

Otimização da Funcionalização de um Polímero Biodegradável Utilizando Planejamento Fatorial

D. D. Siqueira^{1*}, D. D. S. Morais¹, E. M. Araújo, C. B. B. Luna¹, R. M. R. Wellen¹

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, 58429-900

(Recebido em 22/01/2018; revisado em 08/02/2018; aceito em 23/02/2018)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O objetivo deste trabalho foi avaliar a funcionalização de um polímero biodegradável, a poli(ϵ -caprolactona) – PCL, com a enxertia do anidrido maléico (MA) através da otimização da síntese usando o planejamento fatorial 2^3 com réplica. As composições foram preparadas em um reômetro de torque, com variações nas concentrações do monômero MA e do iniciador peróxido de dicumila (DCP) e das temperaturas de síntese. Por FTIR, foram observados picos em 1850 e 1780 cm^{-1} referentes ao MA enxertado na PCL. Os valores de repostas obtidos da enxertia foram analisados com um nível de confiança de 95% a partir do software Statistica 7. Apenas a concentração de anidrido maléico apresentou um efeito positivo e significativo nos resultados do grau de enxertia dos polímeros funcionalizados. Em relação ao efeito da temperatura como variável, as melhores repostas foram observadas: a 160 °C que foi a maior temperatura do processo para a síntese dos polímeros.

Palavras-chave: Enxertia, polímero, poli(ϵ -caprolactona), anidrido maléico, polímero biodegradável.

Abstract:

The aim of this work was to evaluate the functionalization of a biodegradable polymer, poly (ϵ -caprolactone) -PCL with the maleic anhydride (MA) grafting through the optimization of the synthesis using the 2^3 factorial design with replication. The compositions were prepared on a torque rheometer, with varied concentrations of the MA monomer and the dicumyl peroxide initiator (DCP) and the synthesis temperatures. By FTIR, it was observed in 1850 and 1780 cm^{-1} peaks which are referenced to the PCL grafted MA. The response values obtained of the grafting were analyzed with a confidence level of 95% by Statistica 7 software. Only the concentration of maleic anhydride had a positive and significant effect on the degree of grafting of the functionalized polymers. In relation to effect of temperature as a variable, better responses were observed: at 160 °C, which was the highest temperature of the process for the synthesis of the polymers.

Keywords: Grafting polymer, poly (ϵ -caprolactone), maleic anhydride, biodegradable polymer.

1. Introdução

As significativas preocupações ambientais sobre o destino final (descarte) dos resíduos sólidos, a sustentabilidade, a ecologia industrial, a biodegradabilidade e a reciclagem tornaram-se temas cruciais quando se pensa em novos materiais. O uso dos polímeros biodegradáveis (polímeros em que a degradação se inicia pela ação de microrganismos) para aplicações industriais tem atraído cada vez mais atenção ao longo das duas últimas décadas por duas razões principais: preocupações ambientais e a percepção de que nossos recursos petrolíferos são finitos [1, 2].

A policaprolactona (PCL) é um poliéster biodegradável com grande potencial para aplicações tecnológicas e que tem como características principais boa tenacidade e flexibilidade apresentando ainda compatibilidade com vários polímeros, tais como, o poli(ácido láctico) (PLA), o polihidroxibutirato (PHB), poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) entre outros, A PCL também tem sido utilizada de forma frequente

como aditivo e carga para melhorar as características de processamento e as propriedades finais (como por exemplo, a resistência ao impacto) de vários materiais. Todavia, a produção deste polímero ainda mostra um custo bastante elevado em relação aos polímeros de uso corrente, como o polietileno (PE) e o polipropileno (PP). Espera-se que com o aumento da utilização da PCL e de novas rotas de processamento seu custo diminua, tornando-a mais competitiva financeiramente [3,4].

A funcionalização da PCL com o anidrido maléico (MA), visa com isso melhorar a compatibilidade de misturas poliméricas. Uma vez que a reação de enxertia tem o intuito de superar a baixa energia superficial entre polímeros, o que poderá resultar em melhorias nas aplicações do tipo: revestimentos e não adesão com polímeros polares, metais e fibras de vidro [5,6].

A funcionalização de um polímero biodegradável, tal como a poli(ϵ -caprolactona) – PCL (bastante conhecida como um polímero suscetível à degradação biológica) com o

*Email: danilodinizsiqueira@gmail.com. (D. D. Siqueira)

anidrido maléico (PCL-g-MA), gerando um polímero funcionalizado e biodegradável, pode ser um ponto de partida para novos avanços na produção de materiais com características que contribuam para um ciclo ambientalmente sustentável após o descarte do produto final, sejam estes através de misturas entre o PCL-g-MA e polímeros biodegradáveis naturais e/ou sintéticos [7].

Quando se deseja reduzir o número de experimentos e avaliar muitas variáveis simultaneamente com confiabilidade estatística dos resultados, o planejamento fatorial tem sido bastante utilizado nos mais diversos experimentos [8].

Portanto, neste trabalho a metodologia de planejamento fatorial 2^3 , oito experimentos com réplica foram empregados com o objetivo de otimizar a condição reacional mais eficiente e com maior confiabilidade para a síntese de um polímero biodegradável funcionalizado (PCL-g-MA). Para tal, os fatores estudados foram: as concentrações de anidrido maléico e do iniciador peróxido e a temperatura de processo, sendo analisada como resposta o grau de enxertia obtido após a síntese do copolímero.

2. Experimental

2.1 Materiais:

Foram utilizados: a Poli(ϵ -caprolactona) (PCL), Capa 6500[®], IF= 7,9 g/10min (160°C/2,16 kg), fabricada pela Perstorp Winning Fórmulas; O Peróxido de Dicumila (DCP) e o monômero Anidrido Maléico (MA), com 95% de pureza, ambos fabricados pela Sigma-Aldrich Brasil Ltda.

2.2 Métodos:

2.2.1 Enxertia dos Grupos Funcionais:

A funcionalização da PCL foi realizada em um reômetro de torque Thermocientific PolyLab QC, com velocidade do rotor de 60 rpm, durante 10 minutos. Foram analisadas: a influência de dois perfis de temperatura nas reações com 110°C e 160°C; utilizando da concentração (0,3 e 1,0)% (v/v) do iniciador peróxido de dicumila (DCP) e a concentração de monômero MA variando em (2,5 e 5,0)% (m/m).

2.2.2 Purificação do Polímero Funcionalizado:

A PCL enxertada com o MA (PCL-g-MA) foi purificada para remoção de monômeros residuais e outros possíveis produtos secundários. Uma porção de 5 g do polímero enxertado foi dissolvida no xileno a 120°C com agitação e, submetida a refluxo durante 2 h. A solução foi precipitada em metanol, deixado para secar sob vácuo a 40°C. O teor de anidrido no polímero enxertado foi determinado por titulação dos grupos de ácidos derivados das funções anidrido a partir do número de acidez, segundo a literatura pela equação 1 [5, 8].

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

Onde,

N = normalidade do KOH

V_1 = Volume da titulação da PCL

V_2 = Volume da titulação da PCL-g-MA

W = Massa da amostra

2.2.3 Planejamento fatorial:

Foram calculados os efeitos principais e os efeitos de interação (segunda e terceira ordem) através do Software Estatística 7, referentes às respostas estudadas, observando-se a presença ou não de efeitos significativos, através do diagrama de Pareto e das tabelas ANOVA e dos efeitos estimados com um nível de confiança de 95%.

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

O ensaio de FTIR foi realizado em um Espectrômetro Spectrum 400 da Perkin Elmer FT-IR/FT-NIR Spectrometer, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} , na PCL, no anidrido maléico e nas amostras purificadas após a enxertia do MA (PCL-g-MA). As amostras foram analisadas na forma de pó.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 ilustra o planejamento fatorial empregado para cada uma das variáveis estudadas. Para a realização do planejamento fatorial, foram utilizados máximos e mínimos para cada variável em estudo. Para o teor de MA, foram utilizados como limite inferior e superior 2,5% (-) e 5,0% (+), respectivamente; para o teor de DCP, foram utilizados como limite inferior e superior 0,3% (-) e 1,0% (+), respectivamente e, para a temperatura de processo 110°C (-) e 160°C (+), respectivamente.

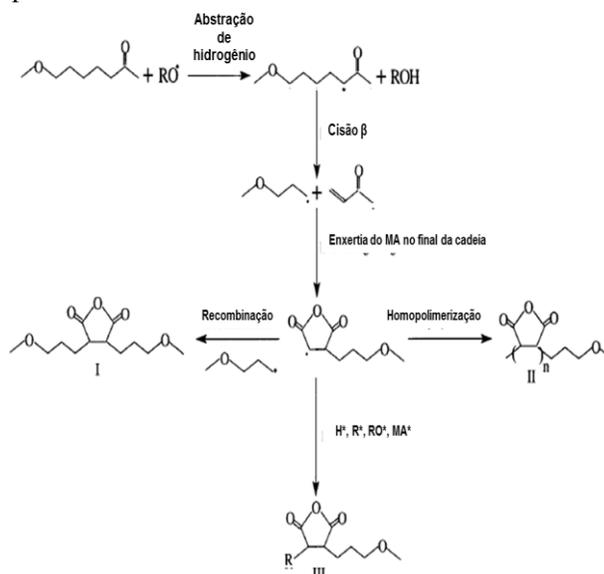


Figura 1 - Mecanismo de enxertia do anidrido maléico na poli(ϵ -caprolactona). Fonte: John et al.,1997.

A enxertia do MA nas cadeias da PCL ocorre através da cisão da cadeia da PCL pelo iniciador, produzindo radicais e, em seguida, a abstração de hidrogênios da PCL. Na segunda

etapa, o radical da cadeia da PCL conduz a uma cisão- β , uma reação intramolecular rápida que parece ser predominante no estado fundido e na presença de peróxidos orgânicos. Na terceira etapa, ocorre a adição de uma ligação dupla ao radical a partir da cisão- β que conduz a enxertia do anidrido maléico no final da cadeia. A reação de recombinação irá conduzir a um produto, tal como representado no produto I ou a uma homopolimerização [5], como ilustrado em II, Figura 1.

Tabela 1: Níveis das variáveis utilizadas para o planejamento fatorial 2^3 com réplica.

Ensaio	Concentração de monômero MA(%)	Concentração do iniciador DCP(%)	Temperatura de Processo (°C)	Interação	Grau de enxertia (%gMA)
1	- (2,5)	- (0,3)	- (110)	-	0,85
2	+ (5,0)	- (0,3)	- (110)	+	1,27
3	- (2,5)	+ (1,0)	- (110)	+	0,39
4	+ (5,0)	+ (1,0)	- (110)	-	0,71
5	- (2,5)	- (0,3)	+ (160)	+	0,88
6	+ (5,0)	- (0,3)	+ (160)	-	0,95
7	- (2,5)	+ (1,0)	+ (160)	-	1,59
8	+ (5,0)	+ (1,0)	+ (160)	+	1,37
9	- (2,5)	- (0,3)	- (110)	-	0,7844
10	+ (5,0)	- (0,3)	- (110)	+	1,7405
11	- (2,5)	+ (1,0)	- (110)	+	0,8089
12	+ (5,0)	+ (1,0)	- (110)	-	1,1031
13	- (2,5)	- (0,3)	+ (160)	+	0,956
14	+ (5,0)	- (0,3)	+ (160)	-	1,3532
15	- (2,5)	+ (1,0)	+ (160)	-	1,0394
16	+ (5,0)	+ (1,0)	+ (160)	+	1,4709

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

A Figura 2 ilustra os espectros da PCL pura, do anidrido maléico e seus polímeros funcionalizados, com (0,3 e 1,0)% (v/v) de DCP sintetizados a 110°C (Figura 2a) e 160°C (Figura 2b). Observam-se as seguintes bandas de absorção comuns nas Figuras: 2944 e 2863 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação CH_2 ; o pico em

2300 cm^{-1} refere-se aos estiramentos da H-O; em 1721 cm^{-1} , refere-se ao estiramento da carbonila (C=O) do grupo éster da PCL e também do MA; as bandas em 1487 e 1364 cm^{-1} representam o estiramento dos grupamentos CH no CH_2 ; as bandas em 1268, 1160 e 1294 cm^{-1} referem-se ao alongamento na fase cristalina das ligações C-O e C-C; em 1240 cm^{-1} , estiramento assimétrico do C-O-C; em 1170 cm^{-1} , estiramento simétrico do C-O-C; em 1156 cm^{-1} , alongamento das ligações C-O e C-C da fase amorfa [8].

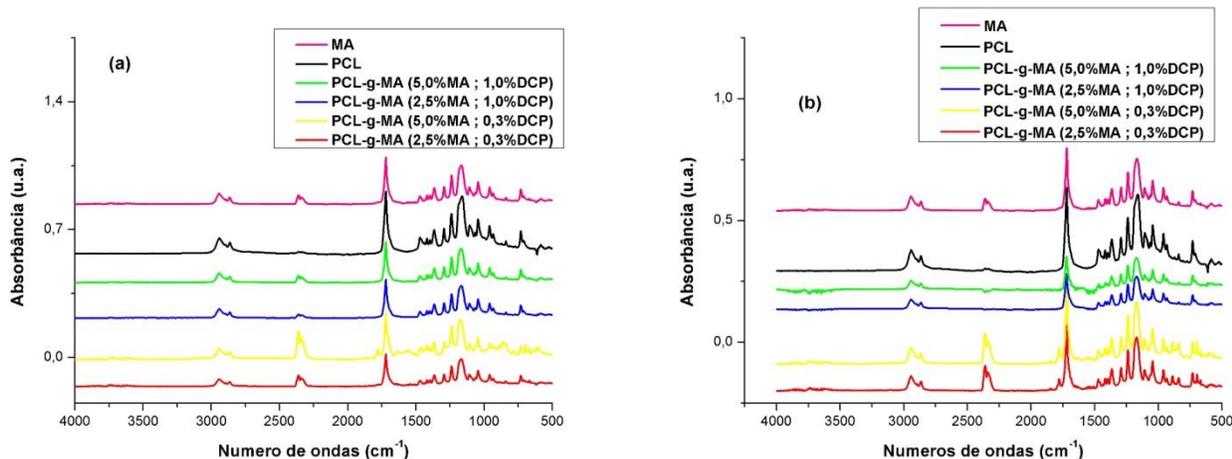


Figura 2 - Espectros de FTIR da PCL pura, do MA e do polímero funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a: (a) 110 e (b) 160°C.

As Figuras 3 e 4 ilustram as regiões de ampliação dos espectros de FTIR da PCL pura, do anidrido maléico e dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados a 110° e 160°C. A presença de picos 1780 e 1850 cm⁻¹ estão associadas aos grupos funcionais anidridos relacionados à enxertia dos grupos MA nas cadeias da PCL, esses resultados corroboram com os estudos da literatura [5, 10-12]. No entanto, notam-se a partir das regiões de ampliação para as composições com 1,0% (v/v) de DCP a 110 e 160°C, não há a presença desses picos, o que pode ser atribuído a uma maior concentração de DCP. A Tabela 2 ilustra as bandas verificadas nas Figura 2, 3 e 4, com suas respectivas atribuições.

Tabela 2 - Tabela das bandas de FTIR e suas atribuições.

Bandas (cm ⁻¹)	Atribuições
2952 e 2863	Estiramento assimétrico e simétrico da ligação (CH ₂)
1724	Estiramento da carbonila (C=O)
1487 e 1364	Estiramento dos grupamentos (CH) no (CH ₂)
1268, 1160 e 1294	Alongamento na fase cristalina das ligações (C-O) e (C-C)
1240 e 1170	Estiramento assimétrico e simétrico (C-O-C)
1156	Alongamento das ligações (C-O) da fase amorfa
1780 e 1850	Grupos funcionais anidridos relacionados à enxertia dos grupos MA nas cadeias da PCL

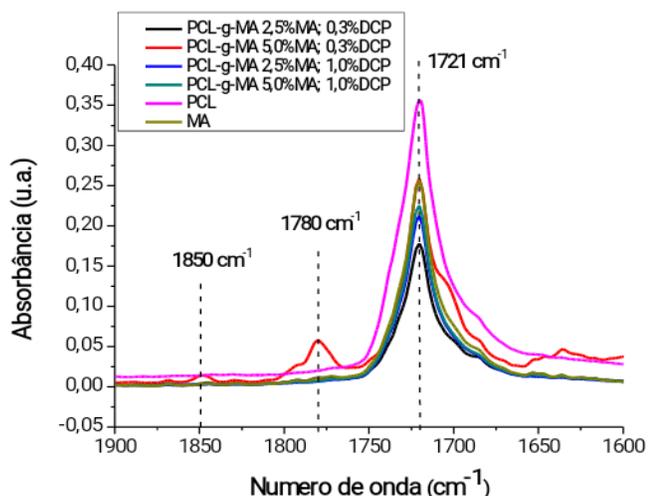


Figura 3 - Região de ampliação das curvas de FTIR da PCL pura, MA e dos polímeros funcionalizados sintetizados a 110°C.

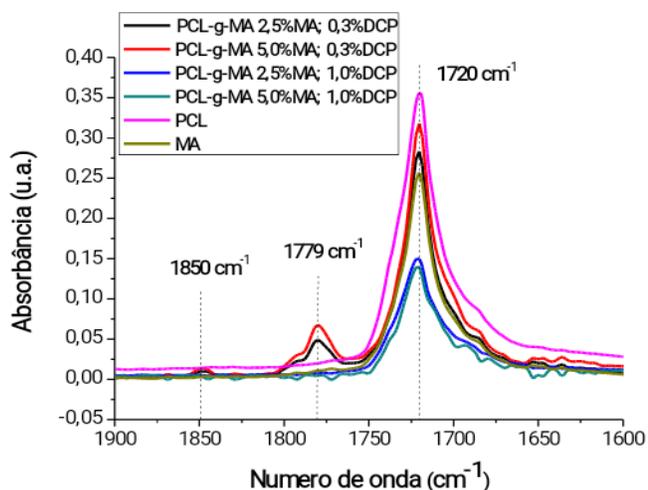


Figura 4 - Região de ampliação das curvas de FTIR da PCL pura, MA e dos polímeros funcionalizados sintetizados a 160°C.

3.2 Grau de enxertia

O tratamento estatístico utilizado foi a Análise de Variância - ANOVA de dados experimentais com medidas quantitativas, evidenciando que os fatores obtiveram efeito significativo (com 95% de confiança). Estes resultados foram do grau de enxertia com anidrido maléico e a interação entre DCP versus Temperatura, para os limites de variações empregados neste trabalho. A Figura 5 ilustra que a variável MA e a interação DCP versus Temperatura são estatisticamente significativas para a síntese do polímero.

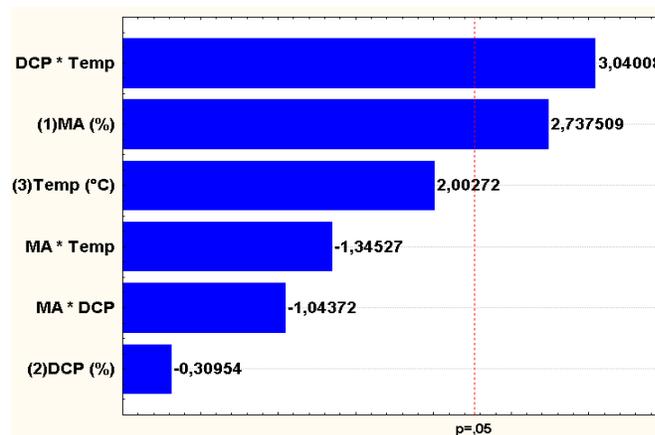


Figura 5 - Diagrama de Pareto para os efeitos das concentrações de MA e de DCP, da temperatura no grau de enxertia (% gMA).

O efeito da concentração de anidrido maléico (MA) e de peróxido de dicumila (DCP) e a temperatura no grau de enxertia foram calculados pelo software Statistica 7 e seguem na Tabela 3 dos efeitos estimados e na Tabela 4 ANOVA e no gráfico de Pareto. A partir da Tabela 3 são extraídos os valores para o modelo matemático, através do teste p para as variáveis que foram estatisticamente significativas. A Tabela 4 ANOVA, de forma similar à Tabela 3, também ilustra quais variáveis foram estatisticamente significativas, além de apresentar o valor de erro (0,5346) do planejamento fatorial.

A partir destes dados obtém-se um modelo matemático que segue na Equação 2:

$$\%gMA = 1,079150 + 0,166812 (MA) + 0,185250 (DCP \times Temp) \quad (2)$$

De acordo com a Equação 2, o grau de enxertia do MA na PCL, é função do teor de anidrido maléico da interação entre o peróxido de dicumila (DCP) com a temperatura, garantindo assim, que o MA sofra uma influência positiva durante a síntese, resultando em uma maior grafitação da PCL.

Tabela 3 - Tabela dos efeitos estimados para o grau de enxertia dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados no mixer.

Medidas/Interações	Efeito	Std. Err.	t(9)	teste p	-95,% Cnf. Limt	+95,% Cnf. Limt	Coeff.	Std. Err. Coeff.
	1,0791	0,0609	17,7096	0,0000	0,9413	1,2169	1,0791	0,0609
MA (%)	0,3336	0,1218	2,7375	0,0229	0,0579	0,6093	0,1668	0,0609
DCP (%)	-0,0377	0,1218	-0,3095	0,7639	-0,3134	0,2379	-0,0188	0,0609
Temperatura(°C)	0,2440	0,1218	2,0027	0,0762	-0,0316	0,5197	0,1220	0,0609
MA * DCP	-0,1272	0,1218	-1,0437	0,3238	-0,4028	0,1484	-0,0636	0,0609
MA * Temp	-0,1639	0,1218	-1,3452	0,2114	-0,4396	0,1117	-0,0819	0,0609
DCP * Temp	0,3705	0,1218	3,0400	0,0140	0,0948	0,6461	0,1852	0,0609

* MS Residual= 0,0594109

Tabela 4 - Tabela ANOVA para resposta do grau de enxertia dos polímeros funcionalizados PCL-g-MA sintetizados no mixer.

Medidas/Interações	SS	df	MS	F	p
MA (%)	0,4452	1	0,4452	7,4939	0,0229
DCP (%)	0,0056	1	0,0056	0,0958	0,7639
Temp (°C)	0,2382	1	0,2382	4,0108	0,0762
MA * DCP	0,0647	1	0,0647	1,0893	0,3238
MA * Temp	0,1075	1	0,1075	1,8097	0,2114
DCP * Temp	0,5490	1	0,5490	9,2420	0,0140
Erro	0,5346	9	0,0594		
Total SS	1,9452	15			

* MS Residual= 0,0594109

Na Figura 6, se observa que o aumento na concentração de peróxido não altera significativamente a quantidade de anidrido maléico enxertado na PCL, no entanto, o aumento no teor de MA nos sistemas provoca um aumento pronunciado no grau de enxertia, o que pode ser explicado pela quantidade de ligações que são quebradas devido à ação do DCP, aumentando o número de possibilidades de reações entre PCL e o MA, considerando os teores aqui estudados. Deve ser mencionado que, além da reação de enxertia ocorrer, também pode ser provável a existência de outras reações secundárias indesejadas, iniciadas radicalmente, como a cisão de cadeias e a recombinação do anidrido maléico [13, 14].

De acordo com a Figura 7, a concentração do DCP se apresentou significativa no sistema quando se aumenta a temperatura de síntese de 110 para 160 °C, promovendo um aumento significativo da enxertia de MA na PCL. O que pode ser atribuído a uma completa decomposição do iniciador na temperatura maior e, produzindo deste modo mais radicais, resultando em um maior teor de enxertia. Porém, com a aceleração da decomposição do DCP pode promover um efeito negativo na síntese do PCL-g-MA, devido ao aumento de recombinações dos radicais livres, eliminando locais de enxertia e afetando assim, adversamente na eficiência da funcionalização da PCL [5].

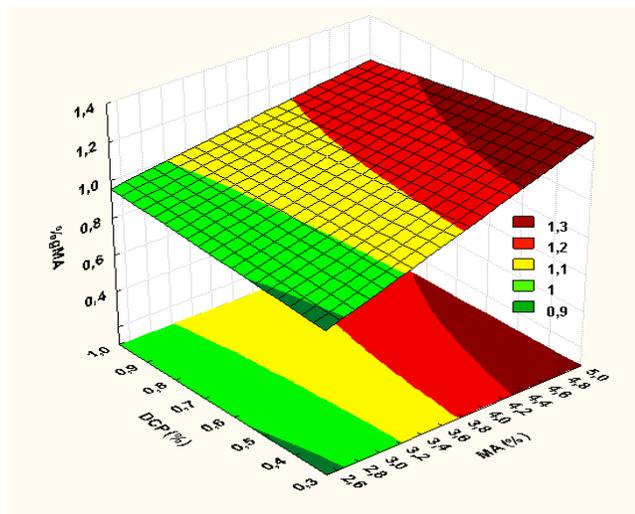


Figura 6 - Superfície de respostas para porcentagem de grafitação (%gMA) das variáveis concentração de MA versus concentração de DCP, dos polímeros funcionalizados.

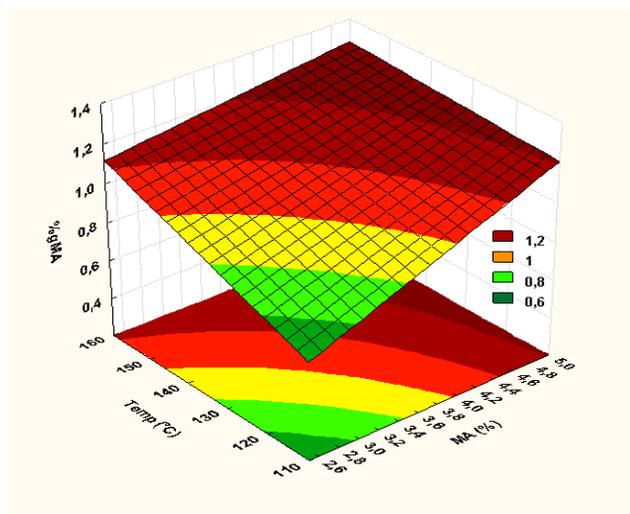


Figura 8 - Superfície de respostas para porcentagem de grafitação (%gMA) das variáveis concentração de MA versus Temperatura dos polímeros funcionalizados.

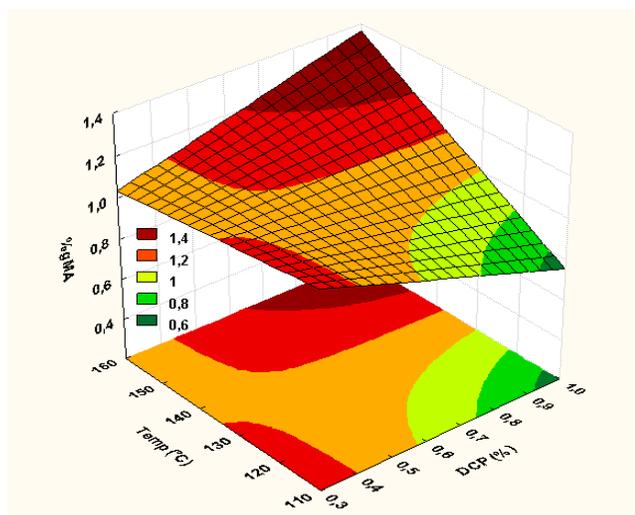


Figura 7 - Superfície de respostas para porcentagem de grafitação (%gMA) das variáveis concentração de DCP versus Temperatura, dos polímeros funcionalizados.

O efeito da concentração de MA versus a temperatura, Figura 8, apresenta que o aumento da temperatura promove um aumento da porcentagem de enxertia, possivelmente, devido à redução na viscosidade do meio e aumento da difusão. Uma vez que a reação de enxertia é controlada por difusão, uma temperatura mais elevada ajudaria a conseguir um maior grau de enxertia. Contudo, em temperaturas mais elevadas a reação de recombinação também é proeminente e isto reduz a quantidade de enxerto. Verifica-se que as composições sintetizadas a 160°C obtiveram respostas de enxertia próximas, o que reforça a teoria da recombinação, existindo com isso, um limite em que a concentração de MA é ideal para a funcionalização, a qual acima desta se tem apenas o favorecimento para a recombinação [15].

Conclusões

A otimização da funcionalização de um polímero biodegradável, a PCL, foi estudada através da metodologia do planejamento fatorial 2^3 com réplica. Os efeitos principais e os efeitos de interação (segunda e terceira ordem) das concentrações de MA e DCP e da temperatura, foram avaliados nas respostas do grau de enxertia dos copolímeros PCL-g-MA. Os resultados estatísticos que apresentaram maiores percentuais de enxertia do MA na PCL foram obtidos quando se tem uma maior concentração de anidrido maléico e quando as sínteses ocorrem à temperatura de 160°C. A partir do modelo matemático, pode-se também inferir que uma maior quantidade do monômero MA, até determinado teor, favorece positivamente a enxertia. No entanto, acima da quantidade ideal, a tendência do mesmo é de se recombinar e formar homopolimerização. Assim, a partir do planejamento fatorial é possível otimizar todo o processo, gerando melhores respostas com menor probabilidade de erros e sem o desperdício de material.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG, PPG-CEMat/UFCG, MCTI/CNPq, PDJ/CNPq, CAPES, PNPd/CAPES.

Referências

- [1] Nunes, M; Bardi, M; Carvalho, L. H. Biodegradação em Solo Simulado de Blendas de PBAT/TPS e seus Biocompósitos com Mesocarpo de Babaçu. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 11, n. 2, 2016.
- [2] Brito, L. M., Sebastião, P. J., Tavares, M. I. B. NMR Relaxometry Evaluation of Nanostructured Starch-PLA Blends. Polymer Testing, 45, 161-167, 2015.

- [3] França, D. C., Bezerra, E. B., Morais, D. D. S., Araújo, E. M., Wellen, R. M. R. Hydrolytic and Thermal Degradation of PCL and PCL/Bentonite Compounds". *Materials Research*, v. 19, n. 3, pp. 618-627, 2016.
- [4] Bezerra, E. B., França, D. C., Morais, D. D. S., Ferreira, E. S. B., Araújo, E. M., Wellen, R. M. R. Comportamento Reológico do Bio-PE e do PCL na Presença do PEGAA e PEGMA. *Revista Matéria*, v. 22, n. 1, 2017.
- [5] John, J., Tang, J., Yang, Z., Bhattacharya, M. Synthesis and Characterization of Anhydride Functional Polycaprolactone. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 35, n. 6, p. 1139-1148, 1997.
- [6] Rzaev, Z. M. O. Graft Copolymers of Maleic Anhydride and its Isostructural Analogues: High Performance Engineering Materials. arXiv preprint arXiv:1105.1260, 2011.
- [7] Rutkowska, M., Dereszewska, A., Jastrzębska, M., & Janik, H. Biodegradation of Polycaprolactone in Plant Treatment Active Sludge. *Macromolecular Symposia*. Hüthig & Wepf Verlag, p. 199-204, 1998.
- [8] Souza, J. L. Copolímeros Estatístico Biodegradáveis de ϵ -Caprolactona EL,L-Dilactídeo - Síntese, Caracterização e Propriedades. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", São Paulo, 2007.
- [9] WU, C. S. Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite. *Polymer Degradation and Stability*, v. 80, n. 1, p. 127-134, 2003.
- [10] Elzein, T.; Nasser-Eddine, M.; Delaite, C.; Bistac, S.; Dumas, P. FTIR Study of Polycaprolactone Chain Organization at Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 273, p. 381–387, 2004.
- [11] Mani, R.; Bhattacharya, M.; Tang, J. Functionalization of Polyesters With Maleic Anhydride by Reactive Extrusion. *Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, v.37, p.1693-1702, 1999.
- [12] Oromiehie, A.; Ebadi-Dehaghani, H.; Mirbagheri, S. Chemical Modification of Polypropylene by Maleic Anhydride: Melt Grafting, Characterization and Mechanism. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, v. 5, n. 2, p. 117, 2014.
- [13] Muñoz, P. A. R.; Bettini, S. H. P. Montmorillonite as Support for Peroxide in the Melt Grafting of Maleic Anhydride Onto Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 42, 2016.
- [14] Bettini, S. H. P.; Agnelli, J. A. M. Grafting of Maleic Anhydride Onto Polypropylene by Reactive Extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 85, n. 13, p. 2706-2717, 2002.
- [15] Ganzeveld, K. J.; Janssen, L. P. B. M. The Grafting of Maleic Anhydride on High Density Polyethylene in an Extruder. *Polymer Engineering & Science*, v. 32, n. 7, p. 467-474, 1992.