por meio de ambientes controlados e secos e pela quantidade de hidroxila, iniciador da ROP e catalisador utilizados⁴⁵.

2.5 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO

A polimerização radicalar convencional é empregada para produzir anualmente milhões de toneladas de polímeros com diferentes composições, contudo esta apresenta

limitações como falta do controle de massa molar e polidispersidade (PDI)⁴⁶. A síntese de polímeros com composições bem definidas, arquiteturas e funcionalidades, há muito tempo têm sido de grande interesse na química de polímeros, para isto normalmente são empregadas técnicas de polimerizações vivas, onde as reações de transferência e terminação sejam ausentes⁴⁷.

Ao longo dos anos começaram a surgir trabalhos que mostravam mecanismos de polimerização radicalar controlada, onde a ocorrência de reações de transferência e terminação é minimizada, destacando-se: Polimerização Mediada por Nitróxido (NMP); Polimerização por Transferência de Cadeia por Adição-Fragmentação Reversível (RAFT) e Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP)⁴⁸.

A reação apresenta um comportamento “vivo” e controlado quando:

- a) existe um aumento linear de massas moleculares à medida que a conversão de monômeros em polímeros aumenta. Ao mesmo tempo a polidispersidade diminui com a conversão (Figura 10a).
- b) A dependência da conversão com tempo em coordenadas lineares e semi-logarítmicas, indica que as concentrações dos radicais ativos se mantiveram constante durante o processo de polimerização e a terminação pode ser desconsiderada (Figura 10b)⁴⁹.

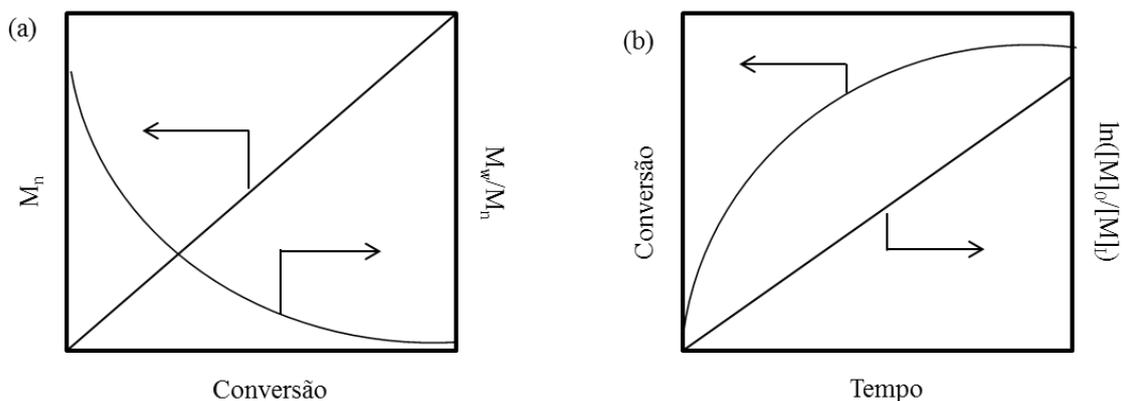


Figura 10. (a) Representação esquemática da evolução das massas molares e polidispersidades com a conversão para uma polimerização viva; (b) Representação esquemática da dependência da conversão pelo tempo em coordenadas lineares e semi-logarítmicas⁴⁹.

A ATRP começou a ser descrita na literatura em 1995 por Wang e Matyjaszewski⁵⁰, e está entre as técnicas de síntese mais versáteis para preparação de polímeros com arquitetura controlada e funcionalidade específica. A ATRP pode ser conduzida em uma variedade de solventes e é tolerante à maior parte dos grupos funcionais. As condições de polimerização e parâmetros de reação podem ser ajustados, proporcionando um controle da cinética⁵¹.

Em uma reação ATRP existe um equilíbrio químico reversível entre espécies dormentes e espécies ativas (Figura 11). Denomina-se espécie dormente a molécula que irá originar o radical ativo, o qual iniciará a polimerização. A espécie dormente não está em crescimento, é uma espécie que é ativada, através de algum processo para continuar a propagação. Cadeias em crescimento são chamadas espécies ativas, se o equilíbrio estiver deslocado no sentido de espécies dormentes, tem-se então uma baixa concentração de radicais livres⁴⁹, assim existe baixa probabilidade de ocorrerem reações de terminação, originando assim polímeros com valores de PDI inferiores a 1,2⁵².

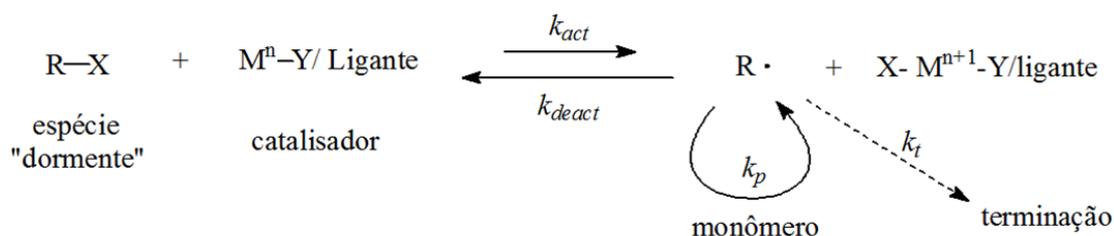


Figura 11. Esquema geral do mecanismo da reação ATRP.

No mecanismo da reação ocorre uma etapa de ativação, que é a cisão homolítica da ligação carbono-halogênio. Essa ativação é promovida por um sal de metal de transição, onde um íon metálico está coordenado a um ligante, normalmente uma amina polidentada. O metal, então, se coordena ao halogênio da espécie dormente, provocando a cisão homolítica e o composto orgânico passa a ser um radical livre, capaz de adicionar monômero (etapa de propagação). O metal sofre oxidação em uma unidade. O sal oxidado é chamado de espécie desativadora, pois pode interromper o crescimento da cadeia transformando-a outra vez em espécie dormente e reduzindo novamente o metal⁴⁹.

Um sistema ATRP consiste de um iniciador, um metal de transição complexado com um ligante e de monômero⁵³. O sistema catalítico é composto pelo metal de

transição e o ligante e é a chave da polimerização ATRP, pois determina a dinâmica de equilíbrio entre espécies dormentes e espécies ativas.

Para um metal de transição ser eficiente com catalisador é necessário: (a) o centro metálico deve ter dois estados de oxidação acessíveis separados por um elétron; (b) o metal deve ter afinidade com o halogênio; (c) a ligação do ligante com o metal deve ser relativamente forte⁴⁹. Uma variedade de metais foram empregadas em reações ATRP com sucesso, como: titânio⁵⁴, molibdênio⁵⁵, ferro⁵⁶, rutênio⁵⁷, ósmio⁵⁸, cobalto⁵⁹, cobre⁵⁰, entre outros. O metal mais utilizado é o cobre, pois além de apresentar menor custo tem grande versatilidade a monômeros e sistemas diferentes. Os ligantes utilizados no sistema catalítico em geral são compostos nitrogenados, a função do ligante é tornar solúvel o sal de metal de transição. Além disso, afetam o potencial redox do metal, aumentando ou diminuindo a ativação da espécie radicalar⁴⁹. O sistema catalítico mais utilizado é sal de cobre complexado com aminas polidentadas. Em geral, a atividade do complexo diminui à medida que a estrutura do ligante é alterada⁶⁰, segue a seguinte ordem de reatividade das aminas: tetradentado > tridentado > bidentado⁶¹. A amina tridentada N,N,N',N'',N''-pentametildietilenotriamina (PMDETA) tem sido bastante utilizada, pois além de ser comercialmente disponível, de baixo custo e incolor, apresenta um elevado potencial para a polimerização controlada de uma variedade de monômeros e se mostrou miscível em meios menos polares. O complexo catalítico Cu/PMDETA apresentou bons resultados de polimerização⁶².

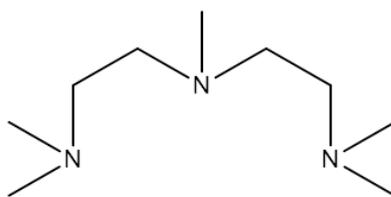


Figura 12. Estrutura do N,N,N',N'',N''-pentametildietilenotriamina (PMDETA).

Uma variedade de monômeros tem sido bem sucedida em polimerizações ATRP. Os monômeros mais utilizados são estireno, acrilatos e metacrilatos, que contém substituintes que podem estabilizar o radical, favorecendo a propagação.

Devido a uma série de fatores cada tipo de monômero requer um conjunto específico de condições. Cada monômero possui uma taxa de polimerização radicalar, de modo que a concentração de radicais e a taxa de desativação pode necessitar de ajustes para manter o controle da polimerização⁵³.

Matyjaszewski e colaboradores reportaram a síntese de polímeros de acrilato de metila (MA), metacrilato de metila (MMA) e estireno (St) utilizando como complexo catalítico CuBr/PMDETA. As polymerizações mostraram um aumento linear de massa molecular com a conversão de monômero e baixas polidispersões, indicando que as reações foram controladas, conforme mostrado nos gráficos da Figura 13⁶³.

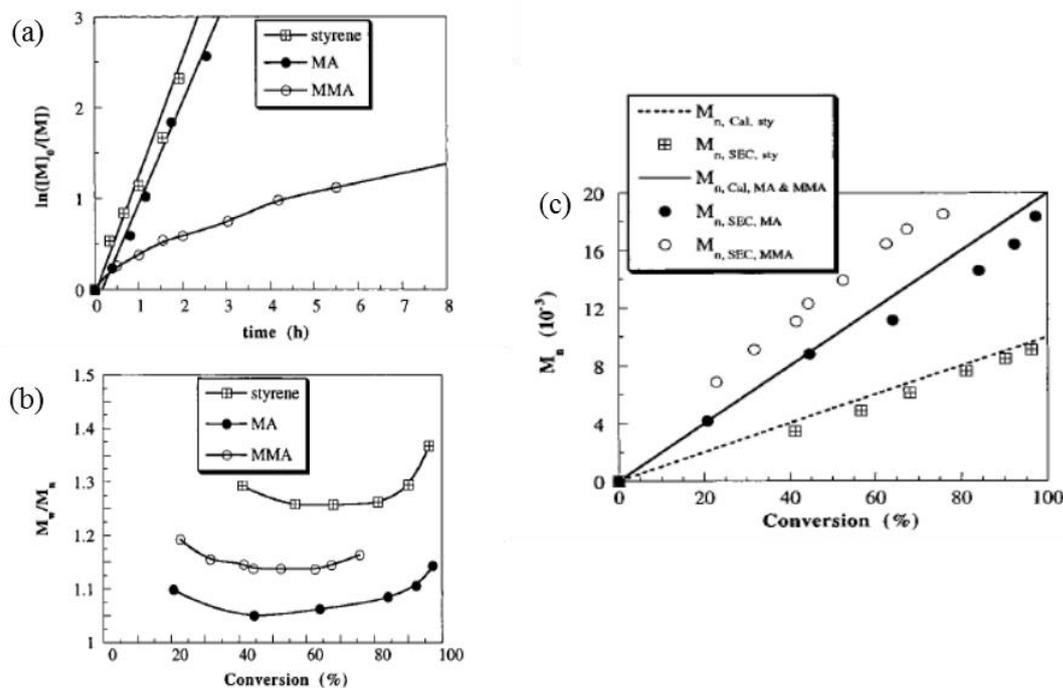


Figura 13. (a) Cinética de ATRP de St, MA e MMA utilizando PMDETA como ligante. Para St: 110°C. Para MMA: 90°C. Para MA: 90°C; (b) Dependência da distribuição de massa molecular com a conversão. (c) Dependência da massa molecular com a conversão⁶³.

O principal papel do iniciador é determinar o número de cadeias do polímero em crescimento. A massa molecular teórica e o grau de polymerização dependem da concentração inicial de iniciador. Na ATRP, os iniciadores são tipicamente haletos de alquila⁶⁴. A reatividade dos haletos de alquila é importante para selecionar uma espécie eficiente para a iniciação. Esta reatividade segue a ordem terciário>secundário>primário, devido à energia de dissociação necessária para a clivagem homolítica da reação. A estabilização do radical é reforçada pela presença de grupos doadores de elétrons⁶⁵. Os haletos que proporcionam melhor controle para reação são brometo e cloreto. No entanto, o iodeto também foi reportado para polymerização de acrilatos mediada por cobre⁶⁶ e para a polymerização de estireno

catalisada por rutênio e rênio⁶⁷, obtendo bons resultados. O flúor não é usado devido à ligação C-F ser muito forte para sofrer clivagem homolítica⁴⁹.

Uma das vantagens de uma polimerização controlada é a possibilidade de acoplar grupos funcionais nas extremidades das cadeias. O ácido carboxílico e a hidroxila são os grupos de maior interesse. A utilização de um iniciador bifuncional é uma das formas mais simples de funcionalizar cadeias. O 2,2,2-tribromoetanol tem atraído interesse, pois além de ser um iniciador bifuncional, pode ser obtido comercialmente⁷. Este iniciador bifuncional foi utilizado na síntese do copolímero em bloco PS-b-PLA por Dirany e colaboradores descrito na próxima seção⁶⁸.

2.6 COPOLIMEROS DE PLA

O PLA, como já foi visto anteriormente, é um dos biopolímeros mais promissores, por ser produzido a partir de recursos renováveis. Este polímero é amplamente utilizado nas indústrias biomédicas, embalagens e têxteis^{4,27,69}. No entanto, a utilização em aplicações onde a resistência mecânica é necessária, é prejudicada. Muitas estratégias têm sido exploradas para ampliar as possíveis aplicações do PLA, como manipulação de cristalinidade, plastificação, mistura com outros polímeros e preparação de copolímeros em bloco⁵.

Métodos de síntese permitem a obtenção de diferentes estruturas de polímeros multiblocos. Copolímeros são compostos por blocos quimicamente diferentes, são materiais nanoestruturados interessantes para diversas aplicações⁷⁰. A síntese destes compostos oferece um controle sobre a morfologia resultante, abrangendo escalas de comprimento de nanômetros a micrômetros, permitindo uma gama diversificada de aplicações práticas, como liberação controlada de fármacos, materiais microeletrônicos e plásticos avançados⁷¹.

Policarbonatos alifáticos constituem uma classe de polímeros biodegradáveis que tem atraído interesse devido à sua biocompatibilidade e ao produto de degradação ser menos ácido quando comparado com outros poliésteres convencionais. No entanto, sua taxa de degradação é mais lenta. Poliésteres alifáticos sintéticos que apresentam grupos funcionais são utilizados para modificar este polímero melhorando permeabilidade, biorreabsorção e propriedades mecânicas⁷². Yu e colaboradores descreveram a síntese de copolímeros de PLA e policarbonato diol (PCD) utilizando um

diisocianato com segmento flexível para a produção de poliuretanos termoplásticos, que foram empregados para dispositivos médicos devido à resistência mecânica e boa afinidade biológica. A reação é mostrada na Figura 11. Primeiro foi realizada a síntese do PCD-PLA via policondensação direta do L-ácido láctico, utilizando $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ como catalisador a 170°C durante 20 horas. . Depois foi realizada a extensão cadeia utilizado o hexametileno diisocianato (HDI)⁷³.

De forma semelhante, Cohn e colaboradores, realizaram a síntese do tribloco PLA-PCL-PLA utilizando HDI como agente de acoplamento. Primeiramente foi realizada a síntese do tribloco via abertura de anel do lactídeo e, posteriormente, a extensão de cadeia. Neste estudo foi observado que quanto menor a massa do PLA incorporado, menor a rigidez e maior a alongação do material⁷⁴.

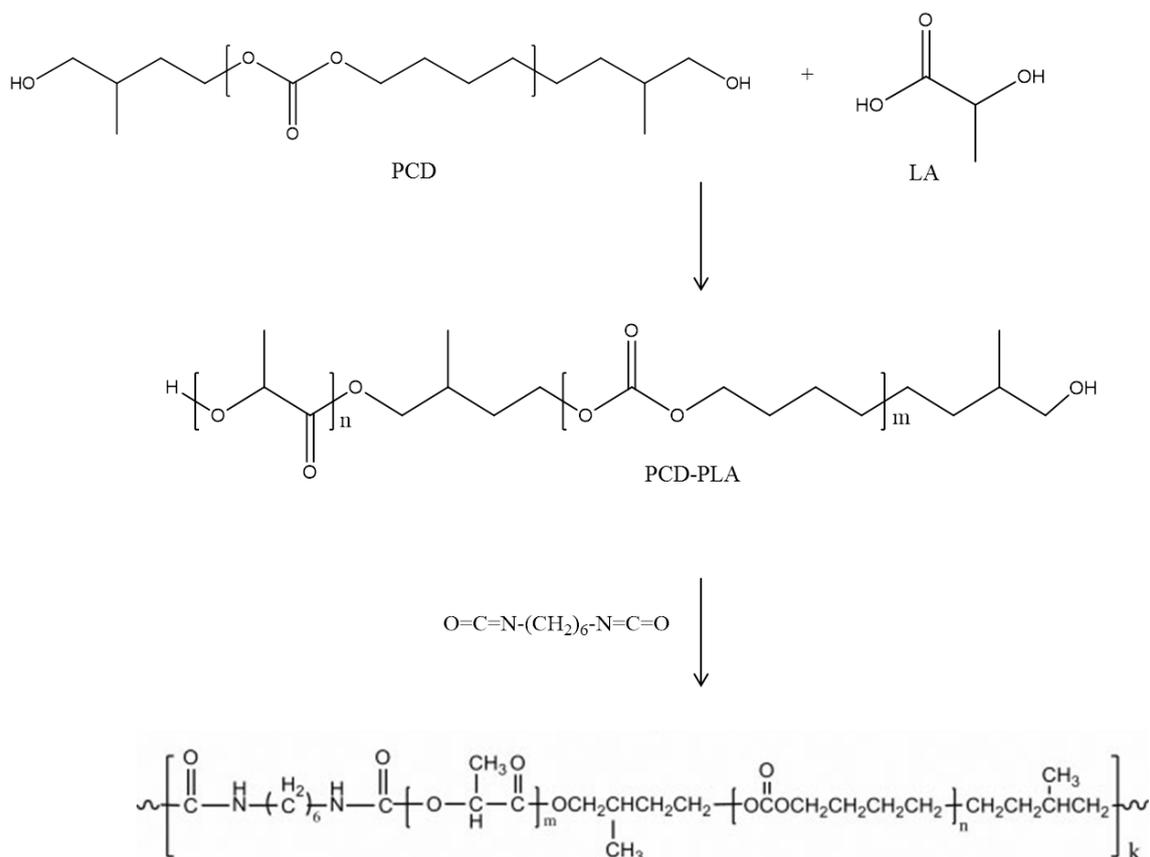


Figura 14. Rota sintética para obtenção do copolímero PCD-PLA realizada por Yu e colaboradores⁷³.

Copolímeros enxertados de PLA também foram sintetizados para uso na agricultura como pesticidas. Os pesticidas são amplamente utilizados e levam à contaminação do solo e de águas subterrâneas, porém se carregado através de partículas

anfifílicas ultrafinas, responsáveis por uma liberação controlada, a quantidade de pesticida utilizado pode ser reduzida⁷⁵.

Shinoda e colaboradores sintetizaram um copolímero enxertado, com cadeia principal de PLA e cadeias laterais de PMMA (Figura 15). Copolímeros enxertados apresentam potencial como agentes de compatibilização, emulsionantes, elastômeros termoplásticos e plásticos resistentes ao impacto. Primeiramente foi realizada a síntese do macroiniciador, empregando o metacrilato de 2-hidroxietila como iniciador para a abertura de anel do lactídeo. Depois foi realizada a ATRP polimerizando o composto, a partir da ligação dupla, formando o PMMA-g-PLA. O produto final apresentou valor de polidispersidade abaixo de 1,2⁷⁶.

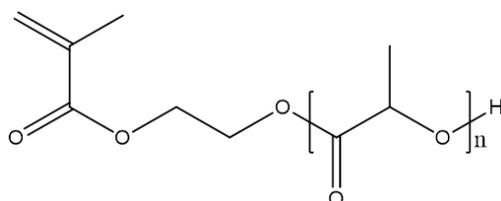


Figura 15. Estrutura do copolímero de PLA enxertado com metacrilato, utilizada por Shinoda e colaboradores⁷⁶.

Fan e colaboradores sintetizaram um copolímero anfifílico de PLA, (polímero hidrofóbico) enxertado com poli(metacrilato de 2-hidroxietila) – PHEMA (polímero hidrofílico), amplamente utilizado na medicina, que significa que não causa riscos ao corpo humano. A síntese foi realizada pela abertura de anel do D,L-lactídeo, utilizando PHEMA como macroiniciador por apresentar uma hidroxila, o catalisador utilizado foi trietilamina, conforme mostrado na Figura 16. As partículas foram obtidas por dois métodos diferentes, a nanoprecipitação e a técnica de emulsão⁷⁷.

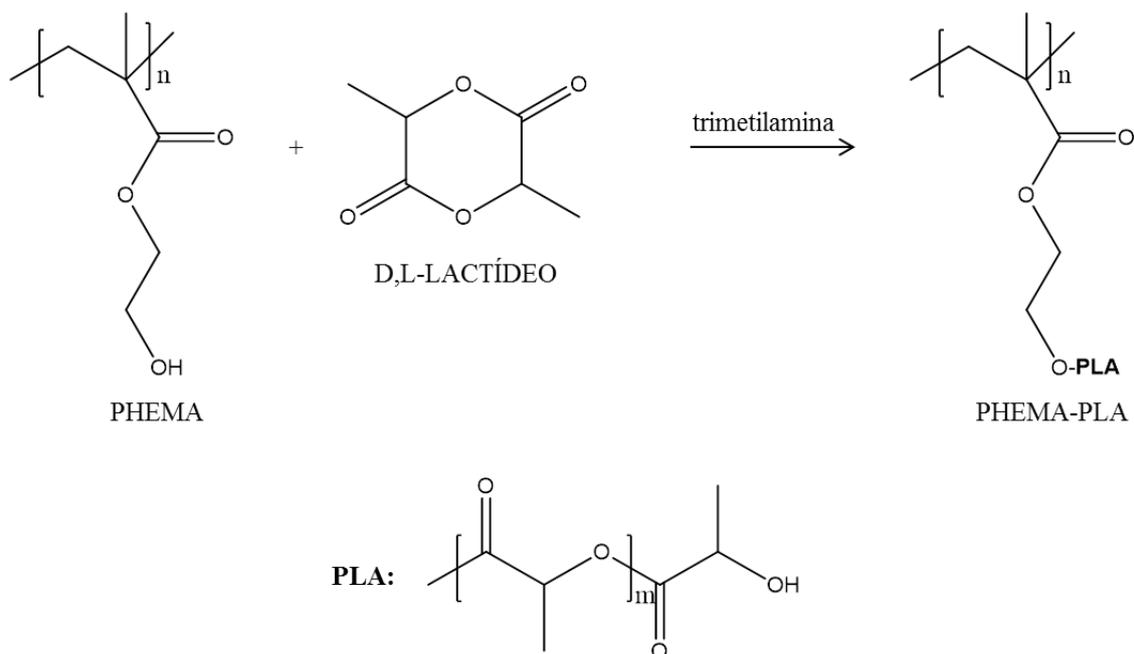


Figura 16. Rota sintética do copolímero enxertado PHEMA-PLA utilizada por Fan e colaboradores⁷⁷.

Uma das preocupações quando o PLA é modificado, é manter sua transparência, para isso o PMMA e os polímeros acrílicos se apresentam como bons candidatos, pois melhoram as propriedades como resistência ao impacto e ao calor e mantêm a transparência⁷⁸. Copolímeros em bloco de PLA e PMMA foram sintetizados pela combinação de ROP e ATRP-AGET, onde o PLA foi produzido utilizando álcool benzílico como iniciador da reação ROP do L-lactídeo, conforme a figura 17. A reação foi realizada a uma temperatura de 120°C por 24 horas em tolueno. Após, o polímero foi funcionalizado com bromo para assim atuar como macroiniciador do monômero MMA por ATRP-AGET, utilizando como sistema catalítico CuCl₂/PMDETA, a uma temperatura de 90°C por 7 horas em tolueno. Foi observado um aumento na estabilidade térmica e na resistência ao impacto para o copolímero PLA-PMMA quando comparado com o PLA puro e houve preservação da transparência⁷⁹.

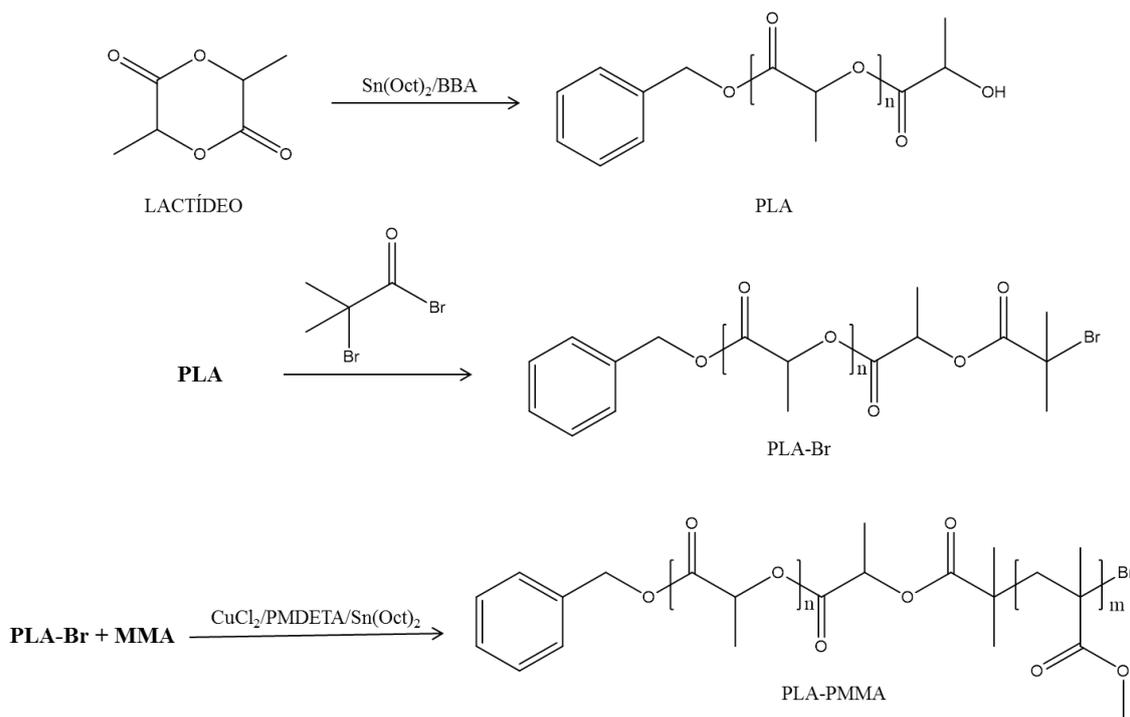


Figura 17. Rota de síntese de copolímero PLA-PMMA utilizada por Choochottiros e colaboradores⁷⁹.

Wang e colaboradores⁶ sintetizaram copolímero em bloco PLA-b-PMMA utilizando uma estratégia composta por dois passos. Primeiro foi realizada a polimerização do lactídeo via ROP, empregando um iniciador bifuncional, 2,2,2-tricloroetanol, formando o PLA com a terminação halogenada, que foi utilizado como macroiniciador para a segunda etapa; a polimerização do MMA via ATRP, a uma temperatura de 80°C, usando como complexo catalítico $\text{CuCl}/\text{PMDETA}$ e dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente (Figura 18).

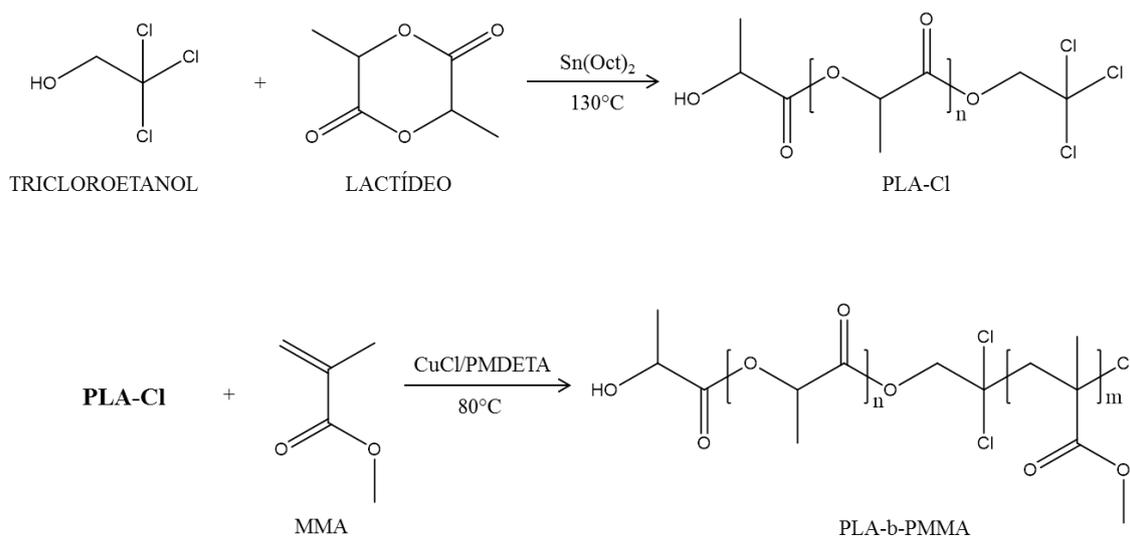


Figura 18. Rota sintética do copolímero PLA-b-PMMA utilizada por Wang e colaboradores⁶.

O PS também apresenta diversas vantagens em suas propriedades, é amorfo, transparente, de fácil processabilidade, baixo custo e possui temperatura de transição vítrea acima da ambiente⁴². No entanto, o PS apresenta baixa biodegradabilidade e é altamente hidrofóbico. A mistura de PS com PLA é muito atraente, no entanto esses polímeros não são compatíveis⁸⁰, portanto, torna-se de grande interesse produzir copolímeros em bloco de PLA-b-PS para atuar como agente de compatibilização, uma vez que as propriedades mecânicas deterioram com o aumento da separação de fases⁴².

Copolímeros em bloco PS-b-PLA podem exibir uma grande variedade de nano estruturas como cilindros e fases contínuas que se formam durante a segregação de fases de PS e PLA e surgem da imiscibilidade dos dois polímeros⁶⁴.

Alguns trabalhos foram publicados demonstrando a capacidade de orientação do copolímero PS-b-PLA, atraindo grande interesse para áreas como obtenção de materiais porosos nanoestruturados, por exemplo⁸¹.

A preparação do copolímero em bloco PS-b-PLA e seus análogos requer a combinação de duas técnicas de polimerizações distintas. Dirany e colaboradores realizaram primeiramente a síntese do PS hidroxilado via ATRP. Para isto foi utilizado um iniciador bifuncional, o 2,2,2-tribromoetanol e, posteriormente este polímero iniciou a ROP do lactídeo, levando à formação do copolímero em bloco PS-b-PLA, conforme mostrado na Figura 19⁶⁸.

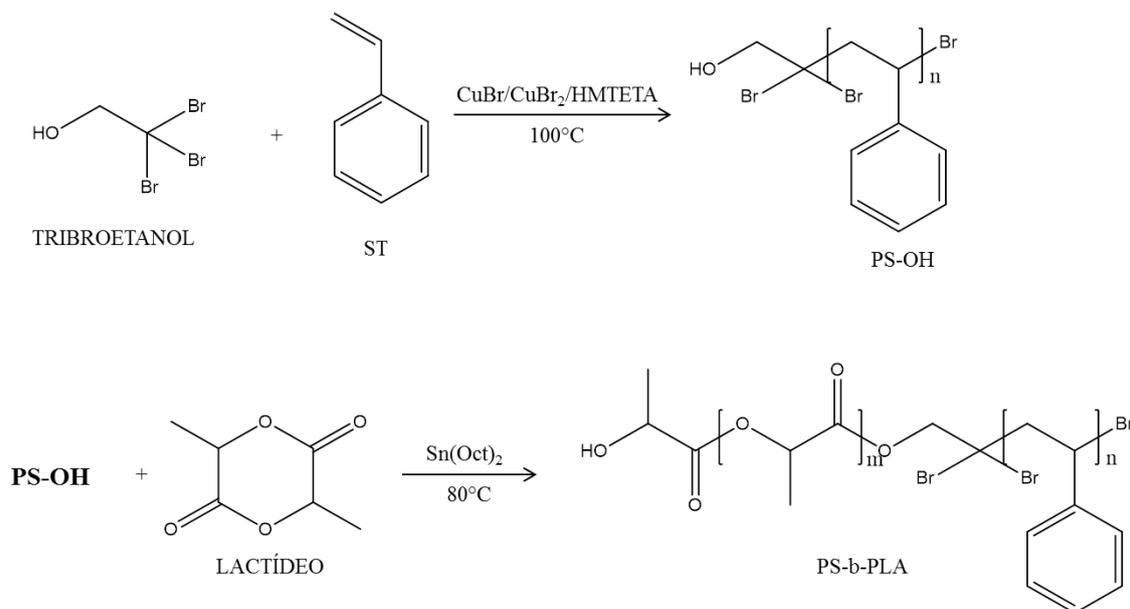


Figura 19. Rota de síntese do copolímero PS-b-PLA utilizada por Dirany e colaboradores⁶⁸.

Também empregaram este iniciador para a síntese do copolímero PCL-b-PMMA, onde os dois grupos funcionais iniciaram duas polimerizações diferentes. A terminação OH foi utilizada para iniciar a polimerização de ϵ -caprolactona via ROP e, posteriormente, o polímero formado, policaprolactona, por conter a terminação halogenada foi utilizada para iniciar a polimerização de MMA via ATRP, formando o copolímero PCL-b-PMMA. Como o iniciador apresenta duas funcionalidades diferentes, este permitiu que a síntese do copolímero fosse realizada de outra forma, onde primeiro foi obtido o PMMA via ATRP utilizando o tribromoetanol como iniciador e depois este polímero, por apresentar terminação OH, foi utilizado como macroiniciador da ROP de ϵ -caprolactona. O esquema está mostrado na Figura 20⁸².

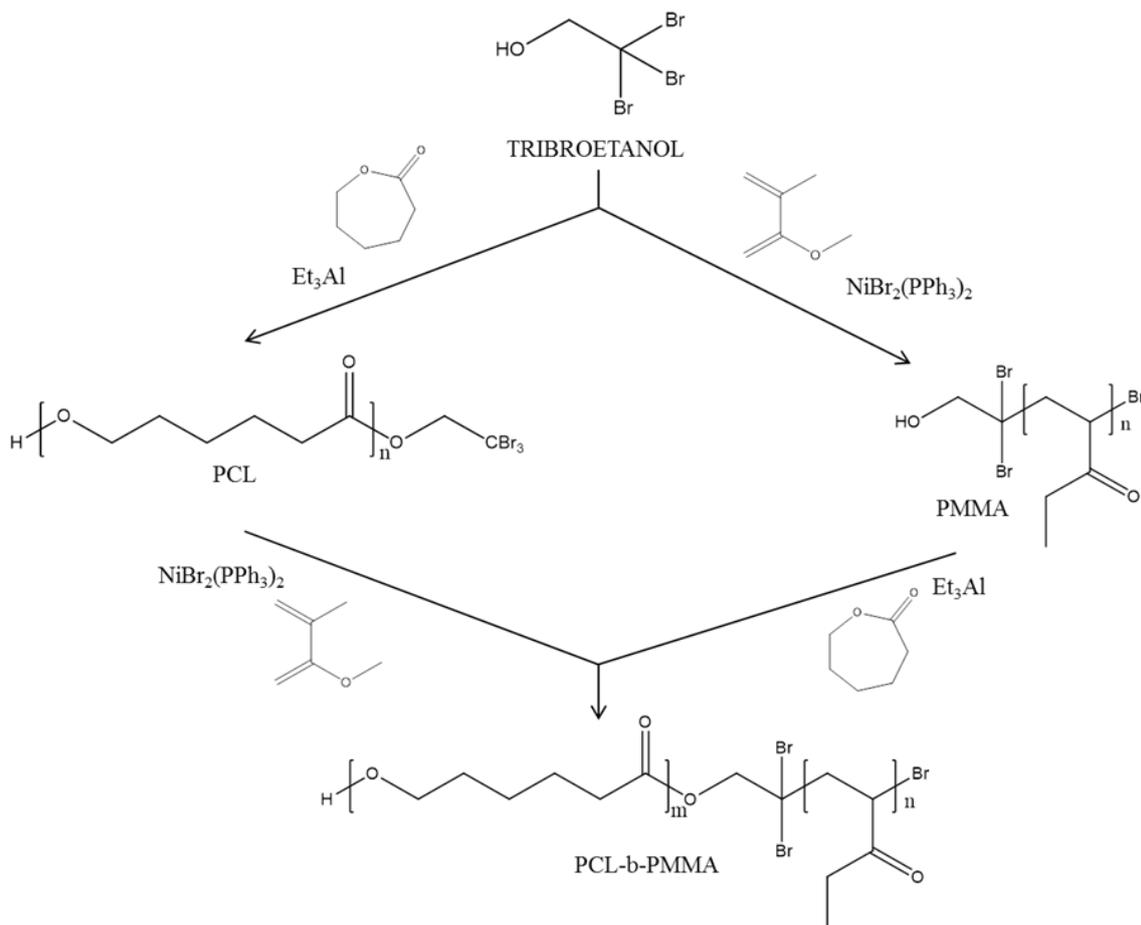


Figura 20. Estratégia das rotas de síntese do copolímero PCL-b-PMMA descrita por Hawker e colaboradores⁸².

Ko e colaboradores realizaram a síntese de uma variedade de copolímeros em blocos à base de PLA com ligações de dissulfeto entre os polímeros⁸³. As ligações de dissulfetos têm sido utilizadas para o desenvolvimento de géis degradáveis, microgéis e copolímeros ramificados. Uma de suas vantagens é que a ligação dissulfeto pode ser clivada sob condições suaves⁸⁴. Neste estudo o iniciador bifuncional OH-SS-iBuBr, possuindo uma ligação dissulfeto, foi utilizado para iniciar a polimerização do lactídeo via ROP, formando o PLA-SS-Br. Posteriormente, foram realizadas diversas reações ATRP, utilizando o PLA-SS-Br como iniciador e o acrilato de terc-butila (tBA), estireno (St) e metacrilato de metila (MMA), como monômeros. O complexo catalítico utilizado foi PMDETA/CuBr, conforme mostrado na Figura 21⁸³.

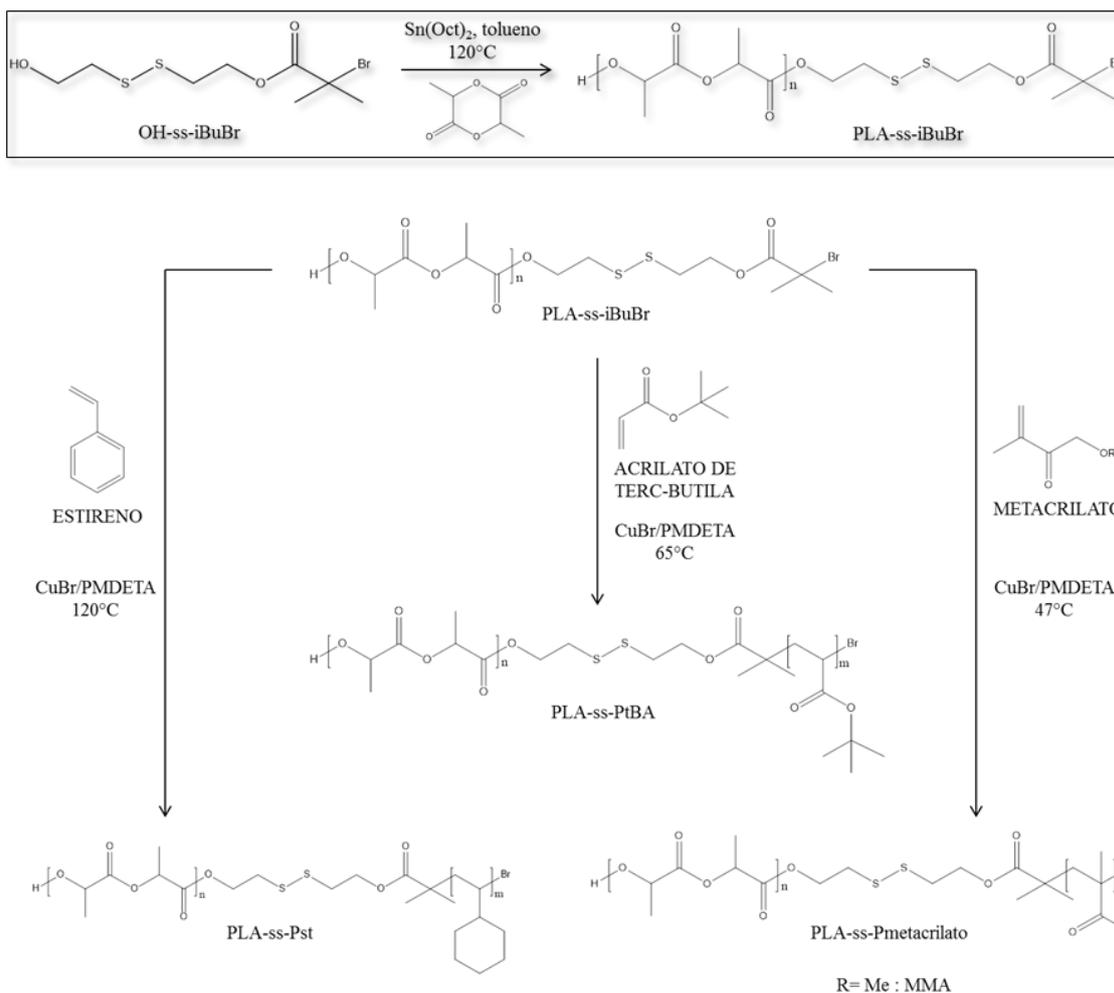


Figura 21. Rotas sintéticas de copolímeros de PLA obtidos via ATRP propostos por Ko e colaboradores⁸³.

Tendo em vista que um iniciador bifuncional apresenta bom comportamento para sínteses com rotas poliméricas mecanicamente distintas, neste trabalho o 2,2,2-tribromoetanol foi utilizado como iniciador bifuncional para polimerização de D,L-lactídeo via ROP e de St e MMA via ATRP, para formação de homopolímeros. Posteriormente, o homopolímero de PLA com terminação bromada foi utilizado como macroiniciador de ATRP para formação dos copolímeros híbridos PLA-b-PS e PLA-b-PMMA, com o objetivo de manter as propriedades mecânicas e térmicas do PMMA e PS nos copolímeros e, além disso, agregar um potencial biodegradável a esses polímeros de fonte petroquímica. Desse modo a avaliação da biodegradabilidade dos materiais foi realizada utilizando testes de compostabilidade baseado na norma ASTM G160-03.

3. OBJETIVO

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar copolímeros em bloco de poli(ácido láctico) com poliestireno e poli(metacrilato de metila), a partir de rotas sintéticas distintas, avaliando propriedades térmicas e mecânicas, bem como, alterações químicas e morfológicas, após exposição em um ambiente de degradação biológica.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter poli (ácido láctico) funcionalizado via ROP;
- Investigar a síntese dos copolímeros PLA-b-PMMA e PLA-b-PS, via ATRP utilizando poli(ácido láctico) funcionalizado como macroiniciador;
- Obter poliestireno e de poli(metacrilato de metila) funcionalizado via ATRP;
- Caracterizar os polímeros e os copolímeros sintetizados e avaliar suas propriedades;
- Avaliar a biodegradabilidade dos polímeros e copolímeros sintetizados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Estireno (St) (Innova S.A.) e metacrilato de metila (MMA) (Aldrich, 99%), foram previamente destilados sob pressão reduzida. D,L-láctídeo (LA) (Alfa Aesar, 95%) e brometo de cobre (I) (Aldrich, 98%), foram previamente purificados, procedimento descrito na secção 4.2.1. N,N,N',N',N''-pentametildietenotriamina (PMDETA) (Aldrich, 99%), 2-etilhexanoato de estanho (II) (Sn(Oct)₂) (Aldrich, 95%), 2,2,2-tribromoetanol (Aldrich, 97%), tetrahidrofurano P.A.(THF) (Nuclear), etanol absoluto P.A. (Nuclear), hexano P.A. (Nuclear), acetato de etila (Nuclear), ácido acético glacial (Nuclear), éter etílico (Nuclear), clorofórmio (Nuclear) e pentóxido de fósforo (Vetec, 98%) foram usados sem purificação prévia. Tolueno (Nuclear) foi destilado sob sódio e atmosfera inerte de argônio. O gás inerte utilizado, argônio 99,9% de pureza, foi adquirido da empresa Linde.

4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.2.1 Purificação de reagentes

O LA foi purificado através de recristalização em acetato de etila, este foi previamente seco por destilação sob atmosfera inerte de argônio utilizando pentóxido de fósforo como agente dessecante.

O brometo de cobre (I), foi purificado por agitação em ácido acético glacial por 5 horas, lavado com etanol absoluto e éter etílico anidro, seco sob vácuo por 12 h a temperatura ambiente e armazenado sob argônio.

4.2.2 Síntese dos polímeros e copolímeros

Na primeira etapa deste trabalho foi realizada a síntese de homopolímeros de poli(ácido láctico), poliestireno e de poli(metacrilato de metila) funcionalizados e de copolímeros de poli(ácido láctico) com poliestireno e com poli(metacrilato de metila).

4.2.2.1 Síntese dos homopolímeros funcionalizados

4.2.2.1.1 Polimerização por Abertura de Anel

Em um balão monotubulado, sob atmosfera de argônio, inseriu-se o monômero D,L-lactídeo, o tolueno seco e o catalisador Sn(Oct)₂. Após adicionou-se o iniciador 2,2,2-tribromoetanol, o balão foi fechado e a mistura reacional foi submetida a aquecimento de 150°C durante 4 horas com agitação permanente^{6,42}. Foram realizadas duas reações, onde foi obtido poli(ácido láctico) funcionalizado, esses polímeros foram codificados como PLA-Br(1) e PLA-Br(2). As composições utilizadas para a reação estão apresentadas na Tabela 2. O polímero obtido foi precipitado em etanol, filtrado em funil de vidro e seco sob vácuo.

Tabela 2. Quantidades dos reagentes utilizadas nas reações de ROP.

Polímero	D,L-lactídeo g (mmol)	Tribromoetanol g (mmol)	Sn(Oct) ₂ mL (mmol)	Tolueno mL
PLA-Br (1)	3,000 (20,800)	0,056 (0,200)	0,065 (0,200)	6
PLA-Br (2)	11,660 (80,970)	0,189 (0,667)	0,220 (0,667)	20

Foi realizado um estudo cinético da reação ROP de D,L-lactídeo. A polimerização foi acompanhada por uma sonda de ATR (*Attenuated Total Reflectance*), modelo ReactIR 15, adquirida na empresa Mettler Toledo. A reação foi monitorada através do pico 1240 cm⁻¹ referente à vibração assimétrica C-O-C. Sendo este pico escolhido para minimizar o efeito de sobreposição presente em outros picos do espectro de infravermelho do PLA. Para isto foi necessário fazer uma curva de calibração, onde diversas soluções com diferentes concentrações de monômero x polímero foram analisadas pela sonda de ATR. Cada solução apresenta uma altura do pico 1240 cm⁻¹. Um gráfico altura x concentração foi construído com esses resultados, apresentado na Figura 22, e assim foi possível determinar a concentração do polímero em diferentes tempos da reação^{85,86}. As condições reacionais foram as mesmas utilizadas na polimerização de PLA-Br (2).

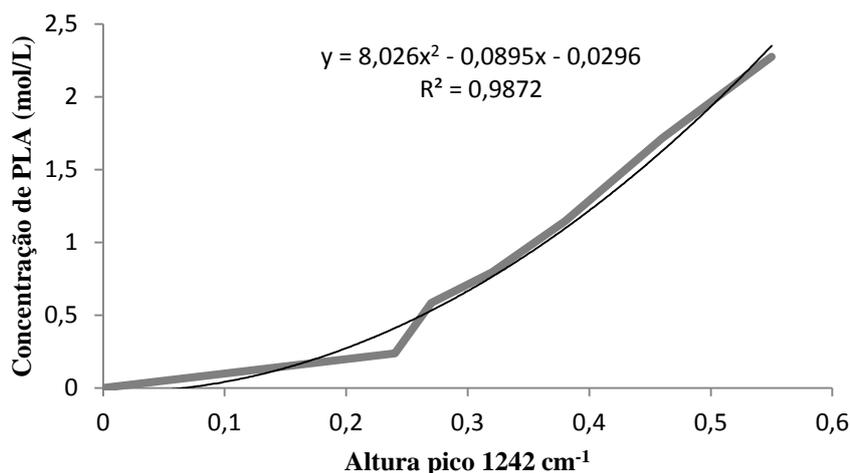


Figura 22. Curva de calibração para ROP de D,L-lactídeo, concentração de PLA x altura do pico 1242 cm⁻¹; obtido por IV-ATR.

4.2.2.1.2 Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo

As polimerizações dos monômeros ST⁶⁸ e MMA⁶ foram conduzidas através do mesmo procedimento, empregando reatores de vidro em sistema fechado sob atmosfera de argônio. Primeiro introduziu-se o brometo de cobre (I), o monômero de interesse, St ou MMA, e o ligante PMDETA, em proporções equimolares. Com o reator fechado, a mistura reacional foi submetida a aquecimento em um banho de silicone e purgada com argônio. Após adicionou-se o iniciador, 2,2,2-tribromoetanol. A razão molar monômero/iniciador foi definida em função de grau de polimerização desejado. As reações levaram à formação de polímeros funcionalizados que foram codificados como PS-OH e PMMA-OH. As quantidades utilizadas estão apresentadas na Tabela 3. O polímero foi purificado em uma coluna de alumina básica para retirada do cobre residual e precipitado em etanol para o PS-OH e em hexano para o PMMA-OH, filtrado em funil de vidro e seco sob vácuo. As reações do PS-OH e do PMMA-OH foram realizadas a temperaturas de 90°C e 70°C respectivamente. Quando necessário adicionou-se THF para reduzir a viscosidade do meio reacional.

Tabela 3. Composição dos reagentes utilizados nas reações de polimerização de MMA ou ST.

Polímero	Monômero mL (mmol)	Tribromoetanol g (mmol)	PMDETA mL (mmol)	CuBr g (mmol)
PMMA-OH	10,00 (93,488)	0,130 (0,353)	0,098 (0,448)	0,067 (0,467)
PS-OH	500,00 (4363,9)	2,636 (9,346)	1,991 (9,010)	1,300 (9,062)

4.2.2.2 Síntese dos copolímeros via Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo

Em um balão de rosca com fundo redondo adicionou-se brometo de cobre (I), o monômero ST ou MMA e o ligante PMDETA, em proporções equimolares. Com o balão fechado, a mistura reacional foi submetida a aquecimento em um banho de silicone e purgada com argônio. Após, adicionou-se o macroiniciador, para a produção do copolímero PLA-b-PMMA^{6,79} foi utilizado como macroiniciador o PLA-Br (1) e para a produção de PLA-b-PS^{42,68,83} o PLA-Br (2) foi utilizado. As reações levaram a formação dos copolímeros em blocos codificados como PLA-b-PS e PLA-b-PMMA. A razão molar monômero/iniciador foi definida em função do grau de polimerização desejado. As reações foram realizadas a uma temperatura de 90°C. O solvente utilizado quando necessário foi tolueno seco. As composições dos reagentes utilizados então apresentadas na Tabela 4. O polímero foi purificado em coluna de alumina básica para retirada do cobre residual e precipitado em etanol, filtrado em funil de vidro e seco sob vácuo. Quando necessário adicionou-se THF para reduzir a viscosidade da mistura reacional.

Tabela 4. Composições dos reagentes utilizados nas reações de copolimerização de PLA-b-PMMA e PLA-b-PS.

Copolímero	ST ou MMA mL (mmol)	PLA-Br g (mmol)	PMDETA mL (mmol)	CuBr g (mmol)	Tolueno mL
PLA-b-PMMA	4,700 (43,947)	2,200 (0,110)	0,021 (0,097)	0,014 (0,097)	8
PLA-b-PS	23,230 (202,767)	5,000 (0,287)	0,110 (0,503)	0,073 (0,508)	-

4.3 TÉCNICAS E CONDIÇÕES DE CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS E COPOLÍMEROS SINTETIZADOS

4.3.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

A massa molar do PLA-Br e a composição dos copolímeros foram calculados por RMN ^1H . As análises de espectroscopia de RMN- ^1H foram realizadas em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear RMN Varian 300, operando a 300 MHz. Para a análise dos compostos foram preparadas soluções em clorofórmio deuterado (CDCl_3), em tubos de 5 mm.

4.3.1.1 Composição dos copolímeros

A composição molar e mássica dos copolímeros foi determinada por RMN ^1H . Para este cálculo, são utilizadas as áreas das integrais referentes a um hidrogênio de cada unidade monomérica (A_{H})*. A fração molar correspondente a cada copolímero pode ser calculada conforme as equações abaixo:

$$\% \text{PS}_{\text{molar}} = [A_{\text{H PS}} / (A_{\text{H PS}} + A_{\text{H PLA}})] \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

$$\% \text{PMMA}_{\text{molar}} = [A_{\text{H PMMA}} / (A_{\text{H PMMA}} + A_{\text{H PLA}})] \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

$$\% \text{PLA}_{\text{molar}} = [A_{\text{H PLA}} / (A_{\text{H PS ou PMMA}} + A_{\text{H PLA}})] \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

* $A_{\text{H PS}} = \text{integral do sinal } (6,7 \text{ ppm} + 7,2 \text{ ppm})/5$

$A_{\text{H PMMA}} = \text{integral do sinal } (0,7 \text{ ppm} - 1,0 \text{ ppm})/3$

$A_{\text{H PLA}} = \text{integral do sinal } 5,2 \text{ ppm}$

Para o cálculo da fração mássica, o valor de fração molar obtido nas equações acima será multiplicado pela unidade repetitiva do respectivo polímero e, posteriormente, dividido pela soma total dos resultados, conforme as equações abaixo:

Fração mássica do copolímero PLA-b-PMMA:

$$T = \%PMMA_{\text{molar}} \times 100,12 + \%PLA_{\text{molar}} \times 72 \quad \text{Equação 4}$$

$$\%PMMA_{\text{mássico}} = (\%PMMA_{\text{molar}} \times 100,12) / T \quad \text{Equação 5}$$

$$\%PLA_{\text{mássico}} = (\%PLA_{\text{molar}} \times 72) / T \quad \text{Equação 6}$$

Fração mássica do copolímero PLA-b-PS:

$$T = \%PS_{\text{molar}} \times 104,15 + \%PLA_{\text{molar}} \times 72 \quad \text{Equação 7}$$

$$\%PS_{\text{mássico}} = (\%PS_{\text{molar}} \times 104,15) / T \quad \text{Equação 8}$$

$$\%PLA_{\text{mássico}} = (\%PLA_{\text{molar}} \times 72) / T \quad \text{Equação 9}$$

4.3.2 Cromatografia de Permeação em Gel

As massas molares médias (M_n) e a distribuição de massas molares (M_w/M_n) dos polímeros sintetizados foram determinadas em um cromatógrafo de permeação em gel Viscotek modelo VE 2001 com detector triplo acoplado (Índice de Refração, Viscosimétrico e Espalhamento de Luz) Viscotek TDA 202, com colunas de PS/PDVB. Foi utilizada calibração com padrões de poliestireno. O solvente de eluição foi THF com um fluxo de 1 mLmin^{-1} a 45°C . As amostras foram solubilizadas em THF ou clorofórmio para a injeção no equipamento.

4.3.3 Análise Termogravimétrica

Através de análise termogravimétrica foi realizada a determinação da temperatura de máxima perda de massa e a composição mássica dos copolímeros sintetizados. As análises termogravimétricas foram realizadas no analisador térmico TGA Q50 (*TA Instruments*). A rampa de aquecimento utilizada foi de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com temperatura variando entre 25°C e 700°C . As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio ($60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

Através da técnica de calorimetria exploratória diferencial foram determinadas, sempre que possível, a temperatura de fusão cristalina (T_m), a temperatura de transição

vítrea (T_g) e a temperatura de cristalização (T_c) dos polímeros. As análises foram realizadas no equipamento de análise térmica DSC Q20 da TA Instruments. O programa de aquecimento adotado consistiu em aquecer as amostras de uma temperatura inicial, T_i , de -20°C a uma temperatura final, T_f , de 180°C , mantendo-as nessas temperaturas durante 5 minutos e, em seguida, resfriá-las até a T_i de -20°C e aquecer novamente até a T_f de 200°C . Utilizou-se uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e as análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio ($70\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). T_m , T_g e T_c foram determinadas a partir dos dados do segundo aquecimento.

4.3.5 Determinação da Resistência Mecânica à Flexão

A análise da resistência mecânica à flexão foi realizada na Innova Petroquímica, localizada na cidade de Triunfo, Rio Grande do Sul. As propriedades mecânicas foram determinadas à temperatura ambiente por um experimento de compressão uniaxial, para os polímeros e copolímeros sintetizados, os métodos foram realizados utilizando a ISO 178⁸⁷ como referência. Os corpos de prova foram preparados por prensagem, utilizando uma placa de molde, a uma temperatura de 120°C com carga de 8000 kg por 5 segundos, após foram cortados com estilete 5 corpos de prova com dimensões de aproximadamente 100mm (comprimento) X 10mm (largura) x 1mm (espessura). Os testes foram realizados a uma velocidade de 2mm/min até a flexão máxima, o módulo de elasticidade na flexão foi medido entre 0,05% e 0,25% de deformação, foi utilizado um tensiometro Zwick Z010 com célula de carga 10kN, a distância entre os cutelos do suporte foi de 64mm.

4.4 TESTE DE BIODEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS E COPOLÍMEROS SINTETIZADOS

Posteriormente realizada a síntese e caracterização dos polímeros e copolímeros funcionalizados, estes foram submetidos a um teste de biodegradação, seguindo a ASTM G160-03⁸⁸.

4.4.1 Preparo do solo

A biodegradação dos polímeros e dos copolímeros foi avaliada pelo sistema de compostagem. O solo foi preparado misturando-se partes iguais de solo fértil com baixo teor de argila, areia seca e peneirada com peneira 40 *mesh* e esterco de cavalo seco ao sol por dois dias, seguindo a norma ASTM G-160-03. Em um recipiente foram misturados aproximadamente 7,0 Kg de solo fértil, 7,0 Kg de areia seca e 7,0 Kg de esterco de cavalo. Depois de misturado o composto foi armazenado em um saco plástico preto e envelhecido por 3 meses, durante esse período a mistura foi acompanhada em intervalos de 7 dias de maneira que o pH mantivesse valores entre 6,5 – 7,5 e o teor de umidade entre 20 – 30%.



(a)



(b)

Figura 23. (a) Preparação do composto em recipiente plástico; (b) composto armazenado em saco plástico preto para o envelhecimento.

Alguns parâmetros do composto foram analisados antes das amostras serem enterradas. Para controlar esses parâmetros 500g do composto foi coletado e enviado para o Laboratório de Análises de Solos – Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, onde foi realizada a análise de umidade (%), pH, sólidos voláteis (%), nitrogênio total (g/kg), fósforo total (g/kg), carbono orgânico (%).

4.4.2 Teste de Biodegradabilidade

Para o teste de biodegradabilidade as amostras foram preparadas por prensagem a quente, conforme descrito anteriormente (secção 4.3.5). As dimensões utilizadas foram 1 x 3cm, com espessura de aproximadamente 1mm.

O solo foi disposto em copos plásticos, onde foram enterradas as amostras no sentido vertical. Esses copos plásticos foram organizados em uma composteira (Figura 24). As amostras foram enterradas no dia 06 de agosto de 2013, e retiradas com 30, 60 e 120 dias após terem sido enterradas para análise da biodegradação. A composteira está localizada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, na cidade de Porto Alegre/RS. A localidade apresenta elevação de 60 m e tem clima subtropical.



(a)



(b)

Figura 24. (a) Amostras enterradas no composto em copos plásticos; (b) disposição dos copos plásticos na composteira.

Foram enterradas amostras dos polímeros sintetizados: PS-OH, PMMA-OH, PLA-Br(2), PLA-b-PS e PLA-b-PMMA, todas em triplicata, totalizado 15 amostras. Após o teste de biodegradação as amostras foram cuidadosamente lavadas com água destilada e secas a 40°C em estufa á vácuo por 24 horas.

4.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO

O potencial biodegradável dos polímeros e copolímeros sintetizados foi avaliado a partir de diversas técnicas de caracterização, algumas delas foram descritas

anteriormente (secção 4.3) como cromatografia de permeação em gel, análise termogravimétrica e análise exploratória diferencial. Abaixo estão apresentadas as outras técnicas e condições utilizadas.

4.5.1 Microscopia óptica

As amostras após serem removidas da composteira, sem lavagem prévia, foram analisadas em um microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX41.

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de MEV foram realizadas utilizando um microscópio JSM 6060, empregando uma voltagem de 7 kV. As amostras foram previamente metalizadas com ouro e foram analisadas em forma de filme. Para a preparação dos filmes dos produtos foi utilizada uma prensa, as condições de prensagem esta descrito na secção 4.3.5.

4.5.3 Percentagem de massa residual

A análise de massa residual em % dos polímeros e copolímeros, registrada antes e após o teste de biodegradação, foi avaliada pela Equação 10.

$$Mr = (mf/mi) \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

Mr – massa residual (%)

mf – massa final da amostra coletada (g)

mi – massa inicial da amostra, antes da biodegradação (g)

4.5.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

As análises de espectroscopia de infravermelho utilizadas para a caracterização dos polímeros e copolímeros antes e após o teste de biodegradabilidade, foram realizados em pastilha de KBr em um equipamento Varian 640-IR.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DE PLA-BR VIA POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL

O PLA-Br foi obtido a partir da polimerização por abertura de anel (ROP) do D,L-lactídeo e utilizado como macroiniciador-ATRP para a copolimerização com estireno e metacrilato de metila.

A terminação halogenada do PLA-Br foi introduzida através do emprego do iniciador tribromoetanol, pois este atua como um duplo iniciador para ROP e para polimerização radicalar controlada – ATRP⁶⁸. Neste caso específico comporta-se como um iniciador monofuncional, polimerizando o D,L-lactídeo via ROP e mantendo a terminação bromada, de acordo com o esquema mostrado na Figura 25. O catalisador escolhido foi 2-etil-hexanoato de estanho (II) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), por ser o mais reportado na literatura³⁸.

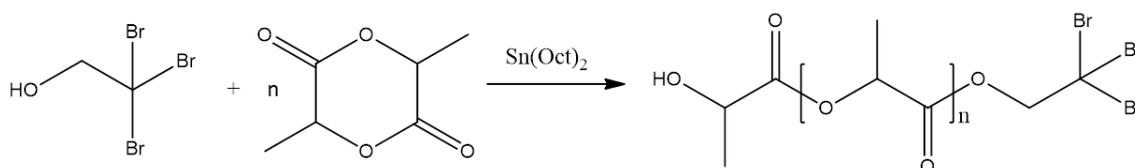


Figura 25. Representação esquemática da ROP de D,L-lactídeo utilizando tribromoetanol como iniciador e $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ como catalisador, segundo Wang e colaboradores⁶.

As reações produziram sólidos com partículas finas e de coloração creme claro, com bons rendimentos gravimétricos: para o PLA-Br (1), 81 % e, para o PLA-Br (2), 89%.

Os polímeros foram caracterizados por GPC resultando em massa molar numérica média (M_n) inferiores ao teórico (Tabela 5). É importante salientar que os valores de massa molar não correspondem necessariamente ao valor absoluto, pois a massa molecular foi determinada com base numa curva de calibração utilizando padrões de poliestireno e o volume hidrodinâmico do polímero PLA, em THF, é diferente, influenciando no resultado desta análise^{6,83}. A M_n do PLA-Br foi calculada também por RMN ¹H. Para isto foram utilizadas as áreas das integrais dos sinais referentes ao

hidrogênio metínico da cadeia principal (H₄) e ao hidrogênio metínico do grupo terminal (H₂). O espectro está apresentado na Figura 26.

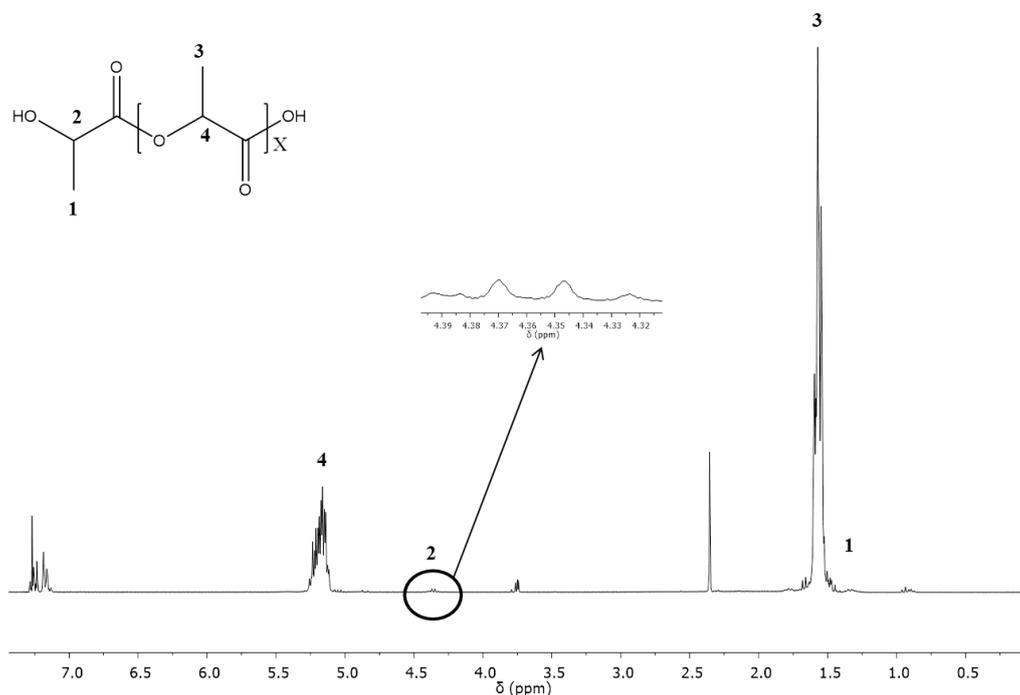


Figura 26. Espectro de RMN ¹H do PLA-Br. (300MHz, CDCl₃).

O cálculo foi realizado como segue, onde 72 g mol⁻¹ é a massa molar da unidade repetitiva de PLA e 90 g mol⁻¹ é a soma das massas molares dos grupos terminais.

$$\text{Grau de Polimerização (GP)} = \frac{A_{H4}}{A_{H2}} \quad \text{Equação 11}$$

$$M_{n_RMN} = (GP \times 72) + 355 \quad \text{Equação 12}$$

Tabela 5. Massa molar média determinada por GPC (Mn_GPC), polidispersidade (PDI), massa molar média de PLA calculada por RMN ¹H (MnPLA_RMN), massa molar teórica de PLA (MnPLA_teórica) e rendimento de PLA-Br (1) e PLA-Br (2).

Polímero	Mn_GPC ⁱ (g mol ⁻¹)	PDI (M _w /M _n)	Mn_RMN (g mol ⁻¹)	Mn_teórica ⁱⁱ (g mol ⁻¹)	Rendimento ⁱⁱⁱ (%)
PLA-Br (1)	9500	1,60	20000	24000	81
PLA-Br (2)	9400	1,50	17400	31000	89

ⁱ Padrão de PS. ⁱⁱ Calculada de acordo com as quantidades de monômero e de iniciador utilizadas x rendimento. ⁱⁱⁱ Rendimento gravimétrico.

Os polímeros sintetizados apresentaram valores de massa molar, obtidos pela análise de RMN ^1H , ainda inferiores aos valores de massa molar previstos teoricamente. Acredita-se que esses resultados, principalmente para PLA-Br (2), são atribuídos à água residual contida no sistema reacional, a qual também pode iniciar a ROP⁶, assim como, pode ter ocorrido iniciação a partir do catalisador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. O iniciador 2,2,2-tribromoetanol não foi purificado e, assim as reações continham impurezas e água, ocasionando a iniciação e/ou terminação das cadeias, diminuindo o valor de massa molar do polímero e obtendo cadeias com tamanhos deferentes. Os valores de polidispersidade obtidos corroboram com essa hipótese.

Para investigar os motivos pelos quais houve perda de controle na polimerização foi realizado um estudo cinético, através do acompanhamento da reação por sonda de ATR. A Figura 27a mostra o gráfico de $\ln ([M_0]/[M])$ x tempo. Essa reação apresentou um rendimento de 88%, M_n teórico de 26400g/mol, e a partir da análise de GPC, M_n de 9900 g/mol e PDI de 1,90.

O gráfico apresenta um crescimento linear acentuado até aproximadamente 5 minutos, depois ocorre uma estabilização indicando que a conversão foi completa (Figura 27b). A reação apresentou uma constante de taxa de propagação aparente (k_{app}) de $0,2329 \text{ s}^{-1}$ e uma conversão final de 82,2%. Considerando somente os primeiros cinco minutos de reação, a linearidade observada, indica que a ROP do D,L-lactideo apresenta um controle de reação nesse intervalo de tempo (cinética de pseudoprimera ordem). Entretanto, como as reações tiveram duração de 2 horas e rendimento em torno de 80-90%, acredita-se que o PDI alargado e a diferença de massas moleculares são devido a ocorrência de reações de transesterificação, inter e intramoleculares, promovidas pelo $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, devido a este atuar como catalisador de transesterificação quando a reação se aproxima do equilíbrio entre monômero e polímero^{1,6}.

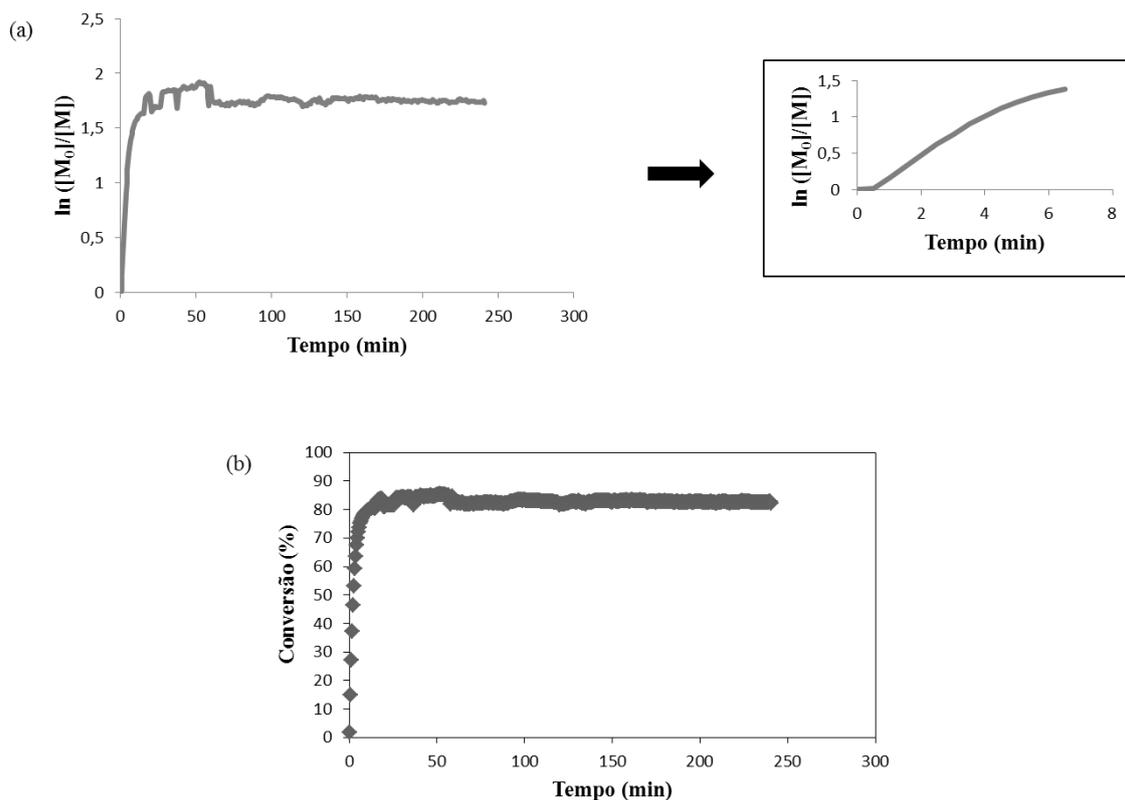


Figura 27. (a) Cinética da reação ROP para obtenção do macroiniciador PLA-Br; (b) Dependência da conversão com o tempo reacional.

5.2 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS VIA POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO

Com o objetivo de obter materiais com características diferenciadas foram realizadas sínteses de copolímeros de PLA-b-PMMA e PLA-b-PS, a fim de agregar aos polímeros poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poliestireno (PS) um potencial de biodegradação sem perda de suas propriedades.

As copolimerizações foram realizadas via ATRP utilizando os macroiniciadores de PLA-Br sintetizados por ROP.

5.2.1 Obtenção do PLA-b-PMMA

Com o emprego da polimerização radicalar por transferência de átomo pretende-se que o polímero PLA-Br(1) atue como macroiniciador para a polimerização de MMA,

por apresentar terminação halogenada, conforme mostrado na Figura 28. O complexo catalítico escolhido para a reação de copolimerização foi CuBr/PMDETA⁶².

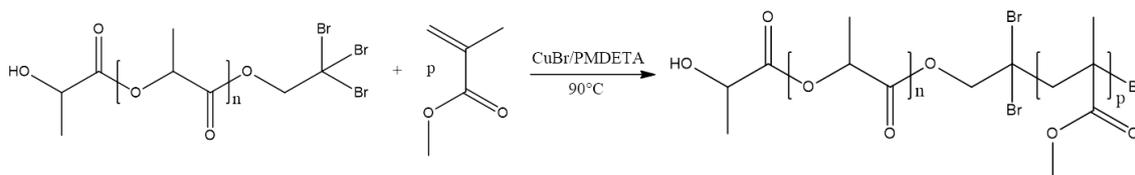


Figura 28. Representação esquemática da ATRP de MMA utilizando PLA-Br como iniciador e CuBr/PMDETA como sistema catalítico.

A reação para formação de PLA-b-PMMA produziu um sólido rígido e com coloração azul clara, mesmo após ter sido purificado em coluna de alumina, com um rendimento gravimétrico de 85%.

O produto foi caracterizado quanto sua estrutura por RMN ¹H. O espectro do PLA-b-PMMA é apresentado na Figura 29. Observam-se os sinais característicos do PLA: 1,6 ppm (H₁); 5,1 ppm (H₂) e do PMMA: 1,0 ppm (H₄); 1,8 ppm (H₃); 3,6 ppm (H₅). A composição molar do produto final foi de 38,3% de PLA e 61,7% de PMMA e a composição mássica foi 30,8% de PLA e 69,2% de PMMA.

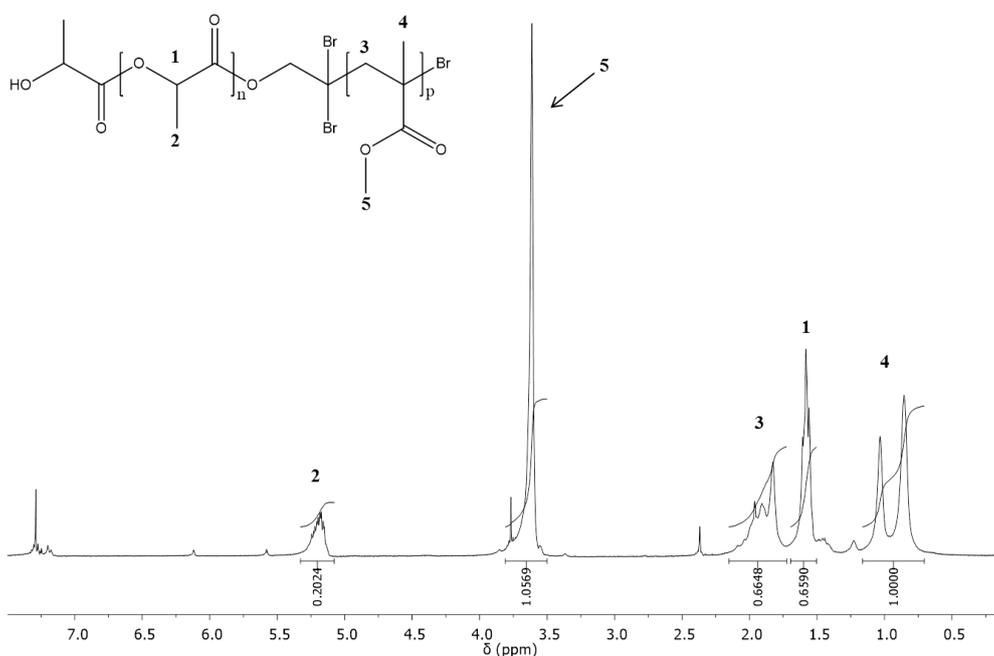


Figura 29. Espectro de RMN ¹H do produto da reação de copolimerização de PLA-b-PMMA (300 MHz, CDCl₃).

O copolímero também foi caracterizado por GPC para determinação da massa molar média (Mn) e da polidispersidade (PDI). A conversão da polimerização do PMMA-OH foi determinada a partir da análise de RMN ^1H da alíquota final da reação (Figura 29). O cálculo de conversão foi realizado conforme a Equação 13, sendo $H_{\text{polímero}}$ = integral do sinal 0,7 a 1,0 ppm/3 e $H_{\text{monômero}}$ = integral dos sinais (5,5 ppm + 6,1 ppm)/2. Uma conversão de 94% foi obtida.

$$\text{Conversão(\%)} = \frac{H_{\text{polímero}}}{(H_{\text{polímero}} + H_{\text{monômero}})} \times 100 \quad \text{Equação 13}$$

Conforme esperado houve um aumento da massa molar, demonstrado na Figura 30 pela sobreposição dos cromatogramas do macroiniciador com o copolímero. Observa-se um deslocamento para menores volumes de eluição, indicando que o PLA-Br(1) iniciou a polimerização de MMA por ATRP. Apesar do cromatograma do PLA-b-PMMA ser monomodal, este apresenta um “ombro” a volume de eluição maior e próximo ao do PLA-Br(1), indicando que parte de macroiniciador pode não ter iniciado a polimerização do MMA via ATRP, ocasionando uma distribuição de massa molar alargada. Entretanto, o copolímero apresentou Mn menor do que esperado teoricamente, o que pode estar relacionado ao diferente comportamento em solução (volume hidrodinâmico), já que a massa molar foi determinada por GPC empregando uma curva de calibração de poliestireno. Os resultados da análise de GPC do macroiniciador (PLA-Br(1)) e do copolímero (PLA-b-PMMA) estão apresentados na tabela 6.

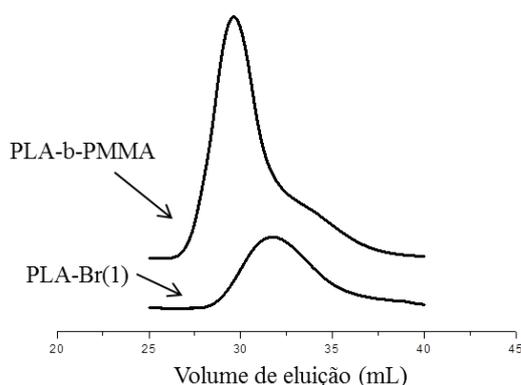


Figura 30. Sobreposição das curvas de GPC (volume de eluição (mL) X resposta normalizada do detector de índice de refração) dos polímeros PLA-b-PMMA e PLA-Br(1).

Tabela 6. Massa molar média calculada por GPC (Mn_GPC), polidispersidade (PDI), massa molar teórica (Mn_teórica) e rendimento dos polímeros PLA-Br(1) e PLA-b-PMMA.

Polímero	Mn_GPC ⁱ (g mol ⁻¹)	PDI (M _w /M _n)	Mn_teórica ⁱⁱ (g mol ⁻¹)	Rendimento ⁱⁱⁱ (%)
PLA-Br(1)	9500	1,64	24000	81
PLA-b-PMMA	15700	2,26	47000	85

ⁱ Padrão de PS. ⁱⁱ Calculada a partir da fórmula: Mn_teórica= MM ([M₀]/[I₀]) X conversão + Mn_GPC do PLA-Br. ⁱⁱⁱ Rendimento gravimétrico.

Para investigar o comportamento da reação ATRP de MMA quando utilizado o PLA-Br como macroiniciador foi realizado uma reação monitorada “in situ” com sonda de IV-ATR. Para a investigação da conversão de monômero em polímero a banda em 1628 cm⁻¹, referente à vibração C=C do monômero, foi monitorada (Figura 31). Conforme esperado esta diminui com o aumento da conversão.

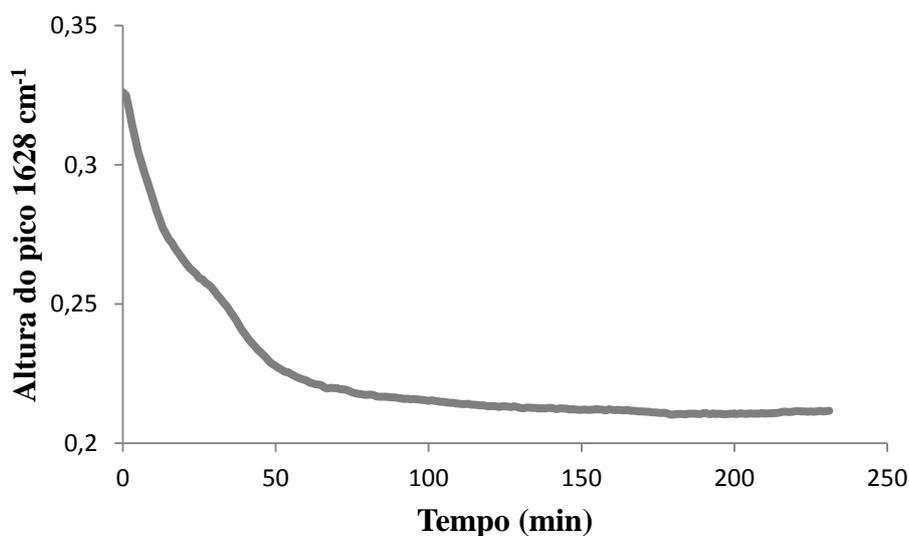


Figura 31. Variação da intensidade do sinal a 1628 cm⁻¹ em função do tempo de reação para formação do copolímero PLA-b-PMMA, determinada por sonda de IV-ATR.

A partir dos valores obtidos no monitoramento do sinal a 1628 cm⁻¹ foi possível construir o gráfico de ln ([M₀]/[M]) X tempo (Figura 32a), admitindo que a intensidade da banda a 1628 cm⁻¹ é proporcional à concentração de monômero. Observa-se que a reação apresenta um desempenho linear nos primeiros 60 minutos de reação, indicativo de uma reação de 1° ordem. Após este período, praticamente não há mais conversão

(Figura 32b), indicando que pode ter ocorrido terminação ou desativação do catalisador⁸⁹. A polimerização apresentou um k_{app} de $0,0118 \text{ s}^{-1}$ e uma conversão de 35,1%.

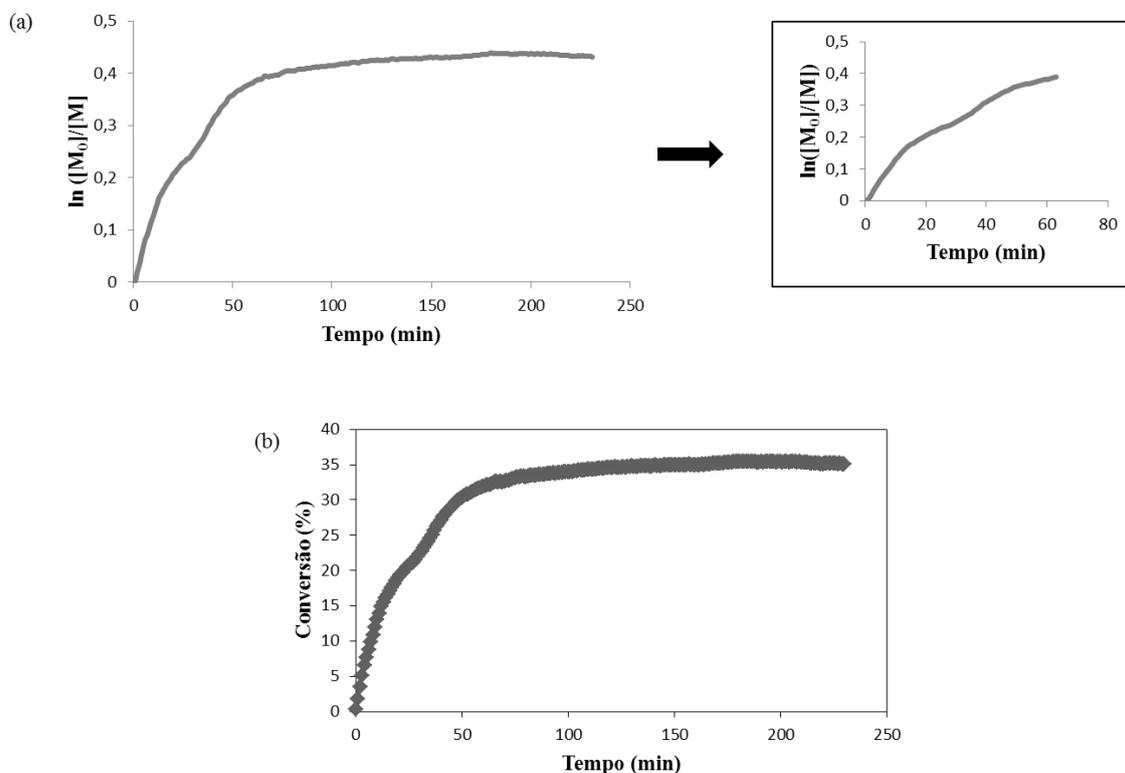


Figura 32. (a) Cinética da reação ATRP para obtenção do copolímero PLA-b-PMMA; (b) Dependência da conversão com o tempo reacional.

5.2.2 Obtenção do PLA-b-PS

Para a formação do copolímero PLA-b-PS, utilizou-se o macroiniciador PLA-Br(2) para a polimerização de St via ATRP (Figura 33). O complexo catalítico utilizado foi CuBr/PMDETA, por apresentar boa solubilidade nos solventes da maioria dos sistemas⁶².

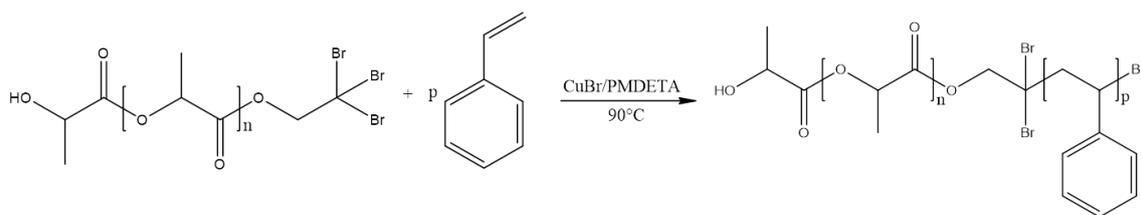


Figura 33. Representação esquemática da ATRP de St utilizando PLA-Br (2) como macroiniciador e CuBr/PMDETA como sistema catalítico.

A reação do PLA-b-PS produziu um sólido com partículas bastante finas e de coloração branca, com um rendimento gravimétrico de 40,5%.

A caracterização estrutural de PLA-b-PS foi realizada por RMN ^1H . O espectro do copolímero está mostrado na Figura 34 e apresenta os sinais característicos de PLA: 1,6 ppm (H_1); 5,1 ppm (H_2) e de PS: 1,6 ppm (H_3); 2,0 ppm (H_4); 6,7 ppm (H_5); 7,2 ppm (H_6). Comprovando que ambos estão presentes no produto final, em uma composição molar de 24,4% de PLA e 75,6% de PS, e composição mássica de 18,3% de PLA e 81,7% de PS.

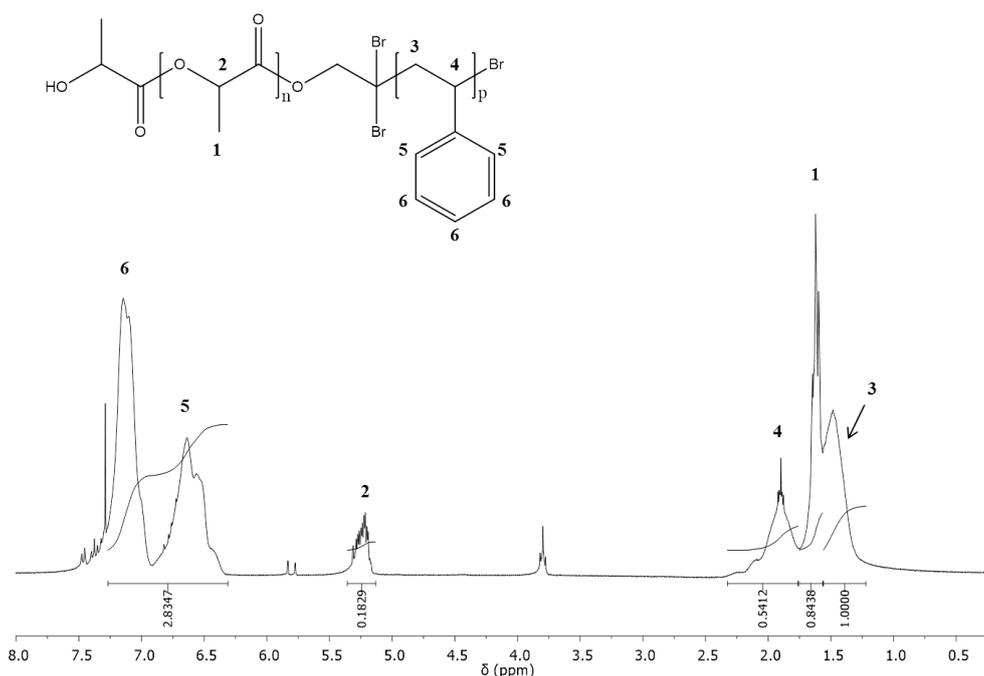


Figura 34. Espectro de RMN ^1H do produto da reação de copolimerização de PLA-b-PS (300 MHz, CDCl_3).

A M_n e a PDI do PLA-b-PS foi determinada por GPC e a conversão foi calculada através do espectro de RMN ^1H da alíquota final da reação, pela razão dos picos característicos dos monômeros e dos polímeros. O cálculo da conversão foi

realizado conforme a Equação 13, onde $H_{\text{polímero}} = \text{integral dos sinais (6,7ppm + 7,2ppm)}/5 - H_{\text{monômero}}$ e $H_{\text{monômero}} = \text{integral dos sinais (5,2ppm + 5,9ppm)}/2$. A conversão de PS para este copolímero foi de 45%.

A Figura 35 apresenta a sobreposição dos cromatogramas do macroiniciador, PLA-Br(2) e do copolímero PLA-b-PS. Observa-se um aumento da massa molar do copolímero quando comparado com o macroiniciador. Houve um deslocamento do cromatograma para menores volumes de eluição, indicando que o PLA-Br(2) iniciou a polimerização de St por ATRP. A PDI se manteve estreita, entretanto o Mn do copolímero obtido por análise de GPC apresentou valor menor do que esperado teoricamente. O valor de massa molar obtido pela análise de GPC não representa o valor de massa molar absoluto do copolímero, devido análise ser realizada em THF e este não ser um bom solvente para PLA, o volume hidrodinâmico do copolímero não corresponde ao verdadeiro, resultando em um valor de Mn menor do que o esperado.

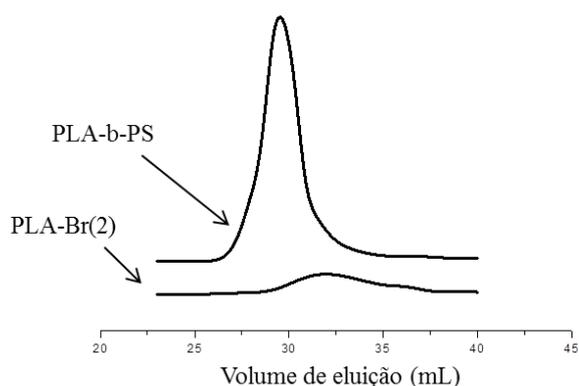


Figura 35. Sobreposição das curvas de GPC (volume de eluição (mL) X resposta normalizada do detector de índice de refração) dos polímeros PLA-b-PS e PLA-Br(2).

Tabela 7. Massa molar média calculada por GPC (Mn_{GPC}), polidispersidade (PDI), massa molar teórica ($Mn_{\text{teórica}}$) e rendimento do copolímero PLA-b-PS.

Polímero	$Mn_{\text{GPC}}^{\text{i}}$ (g mol^{-1})	PDI (M_w/M_n)	$Mn_{\text{teórica}}^{\text{ii}}$ (g mol^{-1})	Rendimento ⁱⁱⁱ (%)
PLA-Br(2)	9400	1,50	35000	88,6
PLA-b-PS	33500	1,35	42500	40,5

ⁱ Padrão de PS. ⁱⁱ Calculada a partir da fórmula: $Mn_{\text{teórica}} = MM ([M_0]/[I_0]) \times \text{conversão} + Mn_{\text{GPC}} \text{ do PLA-Br}$. ⁱⁱⁱ Rendimento gravimétrico.

A reação ATRP de St, utilizando PLA-Br como macroiniciador foi monitorada “in situ” com sonda de ATR, para investigar o comportamento cinético. A conversão de ST em PS foi observada pela diminuição da intensidade do pico a 1632 cm^{-1} , referente à vibração da ligação C=C presente apenas no monômero. A Figura 36 apresenta a curva de relação da intensidade do pico 1632 cm^{-1} com o tempo reacional, para esta reação.

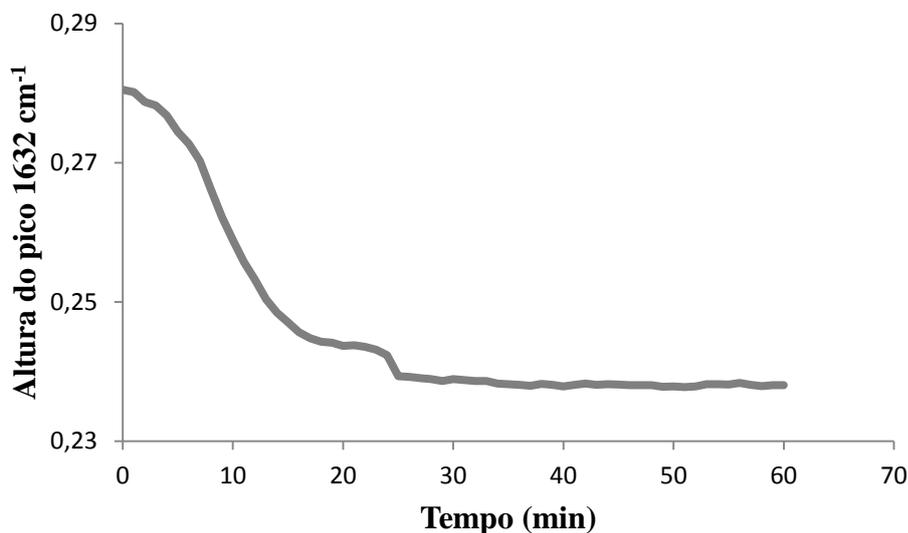


Figura 36. Variação da intensidade do pico 1632 cm^{-1} pelo tempo de reação para formação do copolímero PLA-b-PS.

Admitindo-se que a intensidade do pico 1632 cm^{-1} no tempo zero é igual à concentração inicial de monômero, foi possível construir a curva de $\ln([M_0]/[M])$ X tempo, mostrada na Figura 37a. Observa-se que a reação apresenta um comportamento linear nos primeiros 18 minutos de reação (cinética de pseudoprimeira ordem), passado este período não houve mais formação de polímero. Nota-se também que passado este período a conversão (Figura 37b) manteve-se constante. O estudo do comportamento da reação foi realizado com as mesmas proporções e reagentes utilizados para a síntese de PLA-b-PS, com M_n teórico de 16200 g/mol , porém o produto neste caso apresentou M_n igual a 9900 g/mol e PDI de 2,90, indicando perda do controle da reação, o que não foi observado na reação anterior. A conversão de St também foi menor, 15%. Provavelmente ocorreram problemas na purificação de algum reagente, ou na execução do experimento. A reação apresentou um k_{app} de $0,0079\text{ s}^{-1}$, valor menor quando comparado com a polimerização do MMA utilizando PLA-Br como macroiniciador que apresentou um k_{app} de $0,0118\text{ s}^{-1}$, indicando que o monômero MMA se propagou com taxa maior do que o St.

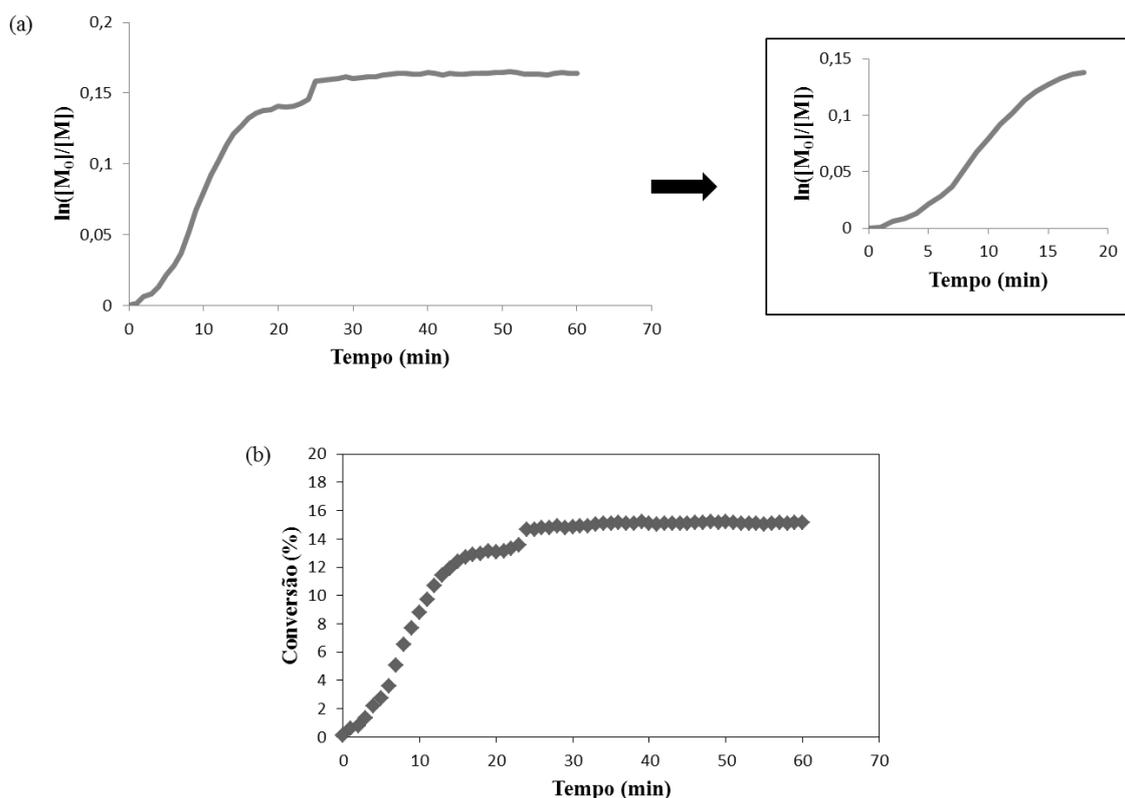


Figura 37. (a) Cinética da reação ATRP para obtenção do copolímero PLA-b-PS; (b) Dependência da conversão pelo tempo reacional.

5.3 SÍNTESE DE PMMA-OH E PS-OH VIA POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO

Os homopolímeros PMMA-OH e PS-OH foram sintetizados da mesma forma que os copolímeros PLA-b-PMMA e PLA-b-PS para serem utilizados como comparativos em análises térmicas, mecânica e de biodegradação.

A polimerização dos monômeros MMA e St foi realizada utilizando a técnica ATRP convencional e o iniciador bifuncional 2,2,2-tribromoetanol, levando a formação dos homopolímeros PMMA e PS funcionalizados com hidroxila e com bromo, codificados como PMMA-OH e PS-OH, conforme mostrado na figura 38. Estes polímeros apresentam a vantagem de poderem ser utilizados como macroiniciadores de reações de ROP, devido a sua terminação hidroxilada e de reações ATRP, por apresentar um halogênio no outro terminal da cadeia.

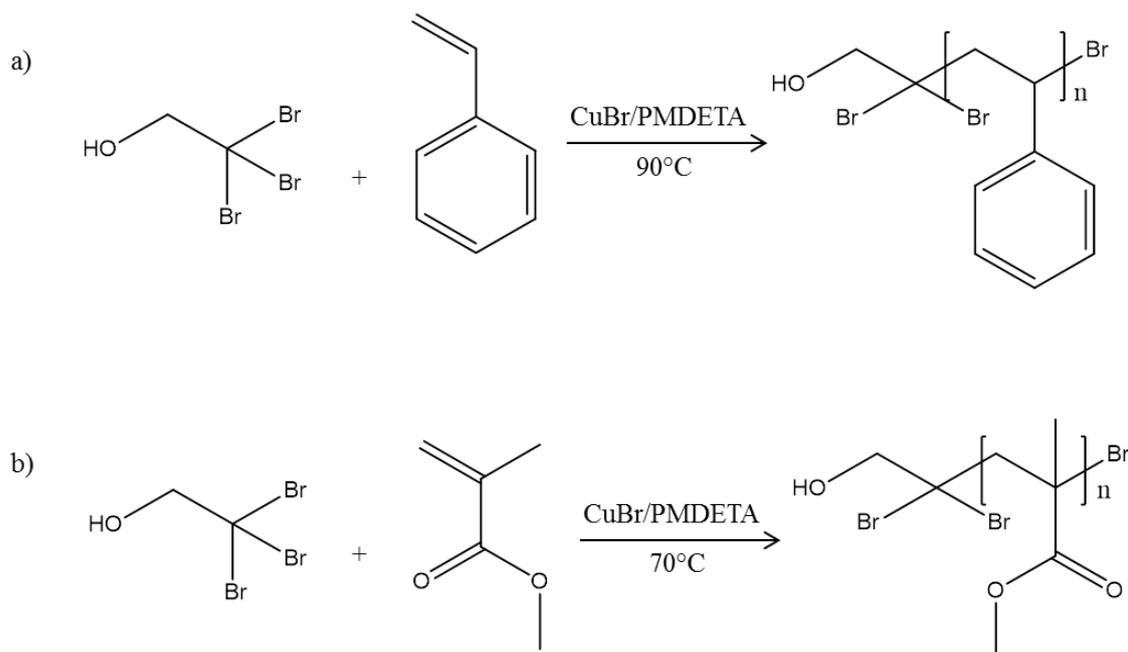


Figura 38. Representação esquemática da ATRP utilizando 2,2,2-tribromoetanol como iniciador, CuBr/PMDETA como complexo catalítico de a) estireno e b) metacrilato de metila.

Os produtos PMMA-OH e PS-OH foram caracterizados por RMN ^1H (Anexo I), onde foi confirmada a formação dos polímeros pela presença dos sinais característicos de ambos polímeros, conforme especificado abaixo:

PMMA: 1,0 ppm ($\text{CH}_3\text{C-}$, 3H); 1,8 ppm ($-\text{C-CH}_2-$, 2H) ; 3,6 ppm ($\text{CH}_3\text{O-}$, 3H)

PS: 1,6 ppm (Ph-CH-CH_2- , 2H); 2,0 ppm (Ph-CH-CH_2- , 1H); 6,7 ppm (Ph-CH-CH_2- , *orto*, 2H); 7,2 ppm (Ph-CH-CH_2- , *meta* e *para*, 3H)

A conversão de MMA foi calculada através do espectro de RMN ^1H da alíquota final da reação (Figura 39), pela razão dos picos característicos dos monômeros e dos polímeros, conforme descrito anteriormente na seção 5.2.1. Uma conversão de 93% foi obtida.

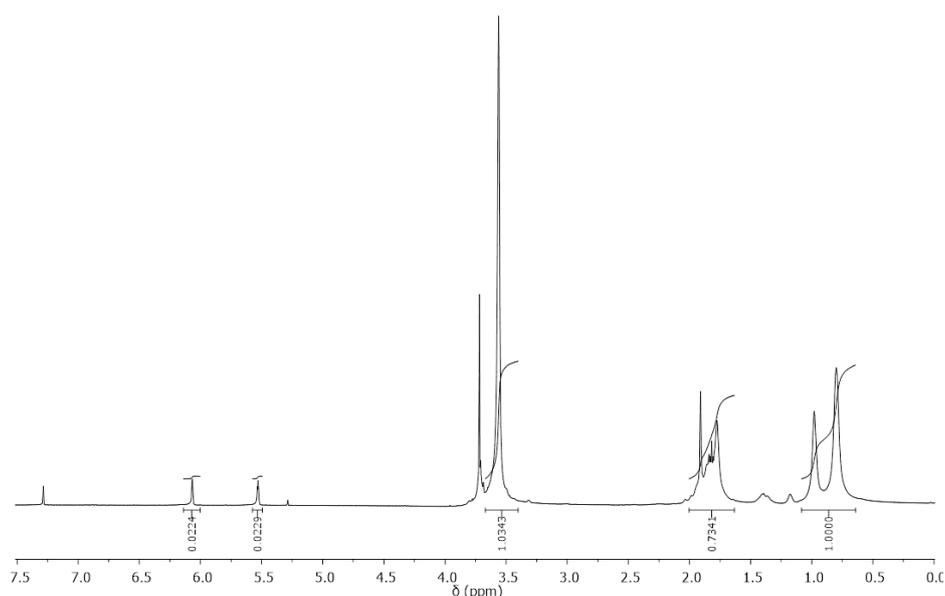


Figura 39. Espectro de RMN ^1H da alíquota final do produto da reação de polimerização de PMMA-OH (300 MHz, CDCl_3).

A conversão da polimerização do PS-OH não foi determinada por RMN ^1H , pois a alíquota final da reação não foi coletada. No entanto, o cálculo do rendimento da reação foi realizado via gravimetria. Os valores estão apresentados na Tabela 8.

A reação do PMMA-OH produziu um sólido branco com um rendimento de 80%. A reação do PS-OH produziu um sólido com partículas muito finas de coloração branca e um rendimento de 69%.

Tabela 8. Massa molar média calculada por GPC (M_{n_GPC}), polidispersidade (PDI), massa molar teórica ($M_{n_teórica}$), conversão e rendimento de PMMA-OH e PS-OH.

Polímero	M_{n_GPC} ⁱ (g mol^{-1})	PDI (M_w/M_n)	$M_{n_teórica}$ (g mol^{-1})	Conversão ^{iv} (%)	Rendimento ^v (%)
PMMA-OH	10700	1,88	24900 ⁱⁱ	93,0	80
PS-OH	18500	1,30	34000 ⁱⁱⁱ	ND ^{vi}	69

ⁱ Padrão de PS. ⁱⁱ Calculada a partir da fórmula: $M_{n_teórica} = MM ([M_0]/[I_0]) \times \text{conversão} + 282$, sendo MM= massa molar; $[M_0]$ = concentração inicial de monômero; $[I_0]$ = concentração inicial de iniciador; 282= massa molar de 2,2,2-tribromoetanol. ⁱⁱⁱ Calculada a partir da fórmula: $M_{n_teórica} = MM ([M_0]/[I_0]) \times \text{rendimento} + 282$ ^{iv} Conversão calculada por RMN ^1H . ^v Rendimento gravimétrico. ^{vi} Não determinado.

A massa molar numérica média (M_n) e a polidispersidade (PDI) foram determinadas por GPC e os cromatogramas estão apresentados na Figura 40.

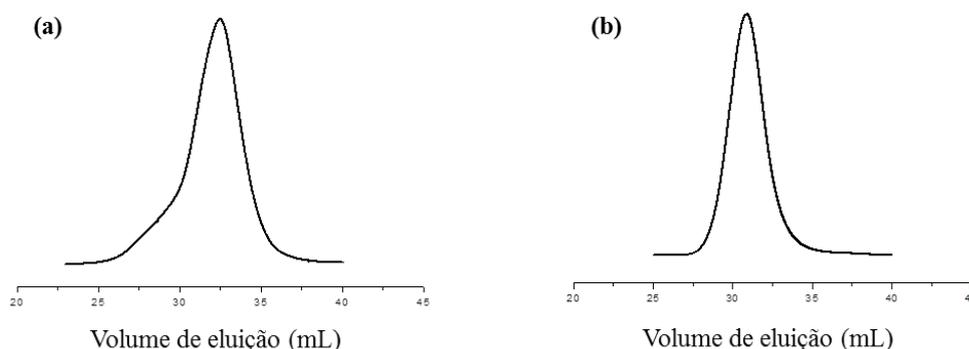


Figura 40. Cromatogramas de GPC dos homopolímeros (a) PMMA-OH e (b) PS-OH.

Observa-se que o homopolímero PMMA-OH apresentou uma PDI alargada, provavelmente devido à alta conversão obtida nesta polimerização, que torna o meio reacional mais susceptível a reações de terminação⁴⁹.

Além disso, estudos com o iniciador tipo trihaletanol sugerem que este pode iniciar a ATRP através dos outros dois halogênios presentes no terminal da cadeia (Figura 38) gerando polímeros ramificados⁷⁸. Como este composto apresenta uma iniciação mais lenta da polimerização⁶⁸, resultaria em diferentes tamanhos das cadeias poliméricas.

5.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS COPOLÍMEROS

O comportamento térmico dos polímeros foi avaliado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). A Figura 41 apresenta a sobreposição dos termogramas de TGA do PLA-Br(1), macroiniciador, do PLA-b-PMMA e do PMMA-OH. O termograma do copolímero apresenta as perdas de massa referentes ao homopolímero PLA, com temperatura máxima de degradação a 322°C, e ao polímero PMMA-OH a 401°C.

Observa-se que o homopolímero PMMA-OH apresenta dois processos de perda de massa. Norman e colaboradores descrevem que o PMMA obtido por polimerização radicalar apresenta uma degradação característica, geralmente dividida em três etapas de degradação, a primeira referente à quebra das ligações cabeça-cabeça, em 170°C, a segunda referente à decomposição térmica dos grupos terminais insaturados a 250°C e a

terceira, em temperatura acima de 330°C, às cadeias saturadas⁹⁰. Na curva de TGA do PLA-b-PMMA, também se observam estas perdas de massa características do segmento PMMA, além da perda inicial correspondente ao PLA.

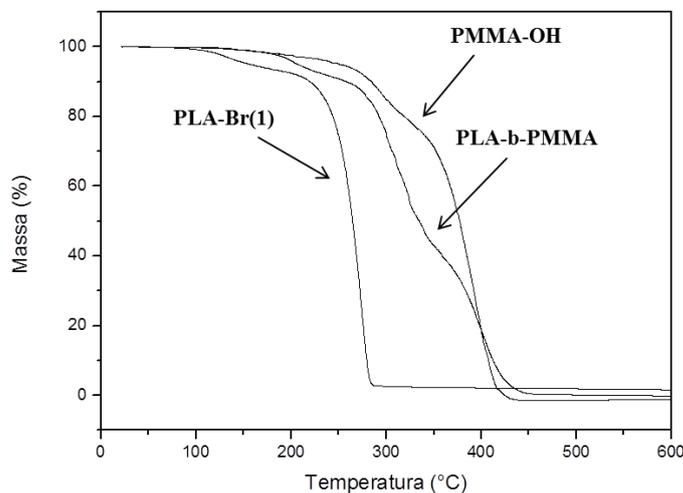


Figura 41. Sobreposição das curvas de TGA de PLA-Br(1), PLA-b-PMMA e PMMA-OH.

A Figura 42 apresenta a sobreposição dos termogramas de TGA de PLA-Br(2), macroiniciador, de PLA-b-PS e PS-OH. Observa-se nitidamente que a curva do copolímero apresenta duas perdas de massa, a primeira corresponde ao bloco de PLA e a segunda ao bloco de PS.

O PLA-Br(2), assim como o PLA-Br(1) apresentam uma perda de massa inicial com temperatura máxima de degradação em aproximadamente 145°C, que pode ser referente a presença de solvente no polímero.

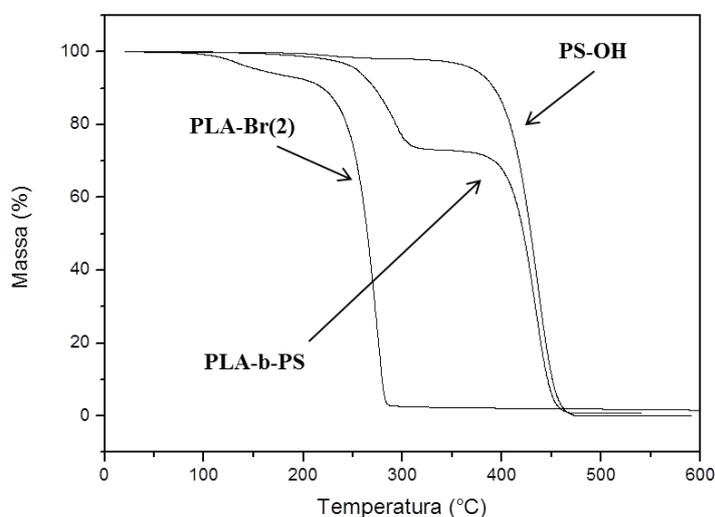


Figura 42. Sobreposição das curvas de TGA de PLA-Br(2), PLA-b-PS e PS-OH.

As temperaturas de degradação máxima estão apresentadas na Tabela 9. O PS-OH e PMMA-OH apresentam temperaturas de degradação máxima maior que o PLA-Br(1) e PLA-Br(2). Observa-se que a temperatura de degradação máxima do PLA-Br aumenta nos copolímeros, principalmente para o copolímero PLA-b-PMMA, indicando um aumento da estabilidade térmica deste polímero quando ligado quimicamente com PMMA-OH ou PS-OH.

Tabela 9. Temperaturas de degradação máxima obtidas por TGA.

Polímero	Temperatura de degradação máxima (°C)			
	1° processo	PLA	PMMA	PS
PLA-Br (1)	150	290	-	-
PLA-Br (2)	146	282	-	-
PMMA-OH	295	-	396	-
PS-OH	-	-	-	435
PLA-b-PMMA	201	322	401	-
PLA-b-PS	-	292	-	434

Os resultados da composição dos copolímeros obtidos por RMN ^1H , calculados de acordo com as equações descritas na parte experimental foram comparados com os valores obtidos por TGA e são mostrados na Tabela 10. Visto que os termogramas dos

copolímeros apresentam dois processos de perda de massa distintos, o primeiro entre 200 e 300°C, correspondendo ao PLA e o segundo entre 300 e 500°C à degradação térmica do PMMA ou PS, é possível obter a composição mássica do copolímero.

Tabela 10. Composição molar e mássica dos copolímeros calculada por RMN ¹H e por TGA.

Copolímero	Comp. Molar		Comp.		Comp.		Comp. Molar	
	RMN ¹ H (%)		Mássica RMN ¹ H (%)		Mássica TGA (%)		teórica (%)	
	PLA	PMMA ou PS	PLA	PMMA ou PS	PLA	PMMA ou PS	PLA	PMMA ou PS
PLA-b-PMMA	38,3	61,7	30,8	69,2	41,3	58,7	40,5	59,5
PLA-b-PS	24,4	75,6	18,3	81,7	27,6	72,4	40,0	60,0

A composição molar teórica do copolímero PLA-b-PMMA está coerente com o valor obtido por RMN ¹H. Porém a composição mássica obtida por RMN ¹H difere dos valores obtidos por TGA, que pode ser explicado pelo termograma do copolímero PLA-b-PMMA apresentar uma perda de massa com menor estabilidade térmica, característica da degradação de PMMA obtido via polimerização radicalar livre. Observa-se na Tabela 9 que os polímeros que contém MMA apresentam os processos de perda de massa com temperaturas referentes à decomposição térmica dos grupos terminais insaturados e as cadeias saturadas do polímero.

A composição molar teórica do copolímero PLA-b-PS mostra que a quantidade de PLA no copolímero deveria ter sido maior do que foi obtido nos resultados por RMN ¹H. Esse resultado indica que deve ter ocorrido uma ineficiência do iniciador, isto é, somente parte do iniciador levou à polimerização do St.

Os polímeros também foram submetidos à análise de DSC e os resultados estão apresentados na Tabela 11 e as curvas do segundo aquecimento na Figura 44. Na curva do segundo aquecimento dos termogramas de DSC do PLA-Br (1) e do PLA-Br (2) observa-se somente a presença da temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 30°C, pois estes polímeros foram obtidos do monômero D,L-lactídeo que levou a formação de um produto racêmico e, portanto, amorfo, como descrito na literatura³⁰. Na curva do primeiro aquecimento do PLA-Br(2) é observado um pico de fusão, em

aproximadamente 150°C, indicando presença de domínios cristalinos, no entanto quando o produto é resfriado não se reorganiza para formar regiões cristalinas novamente (Figura 43).

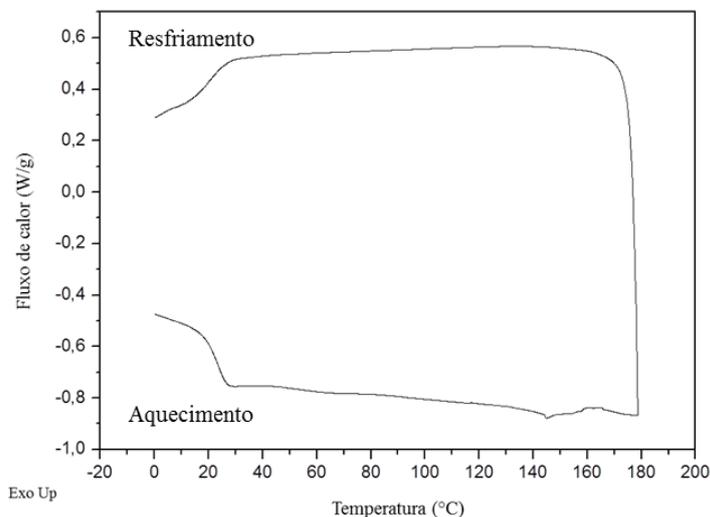


Figura 43. Curva do primeiro aquecimento e resfriamento do termograma de DSC de PLA-Br(2).

Nos termogramas dos homopolímeros PMMA e PS também se observou somente uma T_g , pois são totalmente amorfos, a 115 e 98 °C, respectivamente. Na análise do copolímero PLA-b-PS foram observadas duas T_g s uma referente ao PLA e a outra ao PS, o que indica a formação do copolímero em bloco e a imiscibilidade entre os mesmos. No termograma do PLA-PMMA foi observada apenas uma T_g , com valor intermediário aos valores das T_g s dos seus precursores, indicando que o PLA e PMMA são miscíveis^{78,79}. A sobreposição das curvas de DSC dos copolímeros com seus respectivos macroiniciadores, o PMMA ou PS para comparação, estão apresentados na Figura 44, onde é possível observar esse comportamento das temperaturas de transição vítrea dos copolímeros.

Tabela 11. Resultados obtidos por DSC.

Polímero	$T_{g_PLA}^i$ (°C)	$T_{g_PMMA}^{ii}$ (°C)	$T_{g_PS}^{iii}$ (°C)	T_g (°C) ^{iv}
PLA-Br (1)	30	-	-	NO ^v
PLA-Br (2)	27	-	-	NO
PMMA-OH	-	115	-	NO
PS-OH	-	-	98	NO
PLA-PMMA	NO	NO	-	66
PLA-PS	42	-	86	NO

ⁱ Temperatura de transição vítrea de PLA; ⁱⁱ Temperatura de transição vítrea de PMMA-OH; ⁱⁱⁱ Temperatura de transição vítrea de PS-OH; ^{iv} Temperatura de transição vítrea não referente ao PLA, PMMA e PS; ^v NO: não observado.

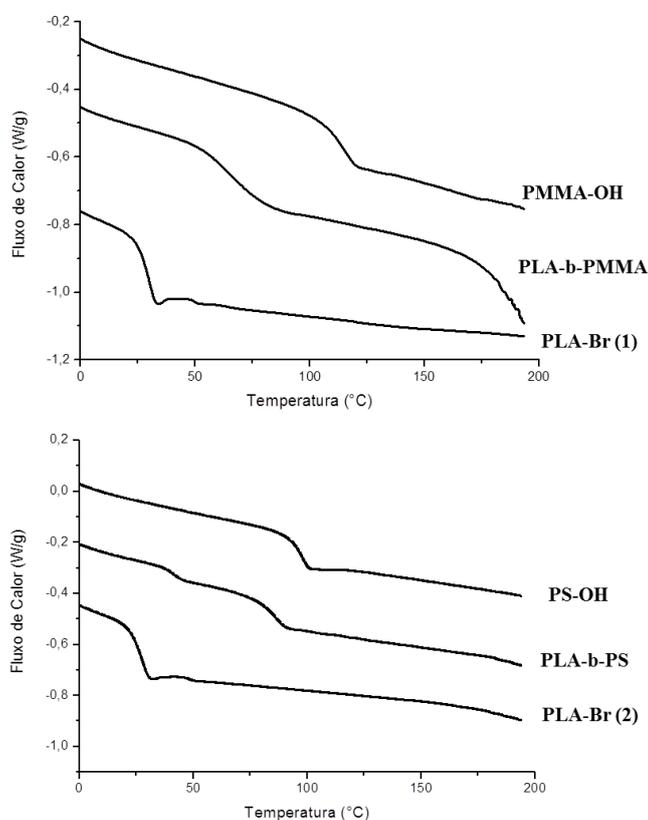


Figura 44. Curva do segundo aquecimento dos termogramas de DSC (a) PLA-Br (1), PMMA-OH e PLA-b-PMMA e (b) PLA-Br (2), PS-OH e PLA-b-PS, utilizando taxa de 20°Cmin⁻¹.

5.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COPOLÍMEROS

O comportamento mecânico dos produtos foi avaliado por resistência à flexão. A Figura 45 apresenta os gráficos da sobreposição das curvas obtidas nos testes de resistência à flexão, onde se observa a deformação do material quando submetido à certa tensão. Na Tabela 12 estão apresentados os valores dos módulos de elasticidade na flexão e de resistência na flexão máxima, que é a tensão máxima desenvolvida em um corpo de prova antes que ele sofra fratura. Para os testes foi utilizado apenas o PLA-Br (2), pois a quantidade de amostra de PLA-Br (1) era insuficiente.

Tabela 12. Resultados de resistência à flexão de PLA-Br(2), PMMA-OH, PS-OH, PLA-b-PMMA e PLA-b-PS.

Polímero	Módulo de elasticidade na flexão (MPa)	Resistência na flexão máxima (MPa)
PLA-Br(2)	NR ¹	NR
PMMA-OH	2487±88	22,5±2,3
PS-OH	2754±39	10,1±1,0
PLA-PMMA	2124±433	23,0±3,7
PLA-PS	2679±266	18,8±2,8

¹Valores não representativos.

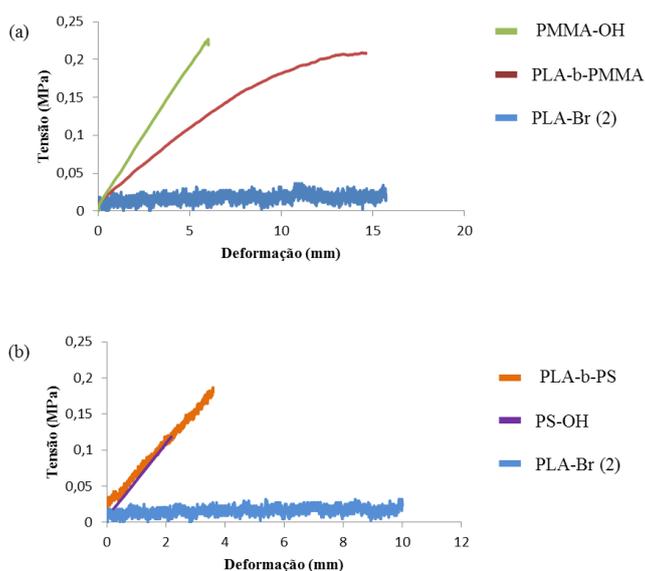


Figura 45. Sobreposição das curvas do teste para a determinação da resistência à flexão (a) PLA-Br (2), PMMA-OH e PLA-b-PMMA e (b) PLA-Br (2), PS-OH e PLA-b-PS.

O PLA-Br apresentou escoamento viscoso devido a menor massa molar e, portanto, não foi possível avaliar sua resistência à flexão e os valores de módulo de elasticidade na flexão e resistência na flexão máxima não foram representativos.

Observa-se que o copolímero PLA-b-PMMA exigiu uma tensão menor do que o PMMA-OH para o mesmo grau de deformação. Considerando a composição molar desse copolímero, obtida por RMN ^1H , de aproximadamente 40% de PLA e 60% de PMMA, houve uma diminuição da rigidez do PMMA quando ligado ao PLA. Em relação aos valores de resistência à flexão máxima não foi observada modificações significativas.

Para o teste realizado com PLA-b-PS, observa-se pela sobreposição das curvas de tensão versus deformação, que o copolímero suporta uma tensão maior do que o PS-OH antes de fraturar. Há um aumento na flexibilidade do PS-b-PLA, já que a composição molar do copolímero obtida por RMN ^1H é de 25% de PLA e 75% de PS. Por outro lado houve também um aumento considerável na rigidez comparado ao PLA-Br(2). Para o módulo de elasticidade na flexão não foi observado diferença significativa, o PLA-b-PS apresentou módulo de 2679 MPa e o PS-OH, de 2754 MPa. Portanto, o PS copolimerizado ao PLA tem a capacidade de melhorar a propriedade mecânica de ambos os polímeros, principalmente do PLA que não apresentava resistência alguma.

5.6 BIODEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS E COPOLÍMEROS

Polímeros são potenciais substratos para microrganismos, incluindo bactérias e fungos. A biodegradabilidade do polímero depende da sua composição molecular, massa molecular, cristalinidade e a presença de microrganismos específicos^{91,92}. Portanto, para avaliar a biodegradabilidade dos copolímeros PS-b-PLA e PMMA-b-PLA foram sintetizados, nas mesmas condições de polimerização ATRP, os homopolímeros PMMA-OH e PS-OH, assim como um PLA-Br via ROP.

5.6.1 Características do composto orgânico utilizado nos testes de biodegradação

A composição físico-química do composto orgânico (solo) usado na compostagem determina a eficácia do processo de biodegradação, pois influencia o crescimento dos microrganismos. Portanto, parâmetros como temperatura, umidade, pH,

nitrogênio total, fósforo total e carbono orgânico foram determinados antes das amostras serem enterradas para garantir a eficiência do teste de biodegradação. Os valores estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Características do composto orgânico (solo).

Parâmetros	Resultados
Temperatura (°C)	30
Umidade (%)	41
pH	7,7
Nitrogênio total (%)	0,24
Fósforo total (%)	0,16
Carbono orgânico (%)	4,0

O crescimento microbiano pode ser controlado por meio de manipulações físicas e químicas de ambientes artificiais⁹¹. Inicialmente foi realizado um teste biológico utilizando um meio de cultura com as características físico-químicas do composto orgânico para verificar o crescimento de bactérias e fungos. Os resultados da contagem total de bactérias e das contagens de fungos foi de $1,36 \cdot 10^7$ e $1,15 \cdot 10^4$, respectivamente, expressos em unidades formadoras de colônias por mililitro (UFC/ml), indicando a existência de bactérias e fungos no composto, logo apto para os testes de compostagem das amostras de PLA-Br(2), PS-OH, PMMA-OH, PLA-b-PS e PLA-b-PMMA.

5.6.2 Variação da massa residual

A variação dos valores médios de massa residual dos polímeros PLA-Br(2), PS-OH, PMMA-OH, PLA-b-PS e PLA-b-PMMA, em triplicata, está mostrada na Figura 46. O controle de perda de massa é amplamente aplicada em testes de degradação, embora não comprove diretamente a biodegradação⁹². O PLA-Br(2) apresentou um aumento no valor de massa após 30 de 9% e 60 dias de 6%, esse aumento pode ser atribuído a presença de microrganismos⁹¹, ou a absorção de água pelo polímero⁹³. Após 120 dias o polímero apresentou perda de massa, de 12,5%, indicando a degradação por microrganismos.

Para os demais polímeros PS-OH, PMMA-OH, PLA-b-PS e PLA-b-PMMA não foi observada variação de massa.

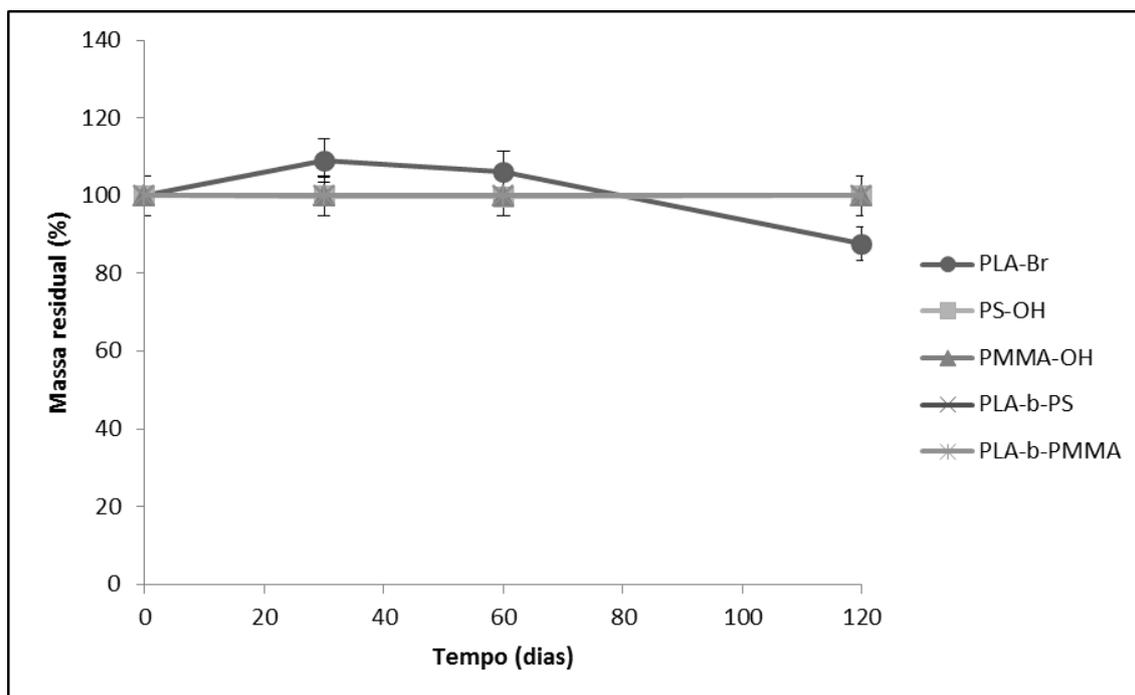


Figura 46. Massa residual das amostras PLA-Br(2), PS-OH, PMMA-OH, PLA-b-PS e PLA-b-PMMA antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem.

5.6.3 Avaliação da modificação física

A avaliação qualitativa das alterações visíveis na superfície de plásticos é de grande importância, pois após a colonização microbiana a degradação inicia na superfície⁹¹. Efeitos usados para descrever a degradação são a rugosidade da superfície, a formação de buracos ou rachaduras, a fragmentação, alterações na cor e formação de biofilmes na superfície do polímero. Essas mudanças não comprovam a presença de um processo de biodegradação, mas essas alterações visuais podem ser usadas como indicativo de ataque microbiano⁹².

A Figura 47 apresenta fotografias das amostras, antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem. Observa-se que a amostra de PLA-Br(2), inicialmente clara e translúcida torna-se rugosa e opaca, indicando o início da degradação. A amostra também apresenta pontos esbranquiçados, o branqueamento da superfície pode ser avaliado como um sinal de degradação hidrolítica, pois induz uma mudança no índice de refração do material como consequência da absorção e/ou formação de água⁹⁴. Após

120 dias ocorreu à deformação do material, observou-se um aparente estofamento e posterior quebra, que pode ser causada por ação de fungos após penetrar no polímero⁹².

As amostras de PMMA-OH, PLA-b-PS e PLA-b-PMMA, apresentaram a superfície contendo o composto orgânico aderido, porém não se verificou mudança na estrutura e na coloração. O PS-OH não apresentou nenhuma modificação visível.

Os copolímeros apresentam coloração azul, mais pronunciado no PLA-b-PMMA, proveniente do cobre utilizado na polimerização ATRP. Apesar de esses produtos terem sido filtrados em coluna de alumina básica para retirada do cobre residual, restaram resquícios desse metal.

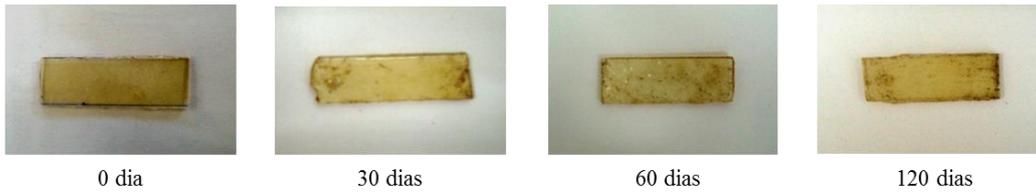
A microscopia óptica, realizada antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem sem tratamento prévio, como lavagem, está mostrada na Figura 48. Observa-se na amostra de PLA-Br(2) após 30 dias, pontos escuros, referentes aos pontos esbranquiçados visto no corpo de prova, e para 60 e 120 dias incrustações do composto orgânico.

O PMMA-OH e o PLA-b-PMMA após 60 dias de compostagem, apresentaram coloração avermelhada. Esses pigmentos são tipicamente oriundos de fungos e tendem a difundir-se na matriz polimérica⁹⁵ e, possivelmente possuem afinidade com o polímero PMMA. Os copolímeros PLA-b-PS e PLA-b-PMMA apresentam grande quantidade de composto orgânico aderido indicando que os microrganismos estão presentes na superfície destes materiais.

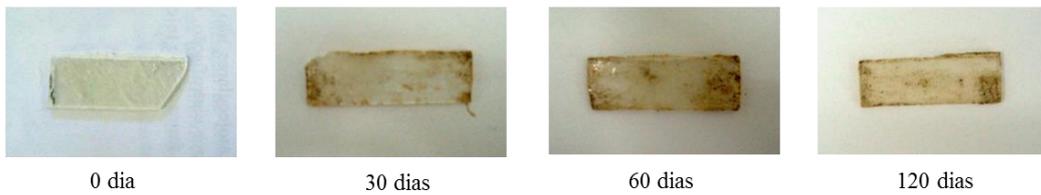
(a) PLA-Br



(b) PS-OH



(c) PMMA-OH



(d) PLA-b-PS



(e) PLA-b-PMMA

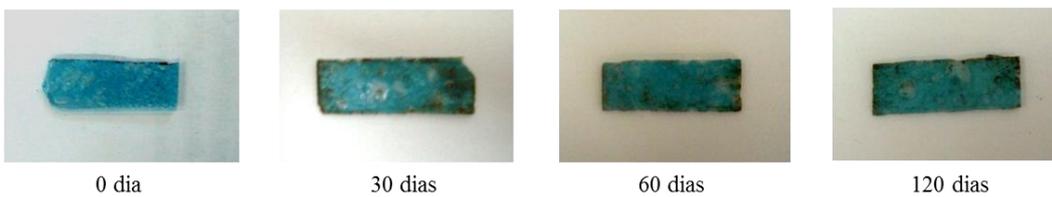
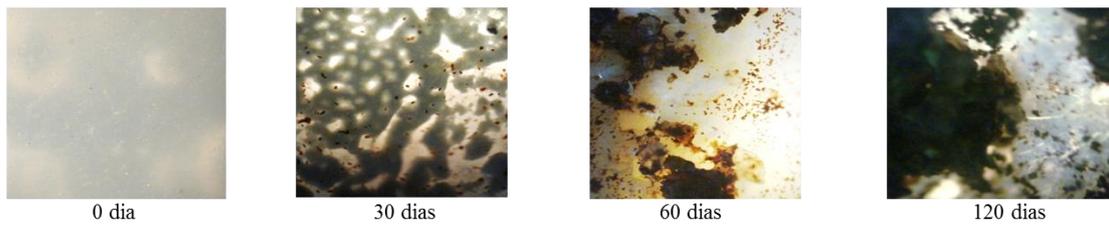
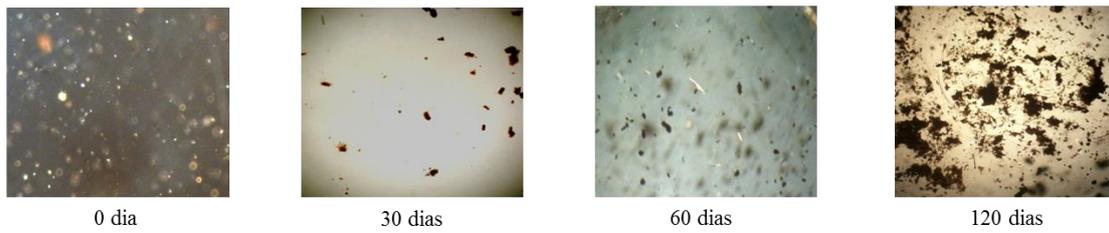


Figura 47. Fotografias das amostras de (a) PLA-Br(2); (b) PMMA-OH; (c) PS-OH; (d) PLA-b-PMMA e (e) PLA-b-PS antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem.

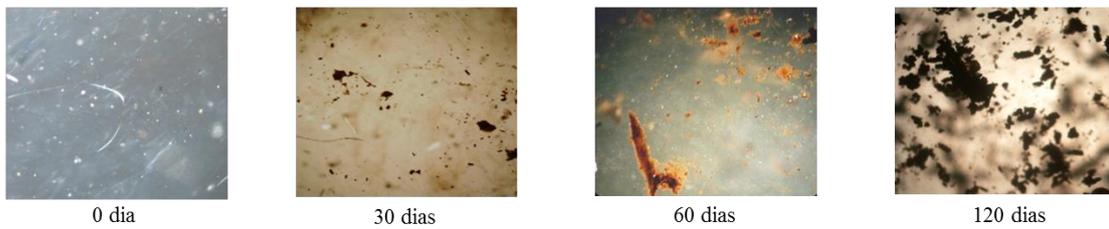
(a) PLA-Br



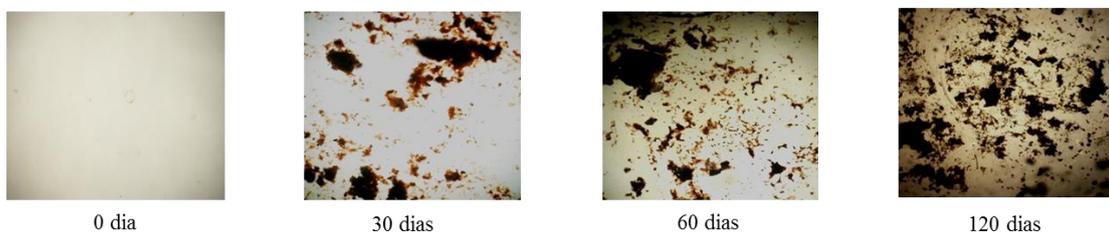
(b) PS-OH



(c) PMMA-OH



(d) PLA-b-PS



(e) PLA-b-PMMA

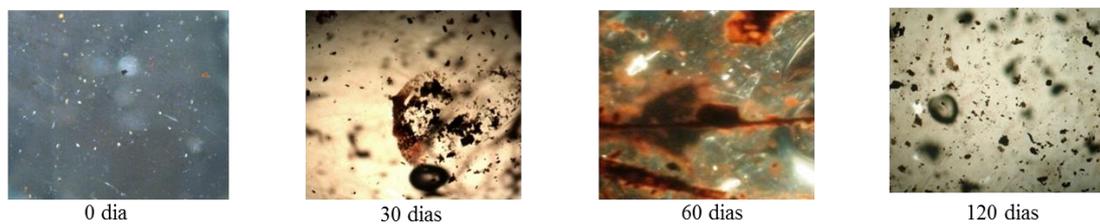


Figura 48. Microscopia ótica das amostras de (a) PLA-Br(2); (b) PMMA-OH; (c) PS-OH; (d) PLA-b-PMMA e (e) PLA-b-PS antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem, aumento de 4x.

As micrografias de MEV da superfície de PLA-Br(2) (Figura 49) mostram a degradação do polímero, pode-se observar alterações superficiais nas micrografias do polímero após 30, 60 e 120 dias de exposição em composteira. A aparente deterioração da superfície polimérica é referente aos pontos esbranquiçados verificados nas fotografias deste polímero, indicando a possível ocorrência de hidrólise.

A presença de microrganismos na amostra de PLA-Br após 30 dias de compostagem, pode ser observada nas micrografias através da adesão microbiana na superfície do polímero (Figura 50). O aspecto físico da superfície deste polímero auxilia para a adesão microbiana, visto que a extensão da colonização microbiana parece aumentar conforme a rugosidade da superfície aumenta, o que diminui as forças de cisalhamento e ocasiona uma maior área superficial⁹⁶. O aumento de massa verificado para este polímero pode ser explicado pela adesão destes microrganismos.

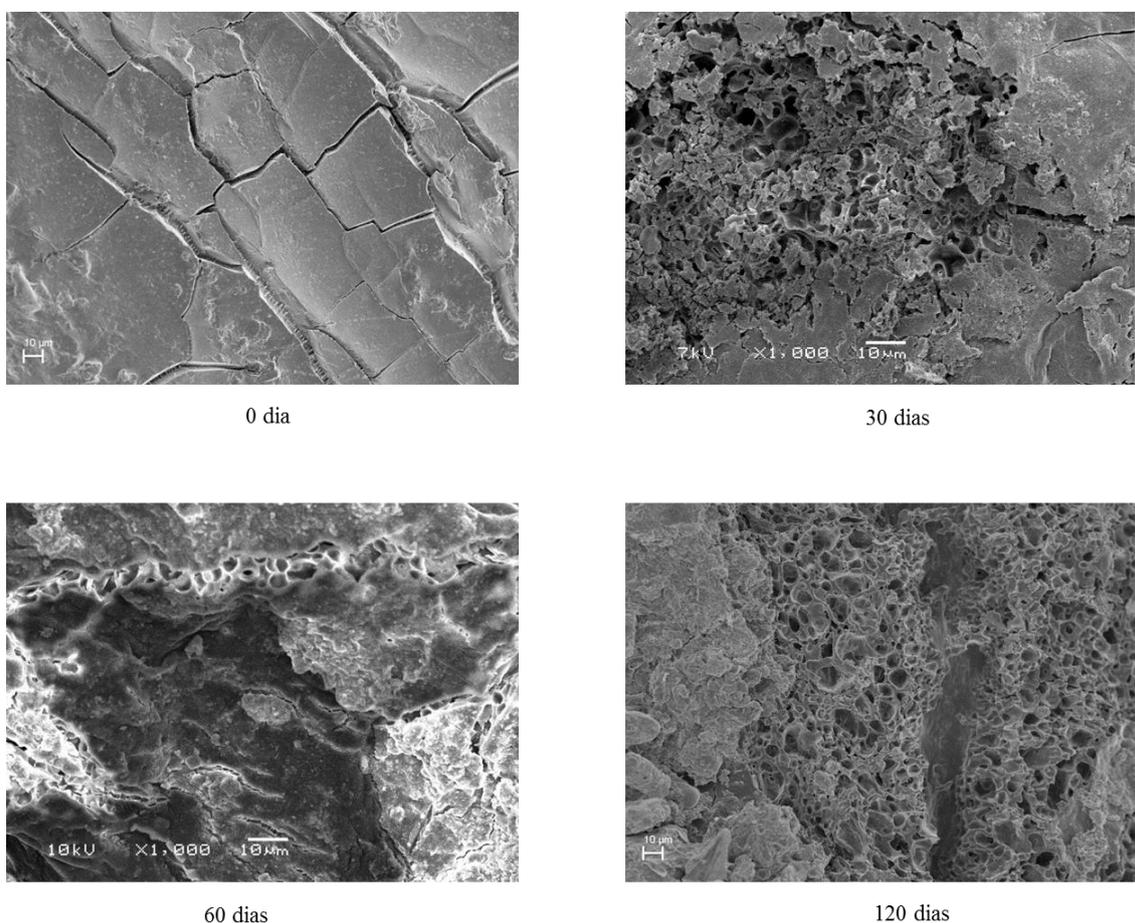


Figura 49. Micrografias de MEV da superfície da amostra PLA-Br(2) antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem, aumento de 1000x.

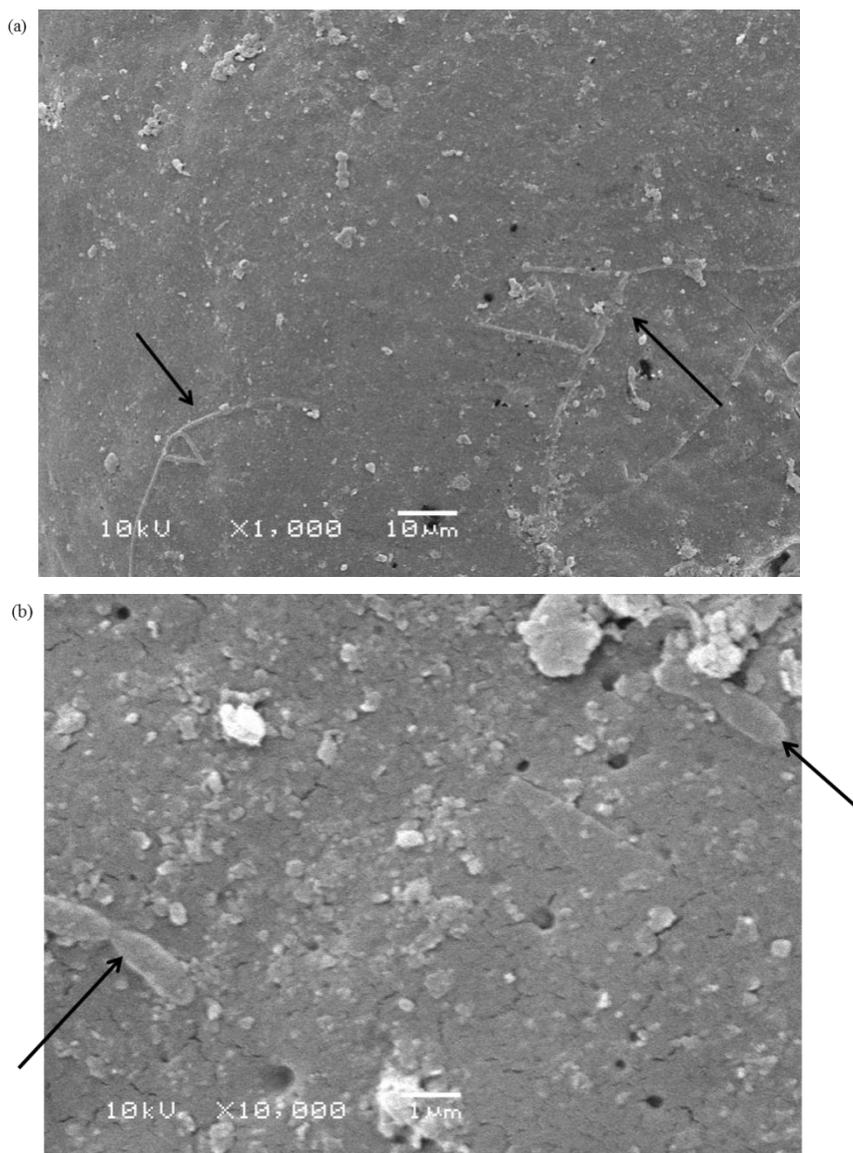


Figura 50. Micrografia de MEV da superfície da amostra PLA-Br(2) após 30 dias de compostagem, (a) aumento de 1000x e (b) aumento de 10000x. As setas indicam o crescimento microbial em forma de rastros, Figura 50a, e em forma de bacilos, Figura 50b.

As Figuras 51 e 52 apresentam as micrografias de MEV dos polímeros PS-OH e PMMA-OH, respectivamente, antes e após a compostagem. As amostras não apresentam modificação visível na superfície e nenhuma indicação de degradação na estrutura polimérica. Verifica-se nos polímeros, desenterrados após 30 e 60 dias, pequena quantidade de composto orgânico aderido na superfície.

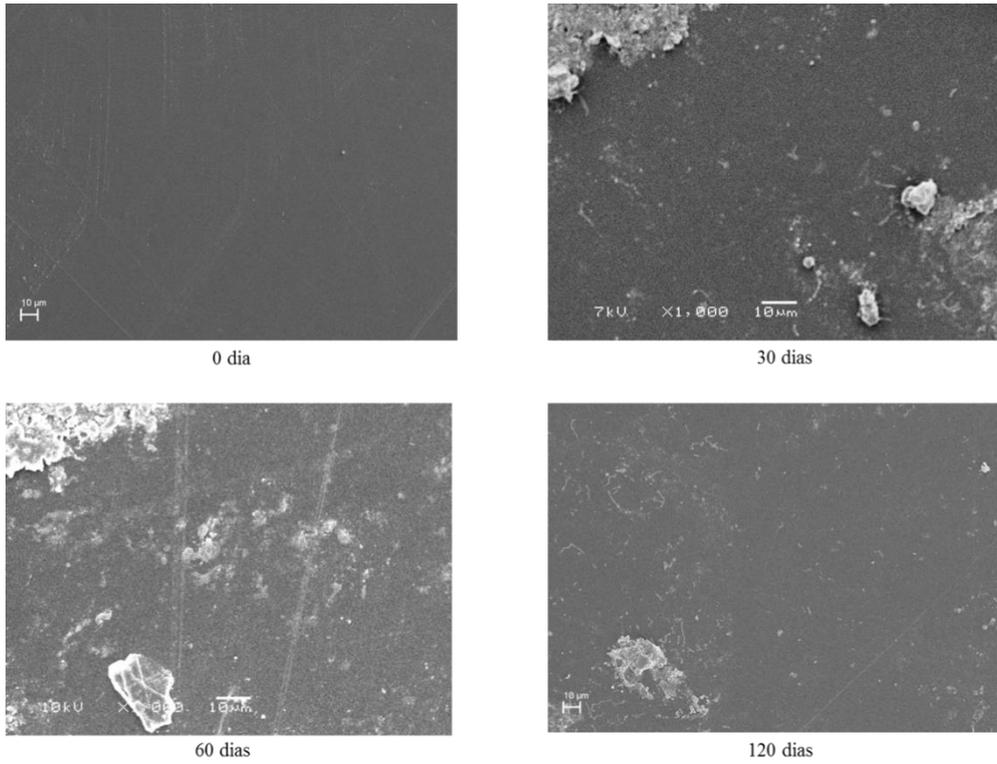


Figura 51. Micrografias de MEV da superfície da amostra PS-OH antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem, aumento de 1000x.

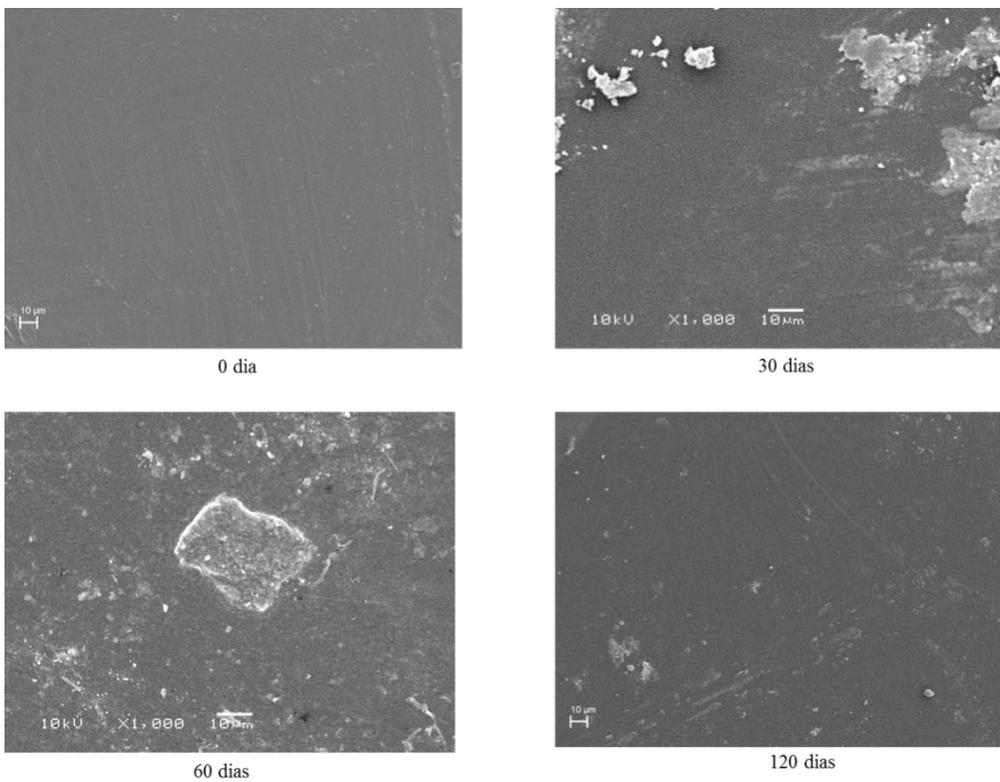


Figura 52. Micrografias de MEV da superfície da amostra PMMA-OH antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem, aumento de 1000x.

As micrografias de MEV dos copolímeros PLA-b-PS e PLA-b-PMMA, antes e após 30, 60 e 120 dias de compostagem, estão mostradas nas Figuras 53 e 54 respectivamente.

Na micrografia do PLA-b-PS após 30 dias, verifica-se a presença de microrganismo na superfície polimérica, porém não é observada, para nenhum dos tempos de compostagem, a degradação da matriz do polímero. Para ambos copolímeros constata-se uma grande quantidade de composto orgânico aderido na superfície, indicando afinidade do composto com os copolímeros. Estudos indicam que o cobre apresenta propriedades antibacterianas quando presentes em grandes quantidades⁹⁷, o que poderia estar interferindo no ataque microbiano a estes polímeros.

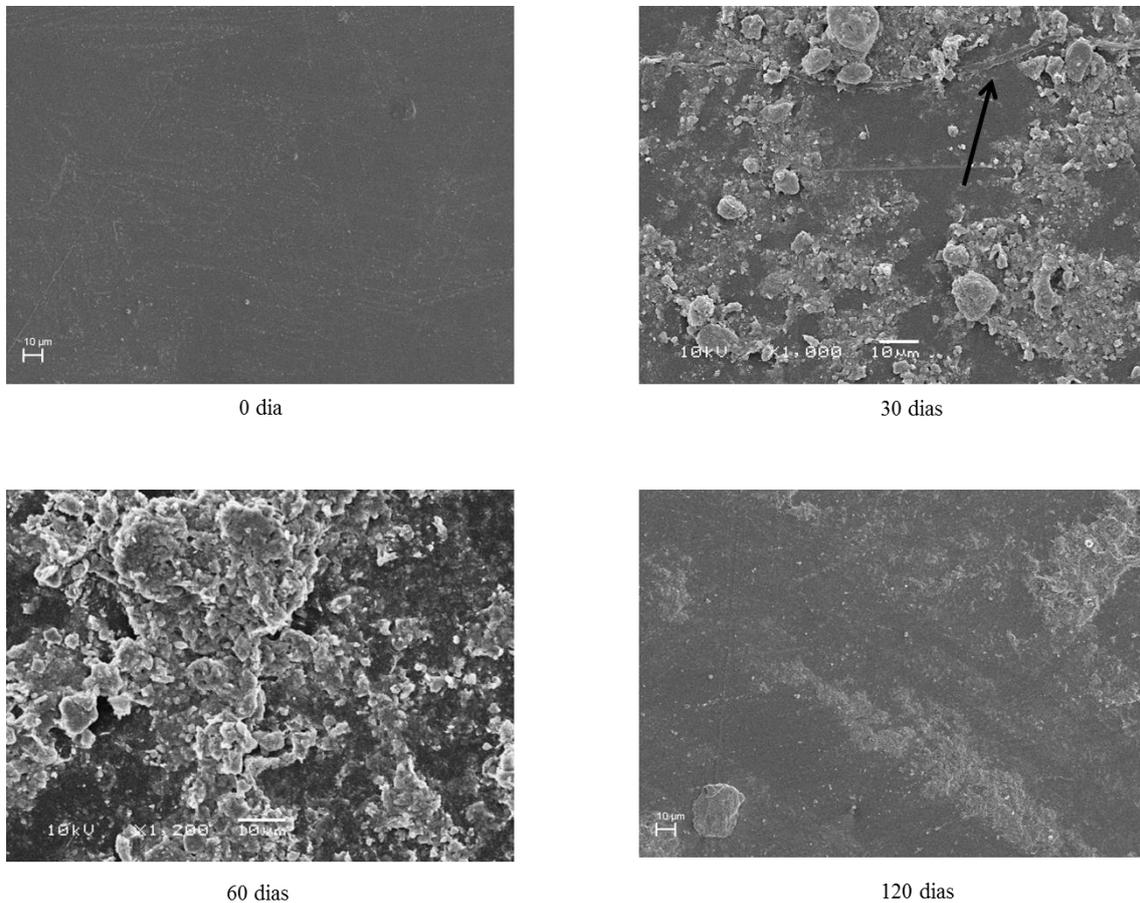


Figura 53. Micrografias de MEV da superfície da amostra PLA-b-PS antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem, aumento de 1000x. As setas indicam o crescimento microbial.

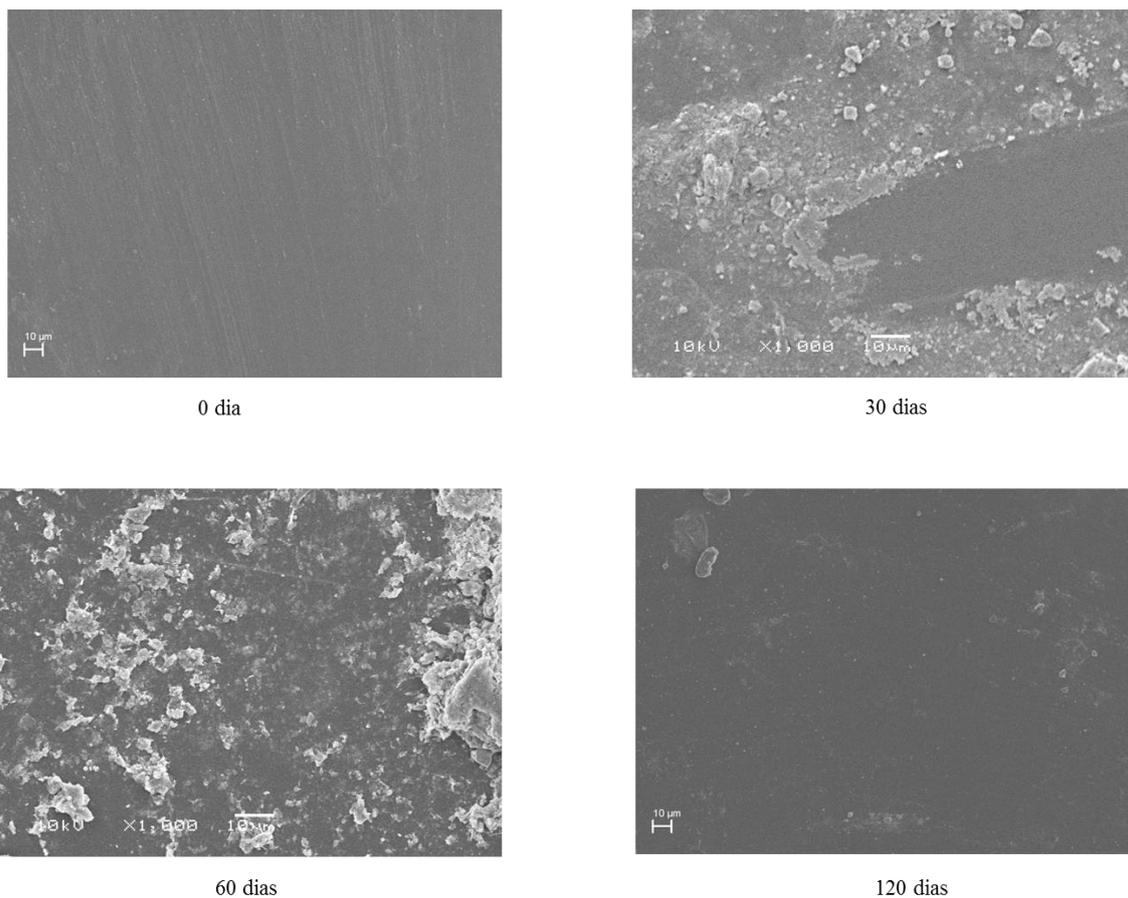


Figura 54. Micrografias de MEV da superfície da amostra PLA-b-PMMA antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem, aumento de 1000x.

5.6.4 Verificação da massa molar em função da degradação

O processo de degradação de polímeros ocorre por meio da cisão das cadeias principais ou laterais. Diversos estudos relatam que a degradação do PLA ocorre através de hidrólise originando no meio, cadeias menores (oligômeros) com terminação ácido carboxílico⁹⁸. Deste modo a determinação da massa molar é um dos parâmetros fundamentais para estudar a degradação de um material.

Os polímeros PLA-Br(2), PS-OH, PMMA-OH, PLA-b-PS e PLA-b-PMMA antes e após o processo de compostagem foram analisados por GPC para determinação da massa molar e da polidispersidade, a sobreposição dos cromatogramas das amostras estão apresentados na Figura 55 e os valores descritos na Tabela 14.

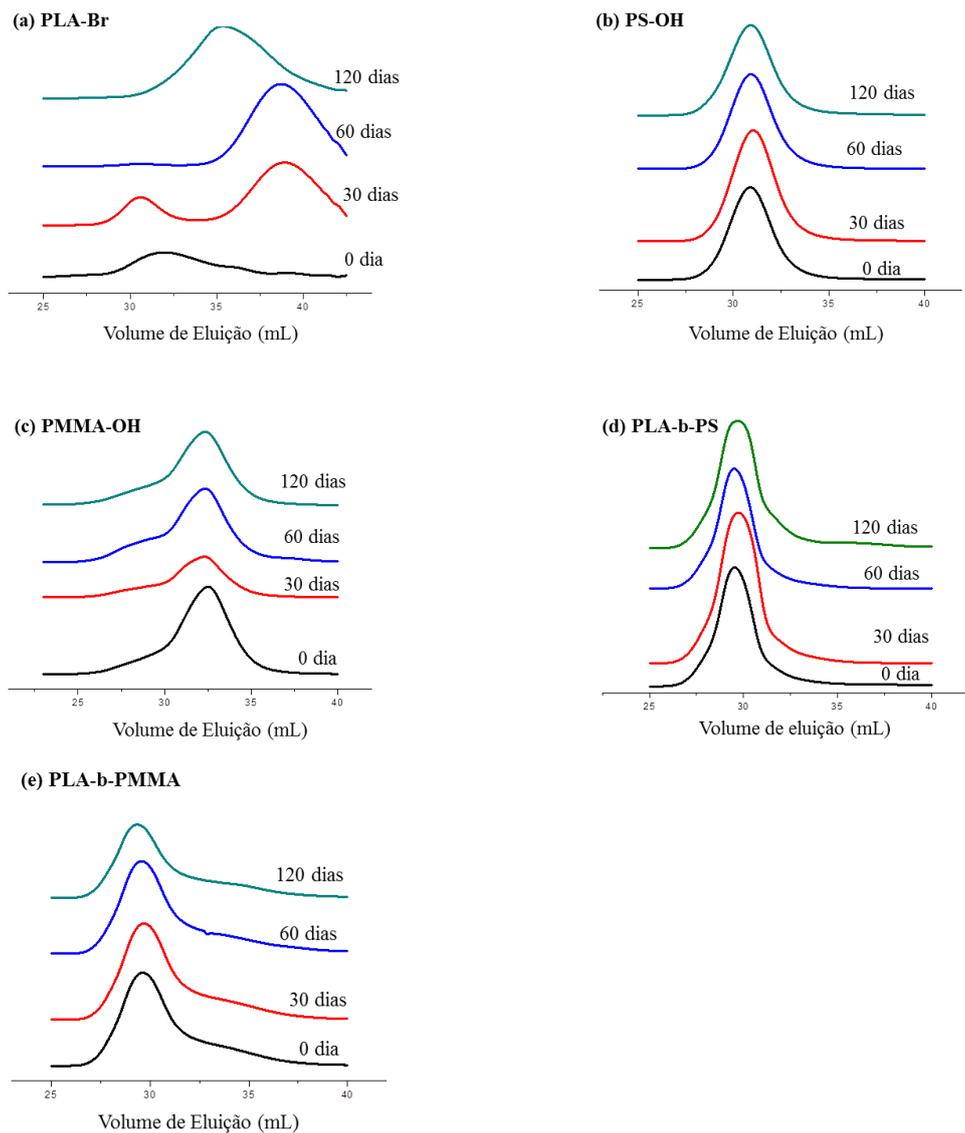


Figura 55. Sobreposição das curvas de GPC das amostras (a) PLA-Br(2); (b) PS-OH; (c) PMMA-OH; (d) PLA-b-PMMA e (e)PLA-b-PS antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem.

Tabela 14. Massa molar média calculada por GPC (M_{n_GPC}) e polidispersidade (PDI) das amostras PLA-Br(2), PS-OH, PMMA-OH, PLA-b-PS e PLA-b-PMMA antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem.

Polímero	Tempo de Análise (dias)	M_{n_GPC} (g/mol)		PDI (M_w/M_n)	
PLA-Br	0	9.443		1,5	
	*30	20.145	477	1,3	1,9
	*60	20.050	478	1,2	1,9
	120	1.660		2,3	
PS-OH	0	18.541		1,3	
	30	17.296		1,3	
	60	18.026		1,3	
	120	18.801		1,3	
PMMA-OH	0	10.706		1,9	
	30	12.296		2,1	
	60	10.631		2,5	
	120	12.094		1,9	
PLA-b-PS	0	33.515		1,3	
	30	31.411		1,4	
	60	33.007		1,4	
	*120	28.661	2.075	1,5	1,2
PLA-b-PMMA	0	15.704		2,3	
	30	15.054		2,3	
	60	13.715		2,6	
	120	14.085		2,7	

* curva bimodal

Nos cromatogramas do polímero PLA-Br(2), observa-se que após 30 e 60 dias de compostagem a curva se mostra bimodal, a parte desta curva com menor volume de eluição indica aumento na massa molar, que pode ser atribuído a contaminações presente na amostra devido as incrustações do composto orgânico ou ao método utilizado, pois a análise foi realizada com pedaço retirado da superfície aleatoriamente.

A outra parte da curva, referente ao maior volume de eluição apresentou valor de massa molar bastante baixo, devido a fragmentações que decompõe a cadeia do polímero em oligômeros⁹⁹. O PLA-Br(2) após 120 dias de compostagem apresentou curva monomodal indicando que todas cadeias do polímero apresentaram redução na massa molar de aproximadamente 83%.

Conforme já verificado nas micrografias os polímeros PMMA-OH e PS-OH não apresentam mudanças significativas na massa molar. Entretanto, para o copolímero PLA-b-PS após 120 dias de compostagem, observa-se uma curva bimodal, com um “ombro” referente à baixa massa molar, indicando cisão na cadeia polimérica.

Para o PLA-b-PMMA após 60 dias de compostagem observa-se um aumento na distribuição de massa molar, que pode ser atribuído ao avanço do processo de fragmentação e ataque no grupo éster lateral¹⁰⁰.

5.6.5 Avaliação da degradação térmica

As amostras PLA-Br(2), PS-OH, PMMA-OH, PLA-b-PS e PLA-b-PMMA, foram avaliadas quanto a sua estabilidade térmica por TGA, para verificar mudanças nas temperaturas de degradação máxima dos polímeros e na composição mássica dos copolímeros antes e após a exposição ao teste de biodegradação.

Observa-se na Figura 56, a sobreposição dos termogramas de TGA dos materiais. Os polímeros PS-OH e PMMA-OH não apresentaram nenhuma diferença significativa. As curvas de PS-OH apresentam temperaturas de degradação máxima de aproximadamente 430°C e o PMMA-OH de 395°C. As curvas de PMMA-OH antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem apresentam uma primeira perda de massa com temperatura de degradação aproximada de 290°C, típico de degradação de PMMA, como explicado anteriormente na caracterização térmica dos copolímeros e polímeros (secção 5.4).

Os copolímeros PLA-b-PMMA e PLA-b-PS também não apresentaram modificações significativas nas suas temperaturas de máxima degradação quando observada a sobreposição das curvas antes e após a compostagem, indicando que não ocorreram alterações em suas estabilidades térmicas. No entanto, o PLA-b-PS após o teste de degradação diminuiu a composição mássica do PLA no copolímero para 21% quando comparado com o copolímero antes de ser enterrado que era de 25%. O PLA-b-

PMMA não apresentou diferença na composição mássica representativa dos polímeros após teste de biodegradação.

O PLA-Br(2) como foi observado nas outras análises realizadas anteriormente apresentou degradação após serem enterrados em composteira. No entanto foi verificado um comportamento diferente do esperado após a deterioração do polímero, o PLA-Br(2) antes de enterrar apresentou menor estabilidade térmica do que as amostras de PLA-Br(2) após compostagem. Portanto, realizou-se análise de DSC para complementar o estudo do resultado obtido na análise de TGA, mostrado na Figura 57.

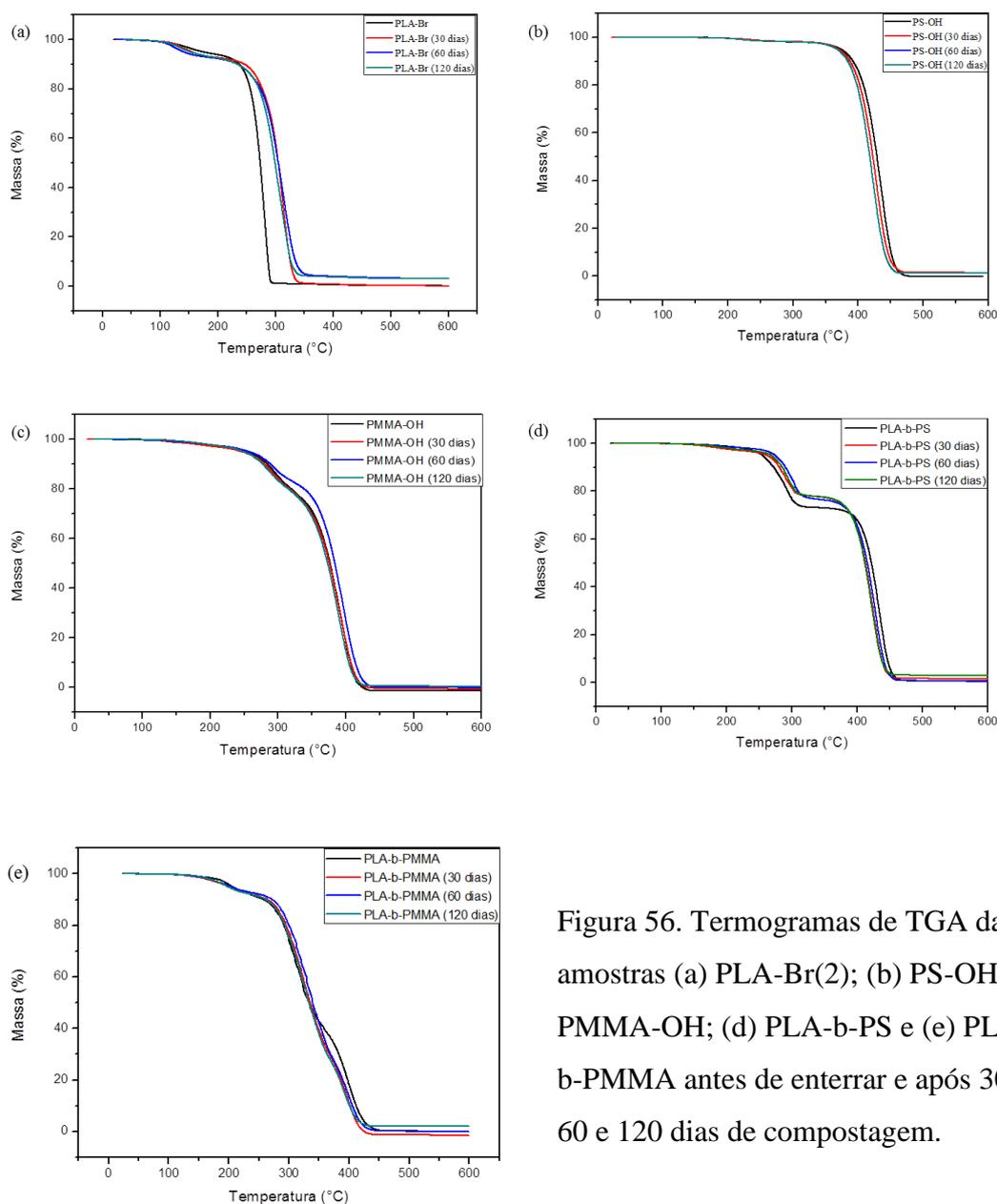


Figura 56. Termogramas de TGA das amostras (a) PLA-Br(2); (b) PS-OH; (c) PMMA-OH; (d) PLA-b-PS e (e) PLA-b-PMMA antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem.

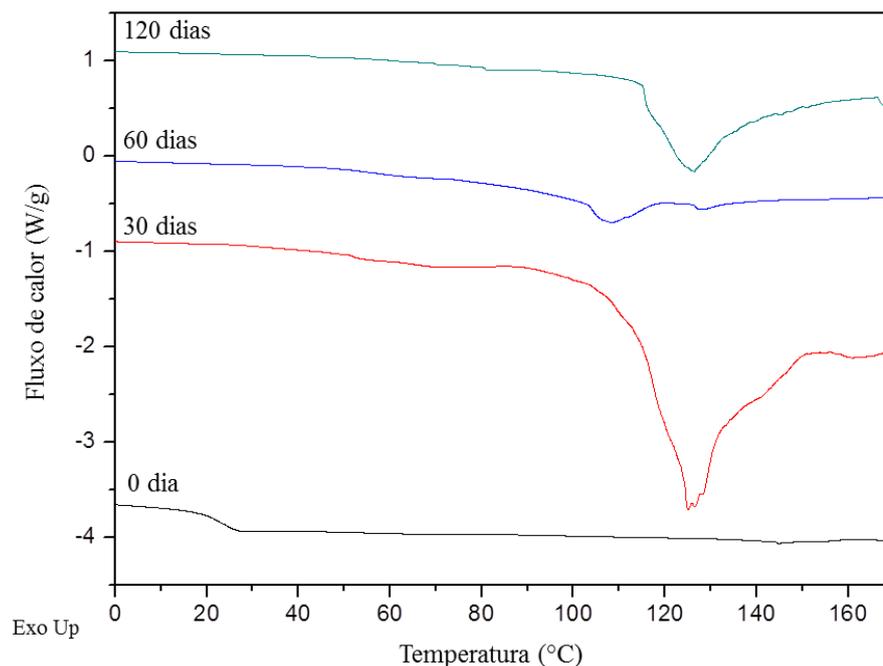


Figura 57. Sobreposição das curvas do primeiro aquecimento dos termogramas de DSC de PLA-Br(2) antes de enterrar e após 30, 60 e 120 dias de compostagem.

As curvas do primeiro aquecimento dos termogramas de PLA-Br(2), apresentam um aumento significativo nos picos que representam a temperatura de fusão do polímero. É reportado na literatura que o aumento do grau de cristalinidade do PLA é esperado, sendo atribuído a dois fatores; o primeiro, relacionado ao fato dos polímeros semicristalinos sofrerem degradação predominantemente nas regiões amorfas por um processo aleatório e autocatalítico de hidrólise e o segundo fator, relacionado à cisão hidrolítica formando cadeias poliméricas de menor massa molar, o que permite um rearranjo destas cadeias formando novas regiões cristalinas. Estudos relatam que a parte cristalina do PLA é mais resistente à degradação do que a parte amorfa e que a taxa de degradação diminui com o aumento de cristalinidade¹⁰⁰.

5.6.6 Verificação da degradação por infravermelho

Os polímeros foram analisados estruturalmente por espectroscopia de infravermelho. Acredita-se que a degradação do PLA ocorre principalmente através do

mecanismo de hidrólise das cadeias, pela reação com a água com a ligação éster do polímero, formando ácido carboxílico e álcool. As bandas características do PLA de acordo com a literatura¹⁰⁰ são 1750cm^{-1} , correspondente ao estiramento C=O, 1450cm^{-1} e 1360cm^{-1} referente a deformação angular CH_3 , 1130cm^{-1} e 1090cm^{-1} , referente a estiramento axial C-O. A amostra pode apresentar uma banda em 3650cm^{-1} , característica de grupo OH do ácido carboxílico.

A sobreposição dos espectros de infravermelho do PLA-Br(2) antes e após o teste de biodegradação (anexo II) não apresentaram variações significativas, não ocorreu surgimento de bandas correspondentes a ácido carboxílico e álcool, como era esperado, apesar da perda de massa observada no conjunto de técnicas utilizadas para avaliar a degradação do polímero.

Os espectros de infravermelho dos copolímeros PLA-b-PMMA e PLA-b-PS também não apresentaram modificações significativas nas bandas características de PLA. Nos polímeros PMMA-OH e PS-OH também não foi observada mudanças nos espectros antes de enterrar e após 30,60 e 120 dias de compostagem, porém este resultado já era esperado tendo em vista que estes polímeros não apresentam biodegradáveis.

6. CONCLUSÕES

Os copolímeros PLA-b-PS e PLA-b-PMMA foram sintetizados pela combinação de duas diferentes rotas sintéticas, utilizando um iniciador bifuncional, 2,2,2-tribromoetanol. O PLA-Br foi obtido pela síntese de abertura de anel do D,L-lactídeo. Posteriormente foi utilizado como macroiniciador para polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) dos monômeros estireno e metacrilato de metila, resultando nos copolímeros em bloco correspondentes. A formação dos produtos foi comprovada por análise de RMN ^1H e GPC.

O termograma de DSC do copolímero PLA-b-PMMA apresentou apenas uma T_g indicando miscibilidade dos polímeros e do PLA-b-PS apresentou duas T_g com valores próximos a do PLA e do PS indicando que os polímeros são imiscíveis. A análise de TGA mostra que os polímeros de MMA apresentam dois processos de perda de massa, típicos de polimerizações ATRP para este monômero.

Na análise de resistência à flexão, os copolímeros PLA-b-PS e PLA-b-PMMA apresentaram maior flexibilidade quando comparados com os homopolímeros PS-OH e PMMA-OH, e um aumento na rigidez do PLA-Br(2), indicando que a copolimerização melhorou o comportamento mecânica de ambos os polímeros.

Nos testes de biodegradação realizados de acordo com a ASTM G-160, o PLA-Br apresentou visível degradação e perda de massa após 120 dias de compostagem. Na microscopia realizada por MEV da amostra de PLA enterrada por 30 dias foi possível observar a presença de microrganismos. Na análise de TGA o PLA-Br após ser enterrado aumentou sua estabilidade térmica, verificado em DSC pelo aumento do grau de cristalinidade. Na micrografia de MEV do copolímero PLA-b-PS após 30 dias de compostagem observou-se, também a presença de microrganismos. Entretanto pela combinação das análises não foi possível constatar degradação nos copolímeros PLA-b-PS e PLA-b-PMMA em 120 dias de compostagem. Como esperado os homopolímeros PMMA-OH e PS-OH também não apresentaram degradação em 120 dias de compostagem.

7. PERSPECTIVAS

- Quantificar o cobre presente nos polímeros obtidos via ATRP;
- Investigar a cinética das reações ATRP dos polímeros PMMA e PS utilizando 2,2,2-tribromoetanol como iniciador;
- Verificar a biodegradabilidade dos copolímeros PLA-b-PMMA e PLA-b-PS utilizando o teste de Sturm.
- Avaliar biodegradabilidade dos copolímeros PLA-b-PMMA e PLA-b-PS utilizando a ASTM G160-03 com maior período de tempo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] Nampoothiri, K. M.; Nair, N. R.; John, R. P. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 8493.
- [2] Tokiwa, Y.; Calabia, B. P. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, *72*, 244.
- [3] Mohee, R. Unmar, G. D.; Mudhoo, A.; Khadoo, P. *Waste Manage.* **2008**, *28*, 1624.
- [4] Garlotta, D. J. *Polym. Environ.* **2001**, *9*, 63.
- [5] Bigg, D. M. *Adv. Technol.* **2005**, *24*, 69.
- [6] Wang, W. W.; Ren, W. Y.; Jiang, L.; Dan, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 23379.
- [7] Moineau, G.; Minet, M.; Dubois, P.; Teyssie, P.; Senninger, T.; Jerome, R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 27.
- [8] Luckachan, G. E.; Pilla. C. K. S. *J. Polym. Environ.* **2011**, *19*, 637.
- [9] Jamshidian, M.; Tehrany, E. A.; Imran, M.; Jacquot, M.; Desobry, S. *Compre. Rev. Food Sci. F.* **2010**, *9*, 552.
- [10] Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147.
- [11] Xion, Z.; Zeng, J.; Wang, X.; Zhang, Y.; Li, L.; Wang, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 5986.
- [12] Scott, G. *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *68*, 1.
- [13] Cangemi, J. M.; Santos, A. M.; Neto, S. C. *Quim. Nova* **2005**, *22*, 17.
- [14] BRASIL. *Política Nacional de Resíduos Sólidos*, **2010**, 02.08. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=636>.
- [15] Wilde, B. D.; Boelens, J. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 7.
- [16] Gross, R. A.; Kalra, B. *Science* **2002**, *297*, 803.
- [17] Razza, F.; Innocenti, F. D. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2012**, *7*, 301.
- [18] Mohanty, A. K.; Misra, M.; Hinrichsen, G. *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, *276/277*, 1.
- [19] Krzan, A.; Hemjinda, S.; Miertus, S.; Corti, A.; Chiellini, E. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 2819.
- [20] American Society for Testing and Materials. Terminology Relating to Plastics: ASTM D833-99. Annual Book of ASTM Standards, **2000**, 08.01.
- [21] Albertsson, A. C.; Karlsson, S. *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*; Blackie: Glasgow, 1994.
- [22] Franchetti, S. M. M.; Marconato, J. C. *Quim. Nova* **2006**, *29*, 811.
- [23] Gandini, A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9491.
- [24] Vilela, C.; Sousa, A. F.; Fonseca, A. C.; Serra, A. C.; Coelho, J. F. J.; Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D. *Polym. Chem.* **2013**, publica on line, DOI: 10.1039/c3py01213a.

-
- [25] Paoli, M. A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*, São Paulo: Artliber Editora, **2008**, 257.
- [26] Sawada, H. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 365.
- [27] Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, 835.
- [28] Jing, F.; Hillmyer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13826.
- [29] Williams, C. K. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1573.
- [30] Avinc, O.; Khoddami, A. *Fibre Chem.* **2009**, *41*, 391.
- [31] Jacobsen, S.; Degee, P. H.; Fritz, H. G.; Dubois, P. H.; Jerome, R. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39*, 1311.
- [32] Masud, S. H.; Lawrence, T. D.; Manjusri, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5593.
- [33] Inkinen, S.; Hakkarainen, M.; Albertsson, A. C.; Seoderg, A. *Biomac.* **2011**, *12*, 523.
- [34] Chisholm, M. H. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1647.
- [35] Lunt, J. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 145.
- [36] Carothers, W. H.; Dorough, G. L.; Van Natta, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 761.
- [37] Lowe, C. E. Preparation of high molecular weight polyhydroxyacetic ester. US Pat. 2 668 162, 02 fev. 1954, 3.
- [38] Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Stricker, A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 702.
- [39] Dong, C.; Qiu, K.; Gu, Z.; Feng, X. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4691.
- [40] Ryner, M.; Stridsberg, K.; Albertsson, A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3877.
- [41] Nijenhuis, A. J.; Grijpma, D. W.; Pennings, A. J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6414.
- [42] Dorff, G.; Hahn, M.; Laschewsky, A.; Lieske, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, publicação on line, DOI: 10.1002/APP.37836.
- [43] Lemmouchi, Y.; Perry, M. C.; Amass, A. J.; Chakraborty, K.; Schacht, E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5348.
- [44] Selukar, B. S.; Pandey, A. K.; Nande, S. S.; Banso, A. S.; Garnaik, B. *J. Chem. Eng.* **2012**, *6*, 54.
- [45] Dong, C. M.; Qiu, K. Y.; Gu, Z. W.; Feng, X. D. *Polymer* **2001**, *42*, 6891.
- [46] Matyjaszewski, K.; Gnanou, Y.; Leibler, L. *Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials Properties, Applications*; 2007.
- [47] Webster, O. W. *Science* **1991**, *251*, 887.
- [48] Aitchison, T. J. Ginic-Markovic, M.; Stephen, C.; Valiyaveetil, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 79.
- [49] Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- [50] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901.

-
- [51] Siegwarta, D. J.; Ohc, J. K.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 18.
- [52] Patten, T. E.; Xia, J.; Abernathy, T.; Matyjaszewski, K. *Science* **1996**, *272*, 866.
- [53] Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901.
- [54] Kabachii, Y. A.; Kochev, S. Y.; Bronstein, L. M.; Blagodatskikh, I. B.; Valetsky, P. M. *Polym. Bull.* **2003**, *50*, 271.
- [55] Grogneec, E. L.; Claverie, J.; Poli, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9513.
- [56] Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; McDermott, N. E. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8161.
- [57] Simal, F.; Démonceau, A.; Noels, A. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 538.
- [58] Braunecker, W. A.; Itami, Y.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9402.
- [59] Wang, B.; Zhuang, Y.; Luo, X.; Xu, S.; Zhou, X. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9684.
- [60] Tang, W.; Kwak, Y.; Braunecker, W.; Tsarevsky, N. V.; Coote, M. L.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10702.
- [61] Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953.
- [62] Nanda, A. K.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1487.
- [63] Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7697.
- [64] Leung, B. O.; Hitchcock, A. P.; Brash, J. L.; Scholl, A.; Doran, A. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1679.
- [65] Matyjaszewski, K. *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 206.
- [66] Davis, K.; O'Malley, J.; Paik, H.; Matyjaszewski, K. *Polymer Preprints ACS* **1997**, *38*, 687.
- [67] Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2420.
- [68] Dirany, M.; Lacroix-Desmazes, P.; Vayer, M. N.; Erre, R.; Boutevin, B.; Sinturel, C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 2944.
- [69] Vink, E. T. H.; Rábago, K. R.; Glassner, D. A.; Springs, B.; O'Connor, R. P.; Kolstad, J.; Gruber, P. R. *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, 551.
- [70] Kim, H. C.; Park, S. P.; Hinsberg, W. D. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 146.
- [71] Bates, F. S.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P.; Bates, C. M.; Delaney, K. T.; Fredrickson, G. H. *Science* **2012**, *336*, 434.
- [72] Wang, L. S.; Cheng, S. X.; Zhuo, R. X. *Macromol. Rapid. Commun.* **2004**, *25*, 959.
- [73] Yu, T.; Ren, J.; Gao, S.; Yanga, M. *Polym. Int.* **2009**, *58*, 1058.
- [74] Cohn, D.; Salomon, A. *Biomaterials* **2005**, *26*, 2297.
- [75] Bhattacharyya, A.; Bhaumik, A.; Rani, P. U.; Mandal, S.; Epedi, T. T. *Afr. J. Biotechnol.* **2009**, *9*, 3489.

-
- [76] Shinoda, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6243.
- [77] Fan, T.; Wu, X.; Wu, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, publicado on line, DOI: 10.1002/APP.38892.
- [78] Zhang, G.; Zhang, J.; Wang, S.; Shen, D. *J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys.* **2003**, *41*, 23.
- [79] Choochottiros, C.; Park, E.; Chin, I. I. *J. Ind. Eng. Chem.* **2012**, *18*, 993.
- [80] Hamad, K.; Kassem, M.; Deri, F. *Polym. Bull.* **2010**, *65*, 509.
- [81] Zalusky, A. S.; Olayo-Valles, R.; Wolf, J. H.; Hillmyer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12761.
- [82] Hawker, C. J.; Hedrick, J. L.; Malmstro, E. E.; Trllsas, M.; Mecerreyes, D.; Moineau, G.; Dubois, P.; Jerome, R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 213.
- [83] Ko, N. R.; Yao, K.; Tang, C.; Oh, J. K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 3071.
- [84] Li, C.; Madsen, J.; Armes, S.; Lewis, A. *Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3510.
- [85] Braun, B.; Dorgan, J. R.; Dec, S. F. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9302.
- [86] Messman, J. M.; Storey, R. F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 6238.
- [87] International Organization for Standardization. Plastics – Determination of flexural properties: ISO 178. **2010**, 12.06.
- [88] American Society for Testing and Materials. Terminology Relating to biological deterioration: ASTM G160-03. Annual Book of ASTM Standards, **2009**, 01.06.
- [89] Darcos, V.; Monge, S.; Haddleton, D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4933.
- [90] Norman, J.; Moratti, S. C.; Slark, A. T.; Irvine, D. J.; Jackson, A. T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8954.
- [91] Gu, J. D. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2003**, *52*, 69.
- [92] Shah, A. A.; Hasan, F.; Hamees, A.; Ahmed, S. *Biotechnol. Adv.* **2008**, *26*, 246.
- [93] Carr, L. G. *Desenvolvimento de embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca*. Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação da Engenharia Química da Universidade de São Paulo. **2007**.
- [94] Fukushima, K.; Tabuani, D.; Abbate, C.; Arena, M.; Ferreri, L. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 2049.
- [95] Flemming, H. C. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 309.
- [96] Donlan, R. M.; *Emerg. Infect. Dis.* **2002**, *8*, 881.
- [97] Rutz, F.; Lima, G. J. M. M.;

[98] Tokiwa, Y.; Calabia, B. P. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, 72, 244.

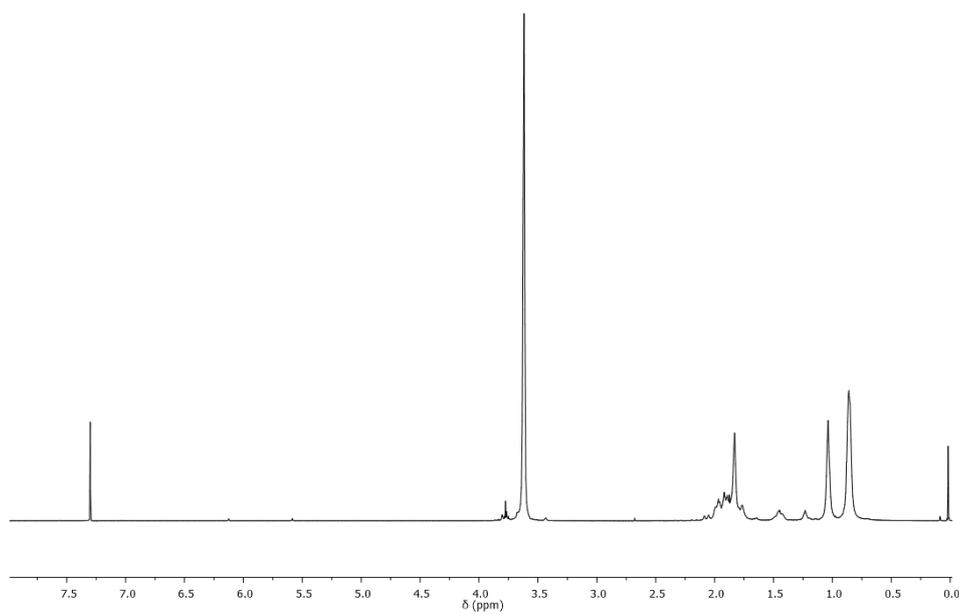
[99] Kalea, G.; Auras, R.; Singha, S. P.; Narayan, R. *Polym. Test.* **2007**, 26, 1049.

[100] Motta, A. C.; Duek, E. A. R. *Polimeros* **2006**, 16, 26.

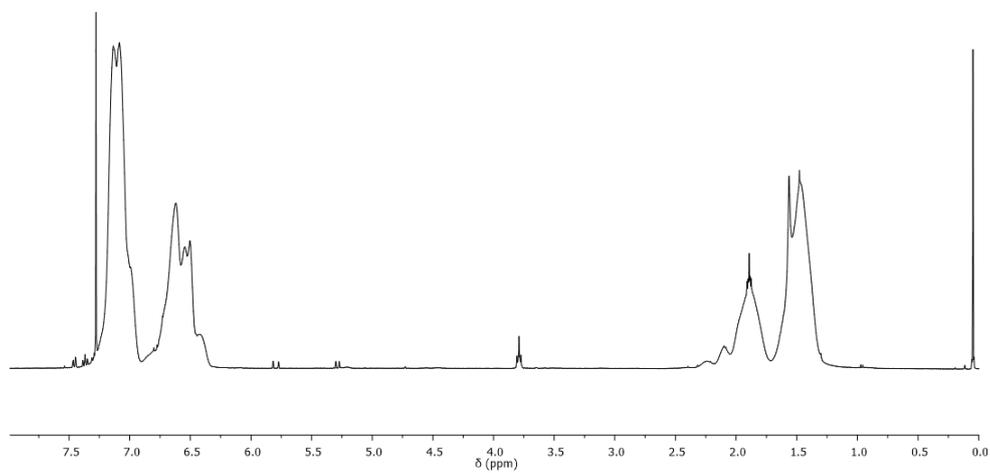
ANEXOS

ANEXO I – Espectro de RMN ^1H do produto da polimerização de (a) PMMA-OH e (b) PS-OH (300 MHz. CDCl_3)

(a)

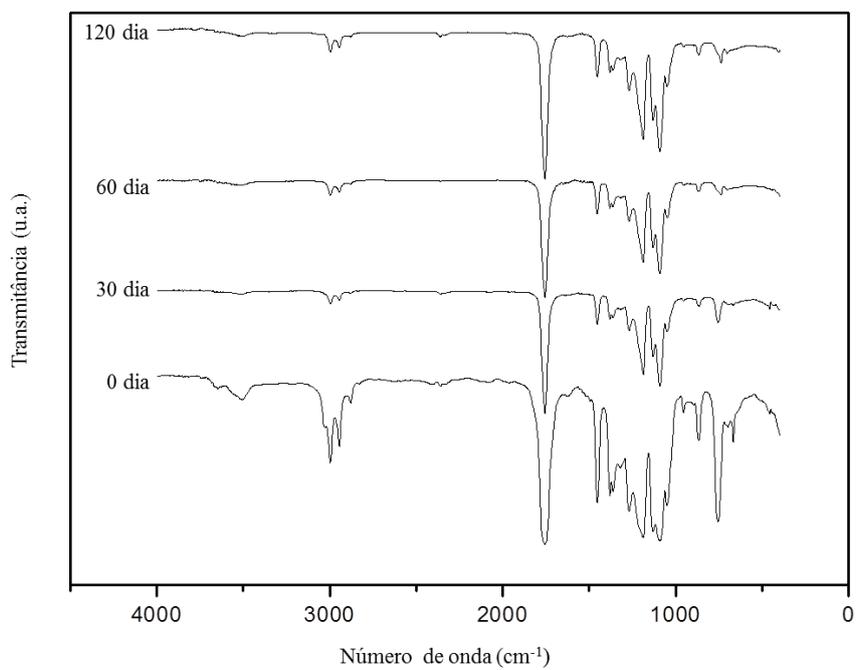


(b)

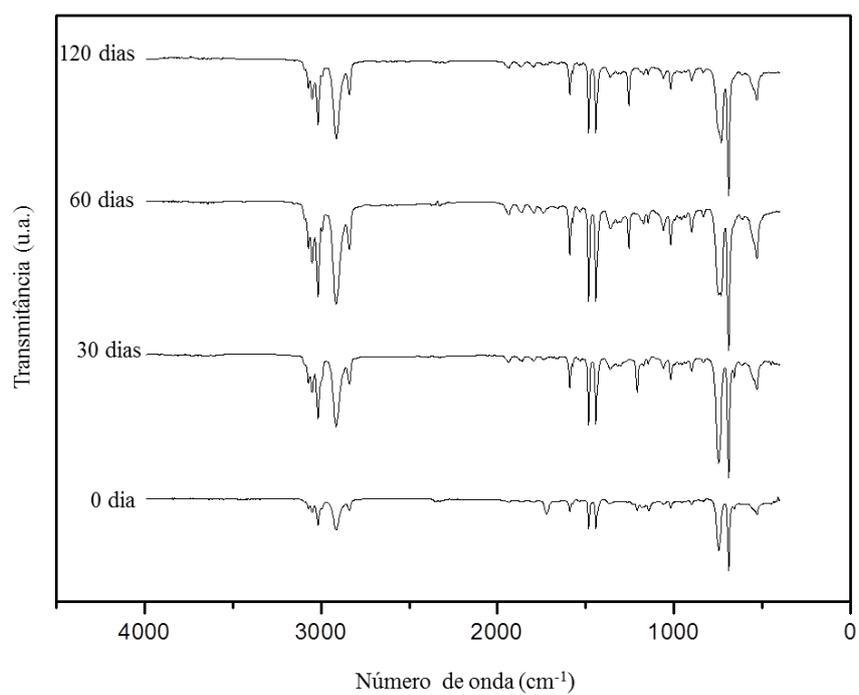


ANEXO II – Sobreposição dos espectros de infravermelho de (a) PLA-Br; (b) PS-OH; (c) PMMA-OH; (d) PLA-b-PS; (e) PLA-b-PMMA antes e após 30, 60 e 120 dias de compostagem.

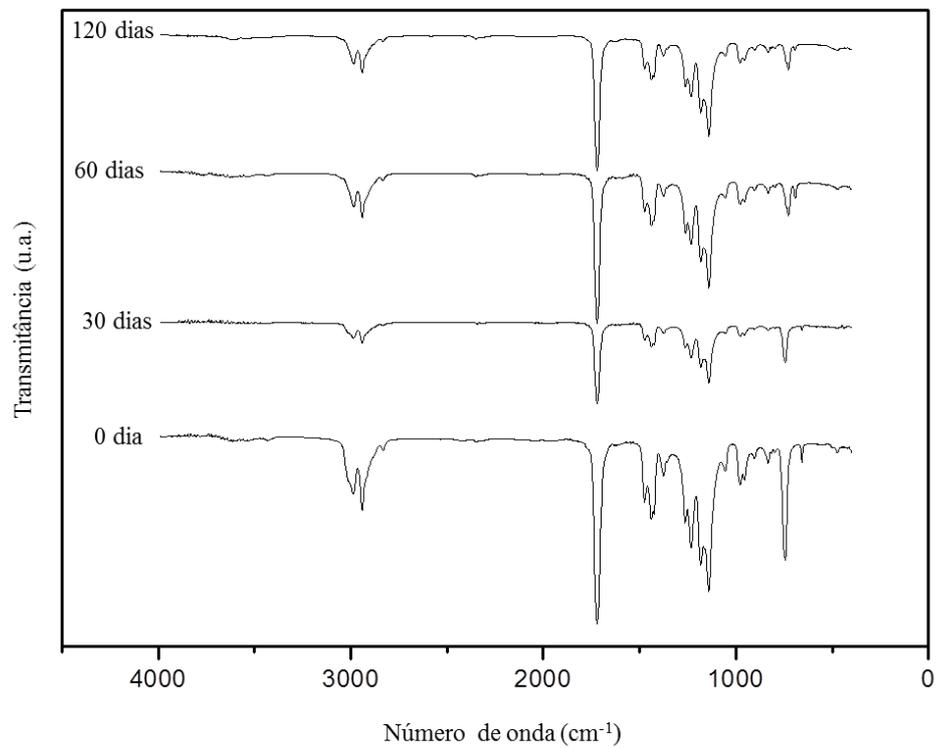
(a)



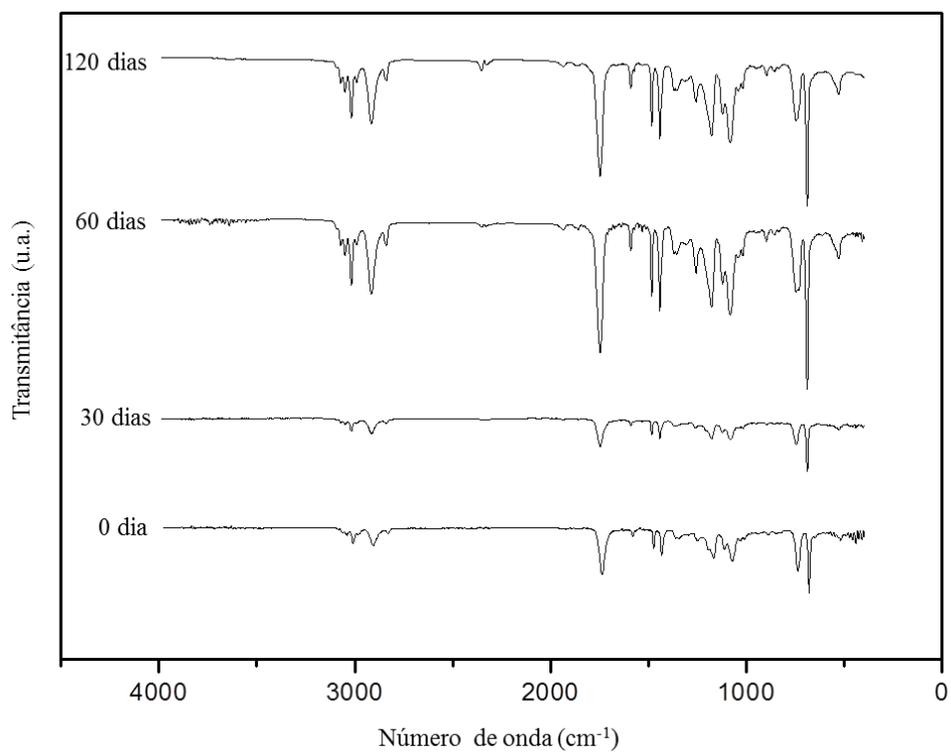
(b)



(c)



(d)



(e)

