

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

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE BIO-OLIGOÉSTERES COMO  
PLASTIFICANTES AO POLI (ÁCIDO LÁCTICO): ESTRUTURA E  
PROPRIEDADES**

TESE DE DOUTORADO

*Evelise Fonseca dos Santos*

Porto Alegre, Maio de 2016.

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

EVELISE FONSECA DOS SANTOS

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE BIO-OLIGOÉSTERES COMO PLASTIFICANTES AO POLI  
(ÁCIDO LÁCTICO): ESTRUTURA E PROPRIEDADES**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do  
grau de Doutor em Química

Profa. Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall  
Orientadora

Porto Alegre, Maio de 2016.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre julho/2014 e maio/2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Sônia Marli Bohrz Nachtigall. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

Profa. Dra. Tatiana Louise Avila de Campos Rocha

Profa. Dra. Nara Regina de Souza Basso

Profa. Dra. Raquel dos Santos Mauler

Profa. Dra. Griselda Ligia Barrera de Galland

Profa. Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall

Evelise Fonseca dos Santos

“ Não importa os desvios durante parte da jornada.  
Importa a segurança em refazer caminhos mal percorridos. ”

Chico Xavier

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus e aos meus superiores de luz que me impulsionam todos os dias na busca do progresso moral.

À minha filha Juliê dos Santos Alves que desde sua chegada acompanha meus passos profissionais e que sem dúvida, é o meu maior incentivo nas minhas conquistas.

Agradeço aos meus pais, as minhas irmãs e minhas sobrinhas pelos laços eternos de uma verdadeira família, sempre com muito amor e estímulo para que eu alcançasse meus objetivos.

Em especial ao meu pai, Décio Gularte dos Santos, agradeço pelo exemplo de profissional no qual sempre me espelhei, por acreditar no meu potencial e pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

À Professora Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall pelos anos de convívio, pelos conhecimentos transmitidos e pela orientação deste trabalho.

Ao Professor Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira pelas ideias e pelo incentivo dado a este trabalho.

À Professora Dra. Raquel Mauler pelo acolhimento em seu laboratório de pesquisa e pelos auxílios ao longo deste trabalho.

Ao Professor Dr. Philippe Dubois pela excelente oportunidade de estágio junto ao seu grupo de pesquisa na Universidade de Mons na Bélgica e por toda a orientação e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

À Dra. Rosica Mincheva pelo fundamental apoio durante minha estada na Bélgica, pelos ensinamentos e discussões sobre o trabalho e pela realização das análises de degradação hidrolítica.

A todos os colegas do laboratório LPA do Instituto de Química que sempre se mostraram dispostos a ajudar, em especial a Kelly, Hugo, Creusa, Larissa, Eveline, Vinícius, Cláudia, Laís e Ticiane, agradeço a cada um pelos momentos de convívio.

À Dra. Simone Maria Leal Rosa pela grande amizade desenvolvida e pelo grande incentivo que me dá, sempre me apoiando e me aconselhando da melhor maneira.

À amiga Dahabia pelos grandes momentos de convívio e verdadeira amizade desenvolvida durante meu estágio no exterior.

Ao Etis Kiefer por entrar em minha vida e acreditar no meu potencial, sempre me incentivando a não desistir dos meus sonhos.

Enfim, agradeço a todos que de uma maneira ou outra estiveram presentes em minha vida durante a realização deste trabalho.

## ARTIGO PUBLICADO

Santos, E. F.; Oliveira, R. V. B.; Reiznautt, Q. B.; Samios, D.; Nachtigall, S. M. B. Sunflower-oil biodiesel-oligoesters/polylactide blends: Plasticizing effect and ageing, *Polymer Testing* 2014, 39, 23-29.

## TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

SANTOS, E. F.; OLIVEIRA, R. V. B. ; NACHTIGALL, S. M. B. Poly(lactic acid) films plasticized with oligoesters. X Encontro sa SBPMat, 2011, Gramado.

SANTOS, E. F.; REIZNAUTT, Q. B. ; SAMIOS, D. ; OLIVEIRA, R. V. B. ; NACHTIGALL, S. M. B. Properties of poly (lactic acid) films plasticized with oligoesters from biodiesel. FBPOL 2011 French Brazilian Meeting on Polymers, 2011, Florianopolis.

SANTOS, E. F.; OLIVEIRA, R. V. B. ; NACHTIGALL, S. M. B. Utilização de oligoésteres como plastificantes do poli(ácido láctico). 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão.

SANTOS, E. F.; OLIVEIRA, R. V. B. ; NACHTIGALL, S. M. B. Polylactide films plasticized with new oligoesters. International Conference on Bio-Based Polymers and Composites, 2012, Siófok.

SANTOS, E. F.; MINCHEVA, R.; DUBOIS, P.; NACHTIGALL, S. M. B. Modification of poly(lactide) PLA properties: addition of novel bio-based reactive oligomers. XIV SLAP Latin American Symposium on Polymers, 2014, Porto de Galinhas.

# SUMÁRIO

Trabalhos publicados.....	vi
Sumário.....	vii
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas.....	xiii
Lista de abreviaturas.....	xiv
Resumo.....	xvii
Abstract.....	xviii
<b>1. Introdução</b> .....	1
<b>2. Objetivos</b> .....	3
<b>3. Revisão Bibliográfica</b> .....	4
3.1. Biopolímeros.....	4
3.1.1. Poli (ácido láctico) – PLA.....	6
3.2. Plastificantes.....	9
3.3. Adição de Plastificantes ao PLA.....	16
3.3.1. Plastificantes monoméricos.....	17
3.3.2. Plastificantes oligoméricos e poliméricos.....	19
3.3.3. Processamento Reativo.....	22
<b>4. Parte Experimental</b> .....	24
4.1. Materiais.....	24
4.2. Plastificação do PLA1 com oligoéster derivado do biodiesel do óleo de girassol .....	25
4.2.1. Oligoéster derivado do biodiesel do óleo de girassol (PB) .....	25
4.2.2. Preparação das misturas PLA1/PB.....	26
4.3. Plastificação do PLA1 com bio-oligoéster em câmara de mistura... 4.3.1. Síntese dos oligoésteres – Método 1.....	27
4.3.2. Preparação das misturas PLA1/Oligoésteres – Câmara de Mistura.....	28
4.4. Plastificação do PLA2 com bio-oligoéster por extrusão.....	29
4.4.1. Síntese dos oligoésteres – Método 2.....	29
4.4.2. Preparação das misturas PLA2/Oligoésteres – Extrusão.	31
4.5. Caracterização dos materiais.....	32

4.5.1. Índice de Acidez.....	32
4.5.2. Ressonância Magnética nuclear de <sup>1</sup> H.....	32
4.5.3. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.....	32
4.5.4. Cromatografia de Exclusão por Tamanho.....	32
4.5.5. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	33
4.5.6. Análise Termogravimétrica.....	33
4.5.7. Análises Dinâmico-mecânicas.....	33
4.5.8. Resistência ao Impacto.....	34
4.5.9. Degradação Hidrolítica.....	34
4.5.10. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	34
<b>5. Resultados e Discussões.....</b>	<b>35</b>
5.1. Plastificação do PLA 1 com Oligoéster Derivado do Biodiesel do Óleo de Girassol.....	35
5.1.1. Preparação das misturas PLA/PB.....	35
5.1.2. Propriedades térmicas das misturas PLA/PB.....	37
5.1.3. Estabilidade térmica das misturas PLA/PB.....	40
5.1.4. Propriedades dinâmico-mecânicas das misturas PLA/PB.....	42
5.1.5. Efeito do Envelhecimento nas misturas PLA/PB.....	43
5.2. Plastificação do PLA 1 com Bio-oligoésteres em Câmara de Mistura.....	46
5.2.1. Síntese e caracterização dos oligoésteres – Método 1.....	47
5.2.2. Caracterização das misturas.....	60
5.3. Plastificação do PLA 2 com Bio-oligoésteres por Extrusão.....	68
5.3.1. Considerações iniciais sobre a síntese dos oligoésteres... ..	68
5.3.2. Síntese e caracterização dos oligoésteres – Método 2 ....	74
5.3.3. Caracterização das misturas.....	76
<b>6. Conclusões.....</b>	<b>95</b>
<b>7. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>97</b>
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>102</b>



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Representação da estrutura de biopolímeros.....	4
<b>Figura 2.</b>	Isômeros (S) e (R) do ácido láctico.....	6
<b>Figura 3.</b>	Esquema do processo contínuo de síntese do PLA.....	7
<b>Figura 4.</b>	Consumo mundial de plastificantes no ano de 2014.....	10
<b>Figura 5.</b>	Estruturas de alguns plastificantes comumente utilizados na indústria polimérica.....	11
<b>Figura 6.</b>	Duas possibilidades de deslizamento na teoria de lubrificação.....	12
<b>Figura 7.</b>	Processo de plastificação segundo a teoria do gel.....	13
<b>Figura 8.</b>	Processo de plastificação segundo a teoria do volume livre.....	13
<b>Figura 9.</b>	Corpos de prova do PLA puro e PLA plastificado para ilustrar o comportamento das amostras durante os testes de impacto.....	18
<b>Figura 10.</b>	Estrutura do isosorbato de dioctila.....	18
<b>Figura 11.</b>	Estrutura do oligômero preparado com malonato de dietila, cloreto de adipoíla e trietilenoglicol diamina.....	19
<b>Figura 12.</b>	Representação da reação entre PLA modificado com MA e PEG...	22
<b>Figura 13.</b>	Representação da reação entre PLA e PEG modificado com acrilatos.....	23
<b>Figura 14.</b>	Estruturas dos monômeros utilizados para a síntese dos oligoésteres.....	24
<b>Figura 15.</b>	Reações de obtenção dos oligoésteres derivados do biodiesel do óleo de girassol.....	25
<b>Figura 16.</b>	Estrutura do oligoéster derivado do biodiesel do óleo de girassol (PB) .....	26
<b>Figura 17.</b>	Esquema da síntese dos oligoésteres através do Método 1.....	27
<b>Figura 18.</b>	Obtenção de PLA 1 plastificado em câmara de mistura com posterior prensagem para obtenção de filmes finos.....	29
<b>Figura 19.</b>	Esquema da síntese dos oligoésteres através do Método 2.....	30
<b>Figura 20.</b>	Obtenção de PLA 2 plastificado em extrusora vertical com posterior moldagem por compressão.....	31
<b>Figura 21.</b>	Perfil de torque obtido em câmara de misturas do PLA e do PLA/PB (90/10) .....	36

<b>Figura 22.</b>	Curvas de DSC (segundo ciclo de aquecimento) do PLA puro e das misturas PLA/PB.....	38
<b>Figura 23.</b>	Curvas de DSC (primeiro ciclo de aquecimento) do PLA puro e das misturas PLA/PB.....	39
<b>Figura 24.</b>	Curvas de TGA e DTG do PLA e das misturas PLA/PB.....	41
<b>Figura 25.</b>	Evolução do E' e do Tan $\delta$ em função da temperatura do PLA e das misturas PLA/PB.....	42
<b>Figura 26.</b>	Curvas de DSC (primeiro ciclo de aquecimento) do PLA puro e das formulações PLA/PB (90/10) e (80/20) .....	44
<b>Figura 27.</b>	Evolução de E' em função da temperatura do PLA e das misturas PLA/PB (90/10) e (80/20) .....	45
<b>Figura 28.</b>	Evolução do E'' em função da temperatura do PLA e das misturas PLA/PB (90/10) e (80/20) .....	46
<b>Figura 29.</b>	Curvas de SEC dos oligoésteres MAEG sintetizados nos diferentes tempos reacionais.....	49
<b>Figura 30.</b>	Curvas da derivada da perda de massa (DTG) para os monômeros MA, EG e LA e para os oligoésteres MAEG sintetizados nos diferentes tempos reacionais.....	50
<b>Figura 31.</b>	Espectros de FTIR dos oligoésteres MAEG sintetizados nos diferentes tempos reacionais.....	51
<b>Figura 32.</b>	Curvas de SEC do oligoéster ITBD bruto e após purificação.....	52
<b>Figura 33.</b>	Curvas da derivada da perda de massa (DTG) para o ITBD bruto e após precipitação e lavagem.....	53
<b>Figura 34.</b>	Curvas de SEC dos oligoésteres preparados com MA, EG e BD....	55
<b>Figura 35.</b>	Curvas de SEC dos oligoésteres preparados com ITA, EG e BD....	55
<b>Figura 36.</b>	Curvas de DSC (segundo ciclo de aquecimento) dos oligoésteres preparados com MA, ITA e EG.....	56
<b>Figura 37.</b>	Espectros de FTIR dos oligoésteres.....	57
<b>Figura 38.</b>	Curvas de DSC dos oligoésteres (segundo ciclo de aquecimento) ..	58
<b>Figura 39.</b>	Curvas da derivada da perda de massa (DTG) dos monômeros e dos oligoésteres.....	59
<b>Figura 40.</b>	Curvas de DSC do PLA e das misturas PLA/oligoéster (segundo ciclo de aquecimento).....	62

<b>Figura 41.</b>	Curvas de DSC do PLA e das misturas PLA/oligoéster (primeiro ciclo de aquecimento).....	63
<b>Figura 42.</b>	Curvas de TGA do PLA e das misturas PLA/oligoéster.....	65
<b>Figura 43.</b>	Evolução do E' em função da temperatura para o PLA e as misturas PLA/oligoésteres.....	66
<b>Figura 44.</b>	Tensão máxima e deformação do PLA e das misturas PLA/oligoésteres.....	67
<b>Figura 45.</b>	Curvas de DSC do ITBD e AZABD (segundo ciclo de aquecimento) .....	70
<b>Figura 46.</b>	Curvas de DSC do PLA e das misturas PLA/oligoéster (segundo ciclo de aquecimento).....	71
<b>Figura 47.</b>	Curvas de DSC do oligoéster AZA-BD-LA (segundo ciclo de aquecimento).....	72
<b>Figura 48.</b>	Esquema de modificação do oligoéster AZA-BD-LA com ITA.....	72
<b>Figura 49.</b>	Espectros de 1H NMR do AZA-BD-LA e do AZA-BD-LA-ITA para as duas etapas da síntese.....	73
<b>Figura 50.</b>	Espectros de 1H NMR dos oligoésteres preparados através do Método 2.....	74
<b>Figura 51.</b>	Curvas de DSC (segundo ciclo de aquecimento) dos oligoésteres sintetizados em autoclave.....	76
<b>Figura 52.</b>	Mecanismo proposto para a enxertia dos oligoésteres na matriz de PLA.....	77
<b>Figura 53.</b>	Curvas de força vs. tempo registradas durante o processo de extrusão.....	78
<b>Figura 54.</b>	Curvas de DSC (segundo ciclo de aquecimento) do PLA e do PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) e PLA/OLIGS (80/20) /L101.....	79
<b>Figura 55.</b>	Curvas TGA e DTG do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) e PLA/OLIGS (80/20) /L101.....	82
<b>Figura 56.</b>	Evolução do E' em função da temperatura do PLA e das misturas PLA/OLIGS (80/20) .....	83
<b>Figura 57.</b>	Evolução do E' em função da temperatura do PLA e das misturas PLA/OLIGS (80/20) .....	84

<b>Figura 58.</b>	Evolução do E'' em função da temperatura das misturas PLA/OLIG2 (80/20) e PLA/OLIG2 (80/20) /L101.....	85
<b>Figura 59.</b>	Curvas tensão vs. deformação do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) e PLA/OLIGS (80/20) /L101.....	86
<b>Figura 60.</b>	a) Tensão máxima e b) Deformação do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) e PLA/OLIGS (80/20) /L101.....	87
<b>Figura 61.</b>	Energia de impacto PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) e PLA/OLIGS (80/20) /L101.....	88
<b>Figura 62.</b>	Micrografias do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) e PLA/OLIGS (80/20) /L101.....	89
<b>Figura 63.</b>	Aspecto visual no tempo zero (T0) e após 3 meses de degradação hidrolítica (T12) do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) /L101.....	91
<b>Figura 64.</b>	Perda de massa em função do tempo de degradação do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) /L101.....	92
<b>Figura 65.</b>	Massa molar em função do tempo de degradação do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) /L101.....	93
<b>Figura 66.</b>	Polidispersão em função do tempo de degradação do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) /L101.....	93

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Composição das misturas PLA/PB processadas em câmara de mistura.....	26
<b>Tabela 2.</b>	Composição dos oligoésteres sintetizados pelo Método 1.....	28
<b>Tabela 3.</b>	Composição dos oligoésteres e condições reacionais obtidas através do Método 2.....	30
<b>Tabela 4.</b>	Composição das misturas PLA/PB e valores de Torque Final.....	36
<b>Tabela 5.</b>	Dados de DSC do PLA puro e das formulações PLA/PB.....	40
<b>Tabela 6.</b>	Dados de TGA do PLA, do PB puro e das formulações PLA/PB...	41
<b>Tabela 7.</b>	Propriedades dos oligoésteres obtidos em diferentes tempos reacionais.....	48
<b>Tabela 8.</b>	Composição e resultados de SEC para os oligoésteres.....	57
<b>Tabela 9.</b>	Resultados de DSC e TGA para os oligoésteres.....	60
<b>Tabela 10.</b>	Massa molecular do PLA puro e plastificado com os oligoésteres..	61
<b>Tabela 11.</b>	Dados de DSC e TGA do PLA e das misturas PLA/Oligoéster.....	62
<b>Tabela 12.</b>	Módulo de armazenamento ( $E'$ ) e Tg determinada pela curva Tan $\delta$ do PLA e das misturas PLA/oligoésteres.....	66
<b>Tabela 13.</b>	Dados de SEC, DSC e TGA para os oligoésteres ITBD e AZABD.	69
<b>Tabela 14.</b>	Composição, massa molecular e propriedades térmicas dos oligoésteres sintetizados em autoclave.....	75
<b>Tabela 15.</b>	Dados de DSC e TGA para o PLA e as misturas PLA/OLIGS.....	80
<b>Tabela 16.</b>	Propriedades térmicas obtidas por DSC antes e após os testes de degradação hidrolítica do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) /L101.....	94

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AZA	Ácido azelaico
BD	1,4-Butanodiol
DBMATA	Poliéster amida
DEHP	Ftalato de di-(2-etil-hexila)
DMA	Análises dinâmico-mecânicas
DOP	Ftalato de dioctila
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Curva de derivada da perda de massa
E	Módulo elástico
E'	Módulo de Armazenamento
E''	Módulo de Perda
EG	1,2-Etanodiol
FTIR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho
GTA	Triacetato de glicerila
HDPE	Poli (etileno) de alta densidade
IA	Índice de Acidez
ITA	Ácido itacônico
ITBD	Oligoéster preparado pelo Método 1: ITA, EG, LA
ITEG	Oligoéster preparado pelo Método 1: ITA, EG, LA
ITSABD	Oligoéster preparado pelo Método 1: SA, ITA, BD, LA
LA	Ácido (lático)
L101	Luperox L101
MA	Anidrido maleico
MABD	Oligoéster preparado pelo Método 1: MA, BD, LA
MAEG	Oligoéster preparado pelo Método 1: MA, EG, LA
MFI	Índice de Fluidez
M <sub>n</sub>	Massa molar numérica
<sup>1</sup> H NMR	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
OLIG1	Oligoéster preparado pelo Método 2: AZA, BD, LA, ITA -maior teor de AZA

OLIG2	Oligoéster preparado pelo Método 2: AZA, BD, LA, ITA -maior teor de ITA
OLIG3	Oligoéster preparado pelo Método 2: AZA, BD, LA, ITA -maior teor de LA
PB	Oligoéster obtido do biodiesel do óleo de girassol
PC	Policondensação
PDLLA	Poli -D,L-lactídeo
PE	Poli (etileno)
PEG	Poli (etilenoglicol)
PET	Poli (etilenotereftalato)
PHAs	Polihidroxicanoatos
PHB	Poli (hidroxibutirato)
PHBV	Poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)
PLA	Poli (ácido láctico)
PLLA	Poli -L-lactídeo
PP	Poli (propileno)
PS	Poli (estireno)
PVA	Poli (acetato de vinila)
PVC	Poli (cloreto de vinila)
SA	Ácido succínico
SABD	Oligoéster preparado pelo Método 1: SA, BD, LA
SEC	Cromatografia de exclusão por tamanho
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
TBAC	Citrato de acetiltributíla
TBC	Citrato de tributíla
T <sub>cc</sub>	Temperatura de cristalização a frio
T <sub>dmax</sub>	Temperatura de máxima taxa de degradação
T <sub>d10%</sub>	Temperatura correspondente à perda de 10% de massa
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
TS	Tensão máxima
ε	Deformação

$\Delta H_{cc}$	Entalpia de cristalização a frio
$\Delta H_m$	Entalpia de fusão
$\chi$	Parâmetro de interação
$\delta$	Parâmetro de solubilidade



## RESUMO

Como consequência de sua biodegradabilidade, e mais recentemente de sua elevada disponibilidade comercial, o poli (lactídeo) (PLA) é considerado um dos polímeros de origem renovável mais adequado para substituir os polímeros fósseis em diversas aplicações. Além de apresentar elevada rigidez, o PLA também é uma matriz frágil, o que limita sua aplicação na área de embalagens, especialmente quando alta deformação plástica é requerida. Neste contexto, várias estratégias de modificação estão sendo desenvolvidas visando promover uma melhora nas propriedades mecânicas do PLA através de processos economicamente viáveis e ecologicamente corretos. Neste trabalho, foram estudados diferentes sistemas utilizando materiais de origem renovável para alterar as propriedades mecânicas do PLA, principalmente, a alta rigidez e a baixa energia de impacto desta matriz. Primeiramente, foi testado um oligoéster obtido a partir do biodiesel do óleo de girassol como plastificante ao PLA. O efeito plastificante foi caracterizado por um decréscimo na temperatura de transição vítrea do material e por um aumento na deformação plástica. Estes resultados foram mais evidenciados para a maior concentração de oligoésteres adicionada. A reavaliação das propriedades após um ano de envelhecimento revelou grande favorecimento à cristalinidade.

Em seguida, novos bio-oligoésteres de diferentes composições foram sintetizados através de reações de policondensação buscando preparar novas classes de bioplastificantes. Diferentes monômeros, tais como ácido láctico, butanodiol, ácido azelaico e ácido itacônico foram empregados nas sínteses dos novos materiais. A polimerização em etapas utilizada na síntese dos oligoésteres se mostrou um método eficiente para a síntese dos plastificantes, resultando em materiais com as propriedades desejadas, ou seja, materiais amorfos, de baixa massa molar e baixa  $T_g$ . Foi possível obter diferentes efeitos na matriz de PLA variando a composição dos oligoésteres preparados. Os materiais contendo maior teor do monômero ácido láctico mostraram-se eficientes plastificantes enquanto que aqueles preparados com maior teor do monômero ácido azelaico atuaram como modificadores de impacto na matriz de PLA. A realização do processamento reativo na presença de um iniciador peróxido foi efetivo em promover a enxertia dos bio-oligoésteres funcionais na matriz de PLA. Este procedimento reativo teve efeito positivo nas propriedades dos filmes plastificados, os quais apresentaram melhor desempenho mecânico e maior estabilidade térmica.

## ABSTRACT

Due to its biodegradability, and recently, its industrial implementation at low costs, poly(lactide) (PLA) is considered one of the most promising ecological, bio-sourced plastic materials to potentially replace traditional petroleum derived polymers in many applications. Besides its relatively high rigidity, PLA suffers from an inherent brittleness, which can limit its applications especially where high plastic deformation is required. Thus, several strategies have been developed to improve mechanical properties of PLA using economically viable and fully bio-based routes. In this work, our study attempted to evaluate the potential application of different new bio-based systems to modify mechanical properties, mainly the high brittleness and low impact resistance of PLA. Initially, it was tested a new renewable oligomer obtained from biodiesel as a plasticizer for a PLA matrix. The effect of plasticizer was characterized by a decrease on the glass transition temperature ( $T_g$ ) and an increase in plastic deformation. These results were more pronounced at high levels of plasticizer content. Aging of the blends at room temperature for several months induced crystallization.

After, new bio-based oligoesters were synthesized by bulk polycondensation with the intention to plasticize polylactide. Several monomers such as lactic acid, 1,4-butanediol, itaconic acid and azelaic acid were used in the synthesis of the bio-oligoesters. These oligoesters showed suitable properties such as low glass transition temperature, low molecular weight and zero crystallinity, which allow their use as PLA plasticizers. By varying oligoesters compositions different behaviors of plasticized systems were obtained. The plasticizer containing high level of lactic acid monomer in the composition showed good plasticizing effect while those prepared with high levels of azelaic acid significantly improved impact properties. Further reactive process was successful to graft the oligoesters into PLA chains. The reactive process positively impacts final properties of plasticized films, improving mechanical performance and thermal stability.

# 1 INTRODUÇÃO

A produção de polímeros vem aumentando continuamente nos últimos anos, sendo que a produção no Brasil em 2013 cresceu 6,74% comparado ao ano de 2012 [1]. Nesse mesmo ano, foram convertidos aproximadamente 7 milhões de toneladas de polímeros em produtos acabados. Dentre esses produtos, muitos apresentam um tempo curto de prateleira, principalmente no ramo de embalagens plásticas, gerando grandes quantidades de resíduos. Desta maneira, a preocupação da população com as questões ambientais motiva uma busca preferencial por materiais de fontes alternativas para a obtenção de novos materiais poliméricos, destacando-se o interesse no uso de matérias-primas de origem natural e renovável.

De fato, um grande esforço tem sido dispendido na pesquisa de polímeros obtidos a partir de fontes renováveis e da biomassa em geral, os quais possuem grande potencial para substituir os polímeros de origem fóssil atualmente utilizados. Inicialmente as aplicações eram voltadas para a área médica, porém, com avanços nas tecnologias de produção e melhoria nas propriedades, estes materiais estão hoje inseridos em diferentes ramos, como na indústria automobilística e, principalmente, na área de embalagens descartáveis [2,3].

Dados relativos ao mercado global de biopolímeros mostram que o amido e suas blends, o poli (ácido láctico) (PLA) e os polihidroxicanoatos (PHAs) estão entre os biopolímeros mais importantes [4, 5]. Segundo a literatura, a decomposição desses materiais em condições adequadas resulta basicamente em dióxido de carbono, água e biomassa, onde o mecanismo predominante é a ação enzimática de microrganismos [6]. Entre os poliésteres biodegradáveis, o PLA é um dos mais promissores na substituição de polímeros derivados do petróleo visto que nos últimos anos vêm ocorrendo grande crescimento na sua produção, o que resulta em maior disponibilidade e menor custo do polímero [7, 8].

O PLA disponível comercialmente engloba uma ampla classe de materiais com propriedades distintas. Em termos de aplicações, o elevado módulo de elasticidade e baixa deformação da matriz de PLA limitam seu uso no ramo de embalagens flexíveis, restringindo sua aplicação às embalagens rígidas e termoformadas [9]. Com intuito de modificar algumas propriedades do PLA, muitos estudos têm sido realizados visando a produção de materiais mais cristalinos, de menor fragilidade e com menor rigidez [10-15]. Neste contexto, diferentes estratégias estão sendo desenvolvidas, dentre elas, a adição de plastificantes de menor massa molecular visando obter um polímero mais flexível sem comprometer sua considerável resistência mecânica. Os plastificantes quando adicionados ao polímero reduzem as interações

intermoleculares entre as cadeias da matriz polimérica conferindo maior mobilidade a essas cadeias [16, 17].

Como alternativa para a formulação de novas classes de PLA, diferentes compostos vêm sendo adicionados à matriz, onde os mais comuns são: citratos, adipatos, ésteres de ácidos graxos, além de outros como o poli (etilenoglicol) (PEG), oligômeros do ácido lático e poliésteres, todos resultando em materiais biodegradáveis [18-23]. Diferentes propriedades são modificadas após o processo de plastificação e os melhores resultados são obtidos nos sistemas miscíveis [24, 25]. Com base na literatura constata-se que o maior problema para esses materiais é sua baixa estabilidade, onde a migração dos plastificantes ao longo do tempo é observada.

É possível verificar que mesmo com a grande gama de estudos envolvendo a modificação do PLA nos últimos anos, materiais que apresentem um bom balanço entre flexibilidade e resistência mecânica ainda estão em desenvolvimento. Buscando resolver os problemas relacionados à migração e separação de fases nos sistemas plastificados e de garantir desempenho mecânico satisfatório, novas tecnologias de processamento reativo estão sendo empregadas [26]. Estas novas estratégias consistem na enxertia de uma fração do plastificante na cadeia de PLA por extrusão reativa. Segundo os autores, as propriedades térmicas, mecânicas bem como a biodegradabilidade dos sistemas podem ser melhorados através do controle da quantidade de plastificante incorporada na matriz de PLA, gerando filmes flexíveis.

No presente trabalho, nosso interesse no uso de materiais de fontes renováveis para modificação da alta rigidez e da baixa energia de impacto da matriz de PLA levou ao desenvolvimento de diferentes sistemas empregando novos oligoésteres como bioplastificantes. Primeiramente, foi estudado um oligoéster obtido a partir do biodiesel do óleo de girassol como plastificante ao PLA. Em seguida, diferentes bio-oligoésteres foram sintetizados através de reações de policondensação buscando preparar novas classes de bioplastificantes. Diferentes monômeros, tais como ácido lático, butanodiol, etanodiol, anidrido maleico, ácido succínico, ácido azelaico e ácido itacônico foram empregados nas sínteses dos novos materiais. Os oligoésteres obtidos foram caracterizados e sua eficiência na plastificação e/ou tenacificação do PLA foi avaliada. A ligação dupla  $C = C$  presente no biomonomero multifuncional ácido itacônico foi utilizada para efetuar novas reações com a matriz de PLA através de um processamento reativo.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é promover a plastificação do PLA através da incorporação de diferentes bio-oligoésteres visando obter propriedades adequadas para aplicações onde elevada tenacidade e deformação plástica são desejadas. Além disso, objetiva-se contribuir para o estudo da policondensação de bio-monômeros na produção de novos poliésteres multifuncionais.

Foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar novos bio-oligoésteres através de reações de condensação utilizando diferentes biomônômeros funcionais;
- Obter diferentes sistemas plastificados através de processamento no estado fundido;
- Caracterizar os materiais quanto as suas propriedades térmicas e mecânicas;
- Correlacionar as estruturas e as propriedades dos diferentes bio-oligoésteres utilizados como plastificantes com as propriedades finais dos sistemas plastificados.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 BIOPOLÍMEROS

A preocupação com questões ambientais relacionadas à disposição final dos materiais sintéticos comumente utilizados tem alavancado esforços para reduzir o impacto ambiental do uso de materiais poliméricos. Como resultado a indústria plástica vem buscando fontes alternativas para a produção de polímeros com considerável interesse em matérias-primas naturais e renováveis [5].

Os biopolímeros englobam os polímeros obtidos a partir de fontes renováveis e da biomassa em geral e/ou biodegradáveis, e sua utilização diminui o uso de recursos fósseis e contribui para a redução da emissão de dióxido de carbono. Conforme o modo como são produzidos, os biopolímeros são classificados em polímeros naturais, polímeros obtidos por fermentação microbiana e polímeros sintéticos obtidos a partir de monômeros naturais [8]. Cabe ressaltar que a biodegradabilidade não depende das categorias citadas acima, sendo que os polímeros biodegradáveis não são necessariamente de origem natural. A Figura 1 representa as estruturas de alguns biopolímeros mais comumente estudados.

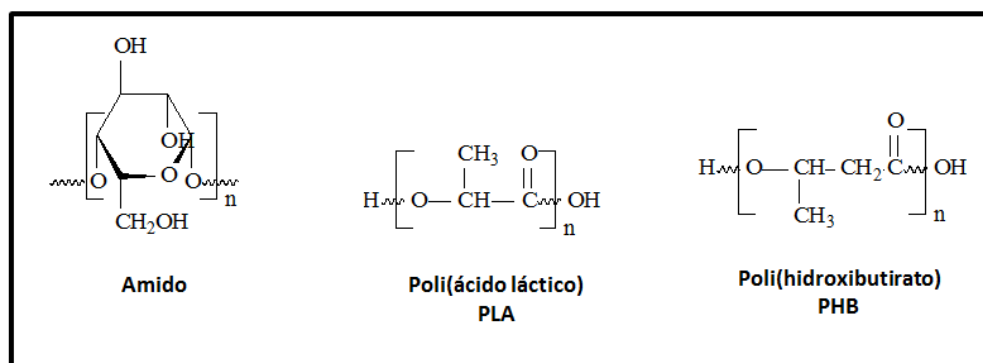


Figura 1. Representação da estrutura de biopolímeros.

Todos os polímeros sofrem alguma degradação dependente do tempo e das condições ambientais aos quais são submetidos. A degradação ocorre com a exposição destes materiais à luz, calor, umidade entre outros, resultando em mudanças físicas e químicas no material. Estas mudanças incluem quebras de ligações, alterações químicas e o surgimento de novos grupos funcionais na matriz polimérica com diminuição considerável da massa molecular. Para polímeros biodegradáveis o processo de clivagem da cadeia polimérica é promovido por organismos vivos, geralmente bactérias e fungos, através de um processo enzimático acompanhado de mudanças físico-químicas. Durante a biodegradação os polímeros são primeiramente depolimerizados e convertidos em monômeros, com subsequente

mineralização, ou seja, os monômeros são convertidos em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub> [27]. Avaliações e testes de biodegradabilidade se encontram já bem definidos em diferentes normas e são baseados geralmente na demanda de oxigênio e/ou na quantidade de dióxido de carbono envolvida no processo. De maneira bastante prática a compostabilidade de polímeros também tem sido avaliada. Neste processo a desintegração e biodegradação ocorrem em um ambiente específico, gerando CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, minerais e matéria orgânica estabilizada (composto ou húmus) [28].

Os polímeros naturais representam uma classe específica de polímeros oriundos de fontes renováveis tais como polissacarídeos e proteínas. Dentre os polímeros naturais, o amido e suas blendas são os mais comumente estudados e que encontram maior aplicação em produtos descartáveis [29]. O amido é um carboidrato que ocorre na forma de grânulos cristalinos microscópicos, os quais são mantidos unidos através de uma rede micelar estendida das moléculas associadas. A termoplaticidade do material é obtida através da incorporação de plastificantes que tornam o material processável e adequado para aplicações diversas. Porém, o amido termoplástico apresenta algumas limitações devido sua elevada hidrofiliabilidade e baixo desempenho mecânico. Para reverter estes inconvenientes e manter a biodegradabilidade do sistema o amido termoplástico tem sido misturado com outros polímeros biodegradáveis, onde blendas com PLA e PHB são as mais comuns [30, 31].

Um grupo especial de poliésteres chamados de poli (hidroxialcanoatos) (PHAs) são produzidos por uma ampla variedade de micro-organismos como parte de seu mecanismo de sobrevivência [31]. Estes polímeros apresentam unidade estrutural composta por três átomos de carbono e diferem apenas pelos grupos alquila presentes na posição β. O poli(hidroxiburato) (PHB) foi primeiramente mencionado no início do século XX e nas décadas seguintes seu interesse acadêmico foi focado na área biomédica. O PHB é comercializado no Brasil desde 2001 através da fermentação microbiana da cana de açúcar. A elevada rigidez da matriz de PHB foi alterada pela copolimerização do β-hidroxibutirato com o β-hidroxivalerato dando origem ao poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV), porém ainda hoje considerado um polímero caro.

O PLA é um polímero sintético biodegradável com características termoplásticas e que apresenta elevado módulo elástico e elevada resistência [32]. O PLA atualmente comercializado é obtido pelo método de polimerização por abertura de anel do dímero cíclico (lactídeo), por isso é muitas vezes referido como polilactídeo. Além disso, o PLA não se refere à um único material, uma vez que a quiralidade presente no monômero ácido láctico pode resultar em polímeros com diferentes propriedades. Suas propriedades mecânicas e térmicas

são semelhantes à do poli (estireno) PS e pode ser facilmente processado como os commodities PP e PE. Ultimamente, diferentes modificações na matriz de PLA permitem diversas aplicações como em filmes, peças injetadas e sopradas, fibras, etc.

### 3.1.1. Poli (ácido láctico) – PLA

O PLA é um polímero biodegradável e compostável pertencente à família dos poliésteres alifáticos derivados de  $\alpha$ -hidroxi ácidos. No geral, o PLA pode ser caracterizado como um polímero rígido semicristalino ou totalmente amorfo dependendo da composição de sua cadeia polimérica, como resultado de o monômero ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanóico) ser opticamente ativo. As duas formas isoméricas do monômero LA são representadas na Figura 2.

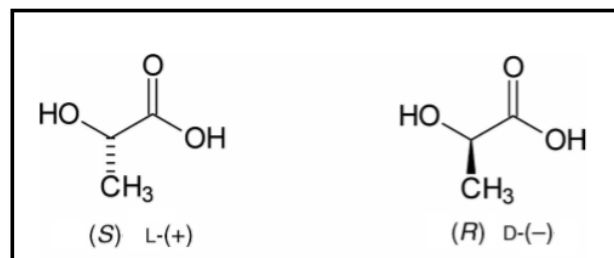


Figura 2. Isômeros (S) e (R) do ácido láctico.

O L- (+) – ácido láctico é a forma natural e mais comum do monômero, porém o D-(-)-ácido láctico também pode ser produzido por microorganismos ou racemização. Dependendo da proporção dos enantiômeros na composição do polímero, diferentes propriedades podem ser obtidas [33].

O estudo do PLA iniciou no final do século XIX com o desenvolvimento da produção do monômero ácido láctico. Nas décadas seguintes, somente PLA de baixa massa molecular e com principal aplicação na área médica era disponível comercialmente. Em 1954 a Dupont patenteou a produção de um PLA de elevada massa molar, dando início a produção de PLA por muitas outras empresas, ampliando também as possíveis aplicações [34]. O polímero quando obtido diretamente a partir do monômero ácido láctico resulta em um material de baixa massa molecular pois a água produzida como subproduto é dificilmente eliminada da mistura reacional. Devido a isso, a polimerização é feita em duas etapas: formação do lactídeo (dímero cíclico), com retirada da água, seguida de polimerização por abertura do anel do lactídeo [35]. Atualmente, a Cargill Dow LLC é a grande líder na produção mundial, onde um processo contínuo e de baixo custo resultou em um PLA comercialmente disponível e com reais possibilidades de competir com os commodities termoplásticos provenientes do petróleo [36].



O processo inicia com a produção do monômero ácido láctico através da fermentação de carboidratos seguido da obtenção de oligômeros por policondensação (Figura 3). O uso de catalisadores permite a conversão dos oligômeros em uma mistura de lactídeos que é polimerizada via abertura do anel lactídeo. Através deste processo o fabricante lançou ao mercado dois tipos de polilactídeos: Nature-Works PLA® utilizado para embalagens e utensílios plásticos; e Ingeo TM para aplicações como fibras e na indústria têxtil.

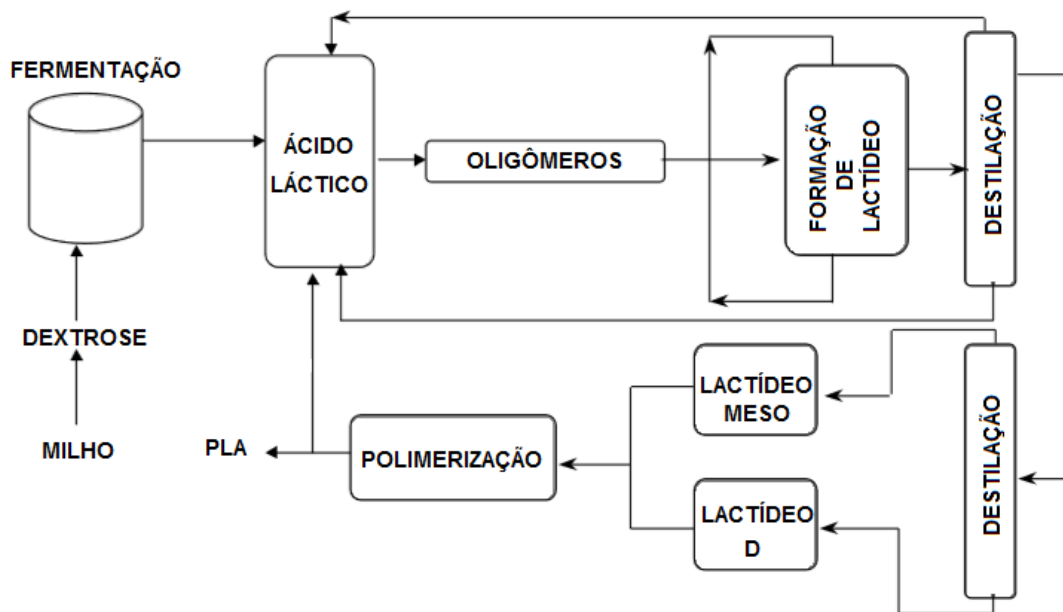


Figura 3. Esquema do processo contínuo de síntese do PLA (adaptado da Ref. 37).

A matriz de PLA é considerada termicamente instável, uma vez que exibe considerável redução de massa molecular durante o processamento [38]. As causas da baixa estabilidade térmica do PLA podem ser resultado da hidrólise na presença de umidade ou de monômeros residuais, da ocorrência de depolimerização pela presença de traços de catalisadores usados na síntese e de reações de transesterificações com monômeros ou ésteres oligoméricos [35]. Contudo, o mecanismo predominante são as reações de transesterificação que geram oligômeros cíclicos. Somado a isso, estudos demonstram que a degradação da matriz é acentuada tanto pela temperatura de processamento quanto pelo tempo de residência do material no processamento adotado. Outros fatores tais como, umidade, cristalinidade, % do isômero D e massa molar também influenciam a degradação térmica sofrida pelo PLA. Para minimizar a degradação da matriz torna-se essencial efetuar uma secagem prévia do PLA antes de processá-lo. Os fabricantes recomendam um teor de umidade inferior 0,01% m/m antes de submeter o PLA ao processamento escolhido e por ser um termoplástico higroscópico deve-se evitar a exposição da resina a atmosfera.

Os polilactídeos apresentam diferentes propriedades que variam desde polímeros amorfos apresentando  $T_g$  entre 50 a 60 °C até polímeros semicristalinos com  $T_m$  entre 130 a 180 °C. A grande variedade nas propriedades depende de diversos fatores tais como método e temperatura de processamento, massa molecular, mas principalmente, da sequência enantiomérica da cadeia de PLA. Devido à sua estereoregularidade, o poli-L-lactídeo (PLLA) apresenta cristalinidade em torno de 37%,  $T_g$  entre 50-80 °C e  $T_m$  entre 170-178 °C [36]. As classes de PLA que contem maiores teores do isômero L tendem a apresentar maiores valores de  $T_g$  em comparação aos polímeros similares contendo igual teor do isômero D. A habilidade da matriz de PLA no desenvolvimento da cristalinidade decai consideravelmente para composições contendo pureza óptica inferior a 43%, sendo estes materiais totalmente amorfos. As propriedades térmicas também são fortemente dependentes da história térmica ao qual o material foi submetido. Sabe-se que ao submeter o material à uma taxa de resfriamento bastante elevada (processo de “quenching”) são obtidos materiais predominantemente amorfos. Tratamentos térmicos realizados em temperaturas acima da  $T_g$  são eficazes em promover a cristalinidade e causam impacto positivo em diferentes propriedades. O PLA amorfo ou contendo baixos teores de cristalinidade tende ao rápido envelhecimento logo após o processamento, fenômeno que afeta negativamente as propriedades do material, principalmente quanto à fragilidade da matriz [39]. Resumindo, as propriedades do PLA são semelhantes às do PS cristalino e do PET. Pode-se ressaltar excelentes propriedades de barreira, alta transparência quando amorfo e elevada energia de superfície conferindo fácil processo de impressão. Contudo, apesar das diferentes classes de PLA disponíveis (PLLA, PDLA, PLDLA), todos os materiais, amorfos e cristalinos, apresentam um comportamento frágil e rígido quando estocados à temperatura ambiente.

Tanto a cristalinidade quanto a massa molecular são os fatores predominantes que refletem as propriedades do PLA. O material semicristalino (PLLA) apresenta melhores propriedades mecânicas que o polímero amorfo (PDLA) sendo que a realização de tratamentos térmicos aumenta ainda mais o desempenho mecânico do material [39]. No geral, as propriedades variam desde polímeros rígidos e frágeis até materiais que apresentam maior plasticidade. Os polilactídeos contendo maior massa molar e maior pureza enantiomérica possuem maior módulo elástico e resistência à tração. Para apresentarem propriedades mecânicas apropriadas para uma dada aplicação uma massa molar superior a 50000 g mol<sup>-1</sup> é necessária. Quando as propriedades mecânicas de um PLLA com diferentes massas molares foram avaliadas, verificou-se que a maior massa molar resultou em um maior módulo de flexão, porém não alterou a tensão máxima suportada pelo material. Considerando o desempenho

mecânico do PLA, sua baixa resistência ao impacto tem sido um dos maiores problemas a ser resolvido para sua aplicação industrial. O PLLA absorve uma energia de aproximadamente 2,5 kJ/m<sup>2</sup>, sendo a menor entre PS, PP e HDPE. A deformação de ruptura situa-se em torno de 4% sendo pouco superior à do PS [35].

O PLA é um poliéster biodegradável que apresenta boa processabilidade podendo ser processado pelos métodos usuais utilizados para termoplásticos oriundos do petróleo, tais como injeção, extrusão, sopro, termo-formagem entre outros. Contudo, diferente de outras matrizes poliolefínicas, o PLA apresenta problemas quanto a elasticidade do material no estado fundido, o que acaba por dificultar alguns métodos de processamento [35]. Para solucionar esta baixa resistência quando fundido a promoção de ligações cruzadas pela adição de pequenas quantidades de peróxido tem sido adotada.

Resumindo as características do PLA, o mesmo é caracterizado como um termoplástico rígido semelhante ao PS, sendo este comportamento relacionado diretamente à sua elevada temperatura de transição vítrea. Dessa maneira, visando ampliar aplicações e ajustar suas propriedades, em especial promover um aumento na sua flexibilidade, a adição de plastificantes tem sido o método mais utilizado [40]. Somado a isso, outras diversas classes de PLA estão atualmente disponíveis, onde os materiais variam desde termoplásticos rígidos a materiais elastoméricos. Muitos estudos têm relatado diferentes estratégias de copolimerização com variados monômeros para a modificação das propriedades do PLA. Hoje, o PLA apresenta diferentes propriedades que possibilitam sua aplicação como fibras, filmes orientados, filmes flexíveis, espumas e também em aplicações mais tecnológicas voltadas para a produção de nanomateriais para a área biomédica.

### **3.2 PLASTIFICANTES**

Os plastificantes são os materiais mais comuns entre os aditivos utilizados na indústria polimérica, estando estes, entre os mais consumidos e baratos. Uma ampla definição para esta vasta classe de materiais denominados plastificantes se resume em substâncias com massa molar relativamente baixa (líquidos ou resinas) que quando adicionados aos polímeros reduzem as interações secundárias presentes entre as cadeias poliméricas, e assim, conferem maior flexibilidade ao material [41]. De fato, uma diminuição na T<sub>g</sub> do material é o principal indicativo da eficiência de um plastificante, mas muitas outras propriedades são também alteradas nos materiais plastificados. A Figura 4 apresenta os dados sobre o consumo mundial de plastificantes para o ano de 2014.

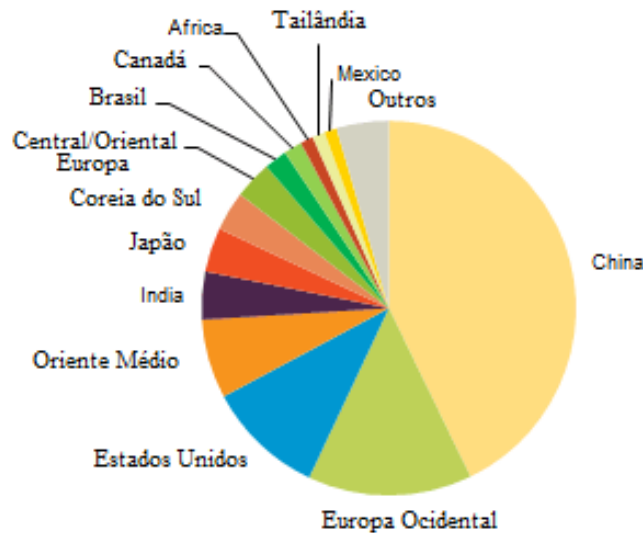


Figura 4. Consumo mundial de plastificantes no ano de 2014 [42].

Com constante evolução ao longo de anos na indústria polimérica, o conceito e a atuação de plastificantes são conhecidos desde o século XIX. Os primeiros registros relatam o uso de cânfora e de óleo de mamona como plastificantes para a nitrocelulose. Entretanto, estas substâncias não foram satisfatórias para a aplicação dos artigos acabados. Em 1912, a descoberta do fosfato de trifenila marcou o início dos ésteres como plastificantes. Em sequência, a partir do ano de 1920 iniciou-se o emprego de ftalatos, os quais são utilizados até hoje [43]. O ftalato de dibutila foi o mais utilizado, sendo ainda hoje empregado como plastificante para o acetato de polivinila. Em 1930 o ftalato de di-(2-etil-hexila), DEHP, também conhecido como ftalato de dioctila (DOP), foi introduzido no mercado e rapidamente ganhou destaque. Com mais de 30 diferentes ftalatos disponíveis hoje no mercado, o DOP é o plastificante mais utilizado.

Dentre os polímeros que mais utilizam plastificantes destacam-se o poli cloreto de vinila (PVC), o poli acetato de vinila (PVA), acrilatos e poliamidas. Em média, o PVC é o responsável por 80% do consumo de plastificantes [43]. Atualmente, uma ampla classe de plastificantes estão disponíveis no mercado, sendo que a busca por novos materiais é constante, impulsionada principalmente, por problemas relacionados à toxicidade apresentada por alguns destes materiais [44]. Para facilitar a escolha dos plastificantes e melhor compreender seus efeitos nas matrizes poliméricas, estes materiais são geralmente classificados com base na estrutura química que possuem e encaixados em categorias químicas [41]. Dentre estas categorias estão os ésteres, ftalatos, fosfatos, benzoatos, parafinas cloradas, adipatos, azelatos, citratos, entre outros. A Figura 5 representa as estruturas de algumas classes de plastificantes comumente empregados na indústria polimérica.

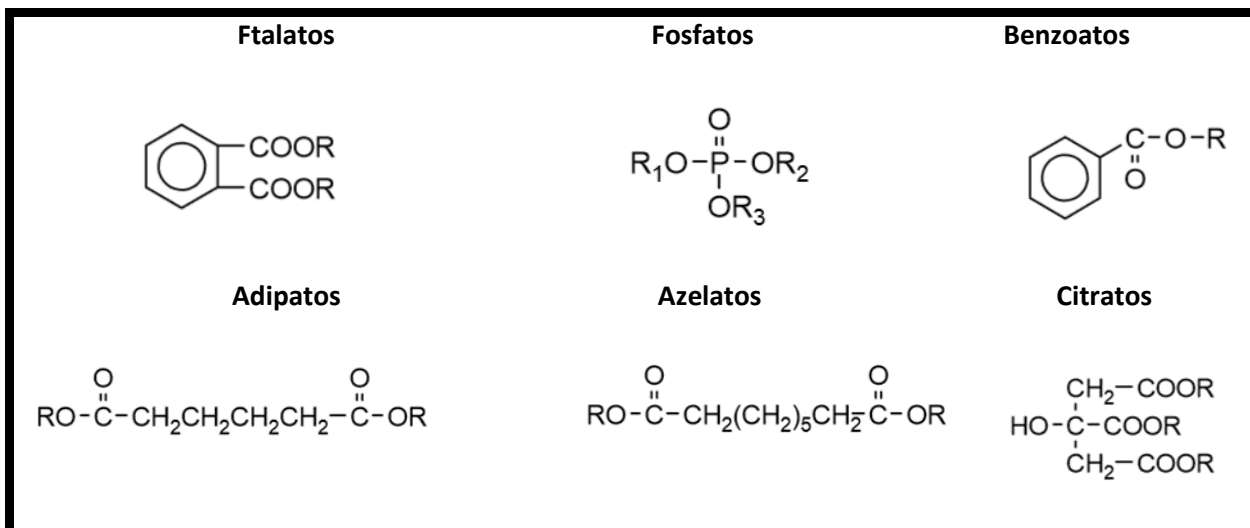


Figura 5. Estruturas de alguns plastificantes comumente utilizados na indústria polimérica (R = diferentes substituintes alquila).

Outra maneira de classificar os plastificantes considera o modo como são incorporados na matriz polimérica, sendo divididos em externos e internos [41]. Um plastificante externo é aquele que é adicionado à uma matriz ou composto durante o processamento, ao contrário de um plastificante interno o qual é incorporado à resina durante a polimerização. Os plastificantes externos são os mais importantes em termos de aplicação industrial pois propiciam propriedades mais satisfatórias e facilidade de processamento. Estes plastificantes interagem com os polímeros principalmente em temperaturas elevadas sem nenhuma reação química. Os plastificantes internos fazem parte da matriz polimérica, onde um segundo monômero é copolimerizado durante a síntese, tornando o material menos ordenado e dificultando o empacotamento das cadeias. Em termos de compatibilidade com a matriz polimérica, os plastificantes externos podem ser classificados em dois grupos: primários e secundários. Os plastificantes primários possuem alta compatibilidade com a matriz, possibilitando serem adicionados sozinhos em elevadas concentrações. Desta maneira, interagem diretamente com as cadeias poliméricas conferindo propriedades satisfatórias ao material final. Os plastificantes secundários apresentam compatibilidade limitada e facilmente migram da matriz quando adicionados sozinhos. Geralmente os plastificantes secundários são utilizados juntamente com plastificantes primários visando melhor desempenho na plastificação.

Apesar de os plastificantes serem conhecidos e utilizados desde muito tempo, as teorias que descrevem o processo de plastificação só foram desenvolvidas após 1930. Primeiramente, a teoria da lubrificação e a teoria do gel foram introduzidas e logo em seguida uma descrição mais adequada foi estabelecida pela teoria do volume livre [41]. Mais recentemente, com a inovação de métodos computacionais novos modelos foram propostos. No geral a combinação

destas teorias permite compreender e explicar de maneira satisfatória o processo da plastificação.

Na teoria da lubrificação, Kilpatrick, Clarck e Houwink propuseram que os plastificantes atuam como lubrificantes, reduzindo a fricção intermolecular entre as cadeias poliméricas [41]. Segundo o modelo, sob aquecimento ou deformação as moléculas de plastificantes deslizam entre as cadeias poliméricas enfraquecendo as interações secundárias e impedido a interação polímero-polímero. A Figura 6 ilustra duas maneiras de deslizamento entre os planos polímero-plastificante que explicam o aumento da flexibilidade nos polímeros plastificados. As figuras mostram que o processo pode ocorrer tanto entre as moléculas de plastificante como na superfície das cadeias poliméricas.

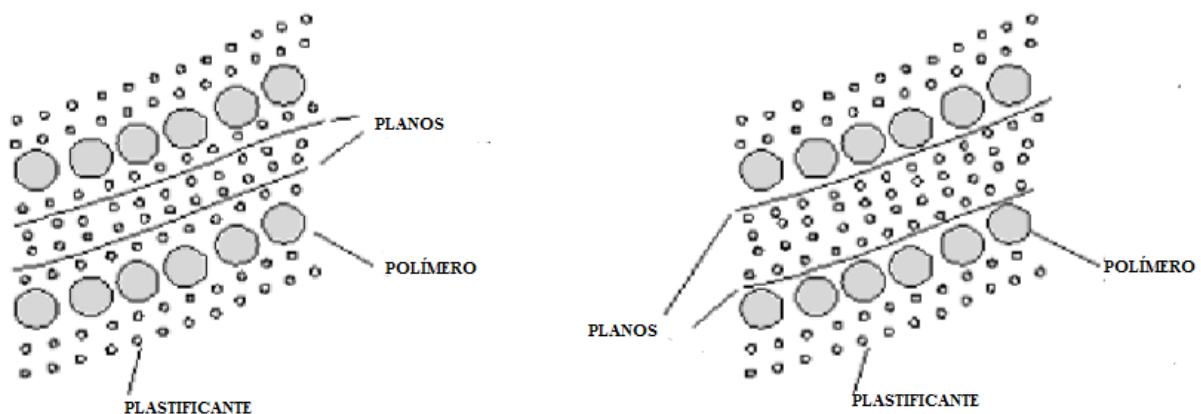


Figura 6. Duas possibilidades de deslizamento na teoria de lubrificação (Adaptado da Ref. 41).

Conforme a teoria do gel, a rigidez de um polímero não plastificado é resultado de uma estrutura tridimensional ou em gel que as macromoléculas apresentam. Nesta teoria desenvolvida por Aiken e outros, os plastificantes penetram entre as cadeias poliméricas diminuindo o número relativo de união das mesmas e conseqüentemente reduzindo a rigidez do material [41]. Um equilíbrio dinâmico de solvatação-desolvatação e agregação-desagregação é presente no sistema e resulta na aproximação e separação das cadeias poliméricas. A eficiência adquirida pelo plastificante irá depender da magnitude das interações e da mobilidade das moléculas na matriz. A Figura 7 ilustra o processo de plastificação descrito pela teoria do gel.

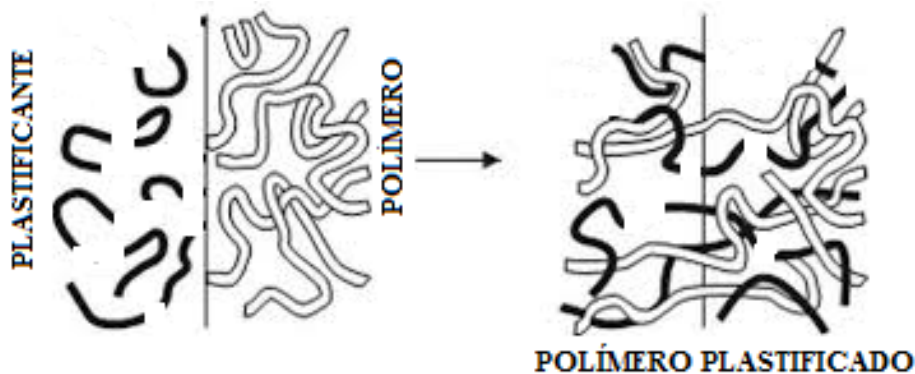


Figura 7. Processo de plastificação segundo a teoria do gel.

A teoria do volume livre é uma contribuição de diferentes autores, mas foi postulada por Fox e Flory [41]. Para polímeros plastificados a teoria explica a diminuição da  $T_g$  com o teor de plastificante. As temperaturas de transição vítrea dos polímeros são caracterizadas pela mudança de um material rígido, não-cristalino e vítreo a um sólido borrachoso. Estas alterações no material estão fortemente relacionadas com o espaço disponível entre as cadeias da matriz polimérica, ou seja, com o volume livre. No geral, a partir desta teoria quando as moléculas pequenas dos plastificantes são adicionadas, ocorre um aumento no volume livre entre os segmentos de cadeia. Quando o volume disponível aumenta a movimentação molecular é facilitada, resultando em uma diminuição da  $T_g$  do material. O volume livre é ocasionado por diferentes fatores, mas principalmente, pela movimentação de fins de cadeias e cadeias laterais. Uma vez que um maior volume livre permite maior movimentação das moléculas do polímero, o estudo da plastificação busca maneiras de aumentar o volume livre destes materiais. Por ser constituído de moléculas menores, os plastificantes têm grande contribuição no aumento do volume livre. A Figura 8 ilustra como pode ser aumentado o volume livre dos polímeros através da incorporação de compostos de baixa massa molecular compatíveis com a matriz polimérica.

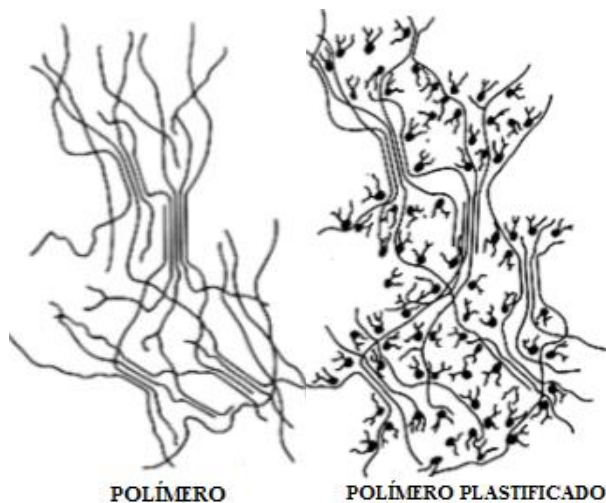


Figura 8. Processo de plastificação segundo a teoria do volume livre (adaptado da Ref. 41).

Após a introdução da teoria do volume livre não foram relatadas outras teorias relevantes na literatura, porém, diversos modelos matemáticos foram sendo desenvolvidos e utilizados para medir a eficiência dos plastificantes, em especial fornecer a relação entre a variação da  $T_g$  e a composição do sistema [41]. Os valores de  $T_g$  relacionados à composição das misturas permite verificar a morfologia das misturas binárias [44]. Um dos primeiros modelos proposto por Fox correlaciona a  $T_g$  do sistema plastificado com as  $T_{g1}$  do polímero ( $T_{g1}$ ) e do plastificante ( $T_{g2}$ ). Na expressão de Fox,  $\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{1-w_1}{T_{g2}}$ ,  $T_g$  refere-se à temperatura da mistura,  $T_{g1}$  é a temperatura do polímero e  $w_1$  sua fração mássica. Para esta equação as interações específicas entre polímero e plastificante são negligenciadas, sendo totalmente simétricas com respeito aos componentes puros. Desvios negativos da expressão de Fox ocorrem quando a diminuição da  $T_g$  é maior do que a teoria prediz [45]. A interpretação dos resultados não caracteriza de maneira satisfatória os sistemas plastificados, pois o efeito de plastificação envolve interações específicas e aumento extra no volume livre, os quais não podem ser inferidos pela simples lei de misturas binárias.

A seleção de um plastificante para um determinado sistema é normalmente baseada na compatibilidade dos constituintes, no teor adicionado, nas condições de processamento e nas propriedades mecânicas e térmicas desejadas [46]. As características e a quantidade de plastificante influenciam diretamente as propriedades do produto final plastificado. Os atributos que definem a eficiência de um plastificante e a escolha dos mesmos incluem aspectos de compatibilidade, resistência à migração, toxicidade, estabilidade, sensibilidade à radiação solar e custo.

A compatibilidade entre o plastificante e a matriz polimérica é um dos fatores mais significantes em uma efetiva plastificação. Uma boa compatibilidade no sistema relaciona-se com a polaridade, solubilidade, estrutura química e massa molecular do plastificante. Compatibilidade pode ser descrita pela habilidade do plastificante em formar um sistema homogêneo com a matriz polimérica. A quantidade máxima de um plastificante que pode ser incorporado à matriz sem causar migração durante o armazenamento do material é comumente aceito como o limite de compatibilidade. Um sistema incompatível é facilmente visualizado, resultando em um material esbranquiçado onde até mesmo gotículas do plastificante na superfície podem ser observadas. Além disso, um sistema incompatível apresenta uma diminuição significativa nas propriedades mecânicas do produto final. Claramente, os fatores que dominam a compatibilidade do sistema são a similaridade das estruturas químicas e polaridade das substâncias envolvidas [41].



O desenvolvimento da ciência polimérica levou também ao desenvolvimento de teorias de compatibilidade, onde o uso da termodinâmica e de parâmetros de interação permitem melhor caracterizar sistemas compatíveis e incompatíveis [41]. Um prático critério de compatibilidade é obtido através do parâmetro de interação ( $\chi$ ). Este parâmetro é um valor adimensional que caracteriza as diferenças de energias de interação de um plastificante em um polímero puro. O parâmetro foi introduzido pela teoria de Flory-Huggins que considera que a mistura de um polímero e um solvente (plastificante) é um processo resultante de fatores entálpicos e entrópicos. Outro parâmetro que é utilizado para prever compatibilidade nestes sistemas é o parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ), o qual reflete interações intermoleculares. Com a aproximação de Hildebrand e Scatchard que relaciona a energia interna com parâmetros de solubilidade de um solvente é possível prever em quais solventes um polímero será solúvel. Se plastificante e polímero apresentarem valores de  $\delta$  semelhantes pode-se concluir que serão solúveis.

O grau de compatibilidade do sistema reflete na permanência do plastificante na matriz polimérica, ou seja, na sua resistência à migração. A migração pode ser definida como a difusão de um aditivo de um polímero para outro material que esteja em contato com a matriz, sendo que este fenômeno é bastante preocupante em aplicações médicas e embalagens alimentícias [41]. As moléculas pequenas apresentam maior tendência de migração, dessa maneira a escolha de materiais com elevado ponto de ebulição e baixa volatilidade dificultam a difusão destes materiais na matriz polimérica durante o armazenamento. Além de problemas relacionados à contaminação dos produtos, a migração do plastificante causa forte impacto nas propriedades do material que perdem sua flexibilidade e retomam suas características de rigidez e fragilidade. O controle e avaliação da migração de plastificantes tornou-se ainda mais relevante após a classificação de ftalatos como potencialmente carcinogênicos para os humanos na década de 80. Desde então, inúmeros estudos relatam à migração de ftalatos da matriz de PVC, a qual geralmente é composta por mais de 40% destas substâncias. Algumas estratégias foram adotadas visando diminuir a migração dos plastificantes nestes sistemas, tais como a modificação de superfície, a promoção de ligações cruzadas entre os constituintes e a utilização de oligômeros como plastificantes. Mesmo assim, atualmente muitos países europeus baniram o uso de ftalatos na fabricação de diversos artefatos.

O aumento da preocupação com aspectos relacionados a toxicidade dos plastificantes juntamente com as recentes regularizações ambientais têm aumentado a demanda por bioplastificantes, os quais visam segurança e biodegradabilidade em composições totalmente

livres de ftalatos [46]. Estima-se que o mercado de bioplastificantes deve alcançar um crescimento de 10% em termos de valores entre os anos de 2015 e 2020 [47].

Os bioplastificantes são compostos de origem renovável e biodegradáveis os quais vêm sendo empregados como alternativa aos plastificantes convencionais em diversas matrizes poliméricas [46]. Dentre os bioplastificantes mais utilizados estão os óleos vegetais modificados, citratos, polióis, e diversos oligômeros e oligoésteres preparados a partir da biomassa. Inúmeros trabalhos têm reportado a preparação e uso de plastificantes derivados de óleos vegetais [48, 49]. Os triglicerídeos são moléculas altamente funcionalizadas, o que permite o uso destes grupos funcionais na síntese de materiais poliméricos. Muitas das estratégias consistem na modificação prévia dos óleos vegetais com o intuito de introduzir grupos funcionais mais facilmente polimerizáveis e com isso, ampliar a possibilidade de síntese de novos materiais [50]. Recentemente, Samios e colaboradores publicaram trabalhos relatando a síntese e caracterização de polímeros obtidos a partir de óleos vegetais [51, 52]. Como uma grande variedade deste tipo de polímeros vem sendo preparada decidiu-se verificar o potencial plastificante de um oligoéster obtido a partir do biodiesel do óleo de girassol na matriz de PLA, resultados esses, que serão discutidos posteriormente neste trabalho. O processamento de PVC com óleo vegetal modificado e epoxidado tem resultado em propriedades mecânicas satisfatórias e comparáveis as propriedades dos sistemas contendo ftalatos e adipatos nas formulações [53]. Em outro estudo, ácidos graxos foram polimerizados com diferentes dióis e aplicados como plastificante à matriz de PVC resultando em materiais com as propriedades desejadas, ou seja, mais flexíveis [54]. Recentemente, um derivado natural do cardanol foi testado como plastificante ao PVC, revelando resultados mais satisfatórios que os obtidos com ftalatos comerciais [55]. Adicionalmente, quando se trata de biopolímeros o uso de bioplastificantes se torna ainda mais essencial, garantindo assim, a preparação de compostos totalmente biodegradáveis.

### **3.3 ADIÇÃO DE PLASTIFICANTES AO PLA**

Muitos esforços têm sido realizados por parte da comunidade científica em encontrar aditivos eficientes que melhorem as propriedades do PLA e o façam competir com as matrizes termoplásticas flexíveis geralmente utilizadas. As duas principais maneiras de aumentar a ductilidade e a tenacidade da matriz de PLA são através da preparação de blendas com polímeros flexíveis ou elastoméricos e da adição de plastificantes [40]. Para a produção de

materiais com boas propriedades os plastificantes devem possuir algumas características como as descritas abaixo:

- Ser preferencialmente de origem renovável e biodegradável;
- Ser não tóxico e pouco volátil;
- Apresentar massa molar adequada que garanta a miscibilidade;
- Deve promover uma significativa redução na  $T_g$  do PLA;
- E possuir mínima migração e separação de fases durante o envelhecimento.

Diferentes sistemas têm sido empregados na fabricação de PLA plastificado, os quais variam a estrutura dos plastificantes, teor adicionado e modo de processamento.

### **3.3.1. Plastificantes monoméricos**

Diversas moléculas pequenas têm sido empregadas como plastificantes para avaliar a eficiência destes compostos e sua influência nas propriedades do PLA [8]. Dentre os plastificantes monoméricos, o uso do monômero ácido láctico resulta em elevada plastificação do PLA, porém, facilmente sofre migração deteriorando as propriedades com o tempo [40]. A formulação de sistemas contendo diferentes teores de citrato de acetiltributíla (TBAC) mostraram que as propriedades mecânicas mais adequadas foram obtidas quando quantidades maiores ou iguais a 13 % do plastificante foi adicionado à matriz de PLA [56]. A formulação contendo 17 % de TBAC causou significativa redução na  $T_g$  do PLA de 55 °C para 28 °C. Averós e colaboradores analisaram diferentes sistemas para promover a plastificação do PLA e comprovaram a baixa eficiência do glicerol como plastificante, visto que a adição de 20% em peso deste plastificante causou somente uma discreta redução na  $T_g$  (5°C) [57].

As moléculas de baixa massa molar são consideradas melhores plastificantes do que as moléculas mais pesadas devido à sua maior miscibilidade e adequada redução da  $T_g$ . Contudo, devido aos seus baixos pontos de ebulição estas substâncias sofrem evaporação durante o processamento no estado fundido. Martino e colaboradores mostraram que o adipato de dioctila (DOA), não foi eficiente na preparação de filmes flexíveis de PLA pois uma quantidade significativa do plastificante foi perdida durante o processamento [10]. Para sistemas similares preparados com DOA foi mostrado que os ganhos em ductilidade nas formulações contendo 10 % em peso dos plastificantes não foram satisfatórios para a aplicação em embalagens flexíveis [58].

Murariu e colaboradores avaliaram o efeito da incorporação de ésteres de baixa massa molecular nas propriedades do PLA [18]. Neste estudo TBAC, DOA e triacetato de glicerila

(GTA) não resultaram na quebra das cadeias de PLA durante o processamento. A menor  $T_g$  foi obtida para a formulação preparada com GTA, o plastificante de menor massa molar. Nesta composição a  $T_g$  de 63 °C do PLA puro foi reduzida para 29 °C. A formulação contendo 20% em peso de DOA apresentou miscibilidade parcial e causou menor redução da  $T_g$ . As propriedades mecânicas foram mais pronunciadas com TBAC e GTA, produzindo materiais com elevada flexibilidade. A amostra contendo 20 % de GTA apresentou ótimas propriedades de impacto, onde durante o ensaio as amostras não foram rompidas (Figura 9).

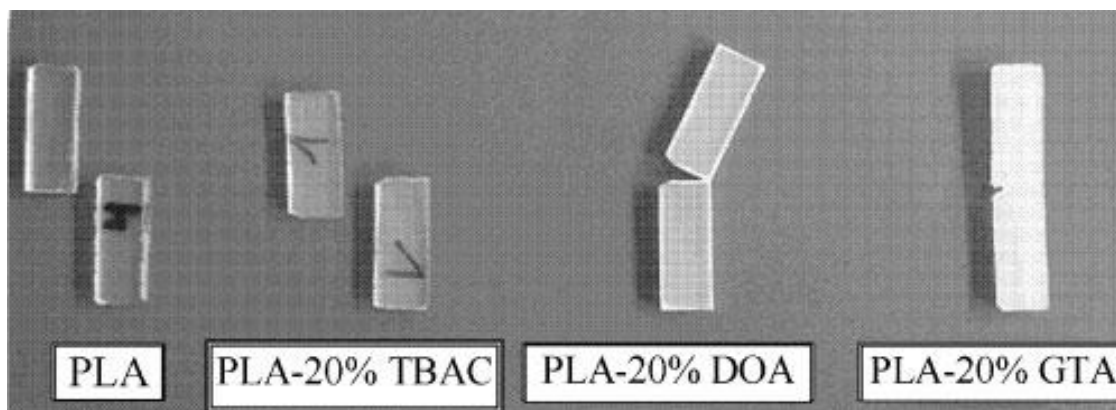


Figura 9. Corpos de prova do PLA puro e PLA plastificado para ilustrar o comportamento das amostras durante os testes de impacto [18].

Para produzir embalagens flexíveis, Arrieta e colaboradores produziram filmes de PLA contendo 15 e 20 % em peso da molécula de limoneno [59]. As propriedades mecânicas foram satisfatórias para a aplicação desejada sendo que as amostras plastificadas apresentaram menor módulo e maior deformação que o PLA puro. As propriedades de barreira foram reduzidas nas amostras plastificadas, mas consideradas adequadas para aplicação como embalagens. Sistemas como este têm sido investigados para aplicações como embalagens ativas.

Novas classes de plastificantes vêm sendo produzidas a partir de recursos renováveis. Recentemente, o composto isosorbídeo, um diol obtido da desidratação de açúcares, tem sido utilizado na preparação de ésteres para serem aplicados como plastificantes para o PLA. Em um recente estudo o éster isosorbato de dioctila (Figura 10) foi sintetizado e processado junto ao PLA.

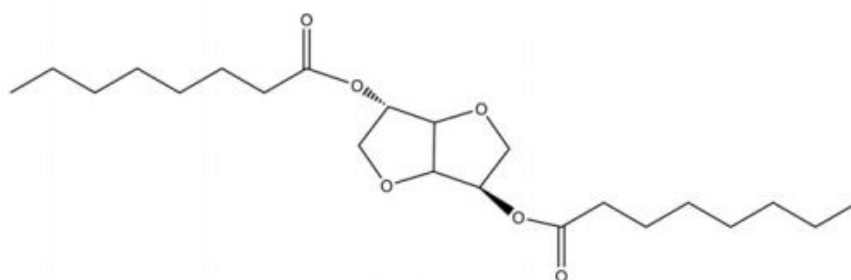


Figura 10. Estrutura do isosorbato de dioctila.

O éster sintetizado é totalmente biodegradável e atuou como um excelente plastificante para o PLA. A  $T_g$  do PLA passou de 61 °C para 33 °C na formulação contendo 20% do plastificante. Além disso, esta mesma formulação apresentou uma deformação próxima a 280%, bastante superior à deformação do PLA puro e do PLA plastificado com ftalatos. Desta maneira, o isosorbato foi considerado um bioplastificante hábil na substituição de plastificantes tradicionais [60].

Quantidades que variam de 5 a 25 % em peso dos plastificantes monoméricos são necessárias para minimizar ao máximo problemas relacionados à migração e paralelamente reduzir significativamente à  $T_g$ . Contudo, mesmo nestas concentrações as composições sofrem o processo de migração dessas substâncias para a superfície dos filmes, aumentando novamente a rigidez da matriz polimérica. Estudos mostraram que o período de 1 a 4 meses foi suficiente para promover à migração de citrato de tributila (TBC) da matriz de PLA. Neste contexto, muitos estudos têm focado no uso de plastificantes oligoméricos e poliméricos os quais apresentam menor tendência a migração [61].

### 3.3.2. Plastificantes oligoméricos e poliméricos

Com base na literatura é possível verificar que o maior problema enfrentado nos materiais plastificados é sua baixa estabilidade, devido a migração das moléculas menores de plastificantes. Como resultado, o desempenho do material fica comprometido [25]. Uma maneira de reduzir este comportamento consiste em aumentar a massa molecular dos plastificantes utilizados.

Ljungberg e colaboradores sintetizaram oligômeros contendo malonato de dietila, cloreto de adipóila e diferentes diaminas e dióis como potenciais plastificantes ao PLA [62]. A estrutura do éster amida DBMATA (massa molar de 1600 g/mol<sup>-1</sup>) preparado com trietileno glicol diamina é representado abaixo na Figura 11.

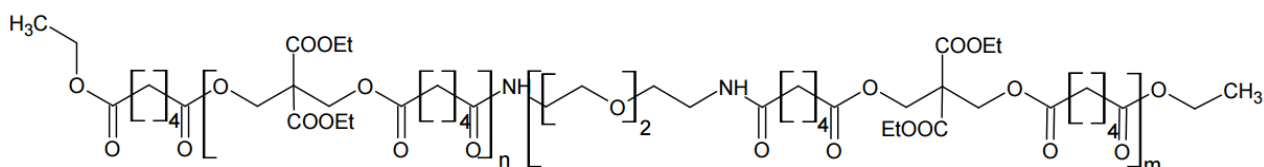


Figura 11. Estrutura do oligômero preparado com malonato de dietila, cloreto de adipóila e trietileno glicol diamina [62].

Todos os oligômeros foram efetivos em promover a plastificação do PLA, porém o plastificante DBMATA que possui o parâmetro de solubilidade mais próximo à matriz de PLA foi o que causou maior redução na  $T_g$ , a qual passou de 54 °C (PLA puro) para 33 °C na amostra

contendo 15% do oligômero. Para esta mesma composição as propriedades mecânicas registraram deformação superior à 200%, bastante superior à deformação da matriz de PLA não plastificada. Estes oligômeros formaram fortes interações polares e ligações de hidrogênio com a matriz de PLA, favorecendo a plastificação. Estudos avaliando a estabilidade destes materiais mostraram que as misturas PLA/oligômeros podem ser estocadas por no mínimo 6 semanas sem comprometer suas propriedades.

Dois adipatos oligoméricos comerciais com massas molares de 1500 e 2500  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  foram avaliados como plastificantes ao PLA [10]. Verificou-se que cada plastificante foi miscível com o PLA até certo valor crítico de concentração, o qual é fortemente dependente da massa molar de cada oligômero. O efeito da adição dos plastificantes foi caracterizado pela redução da  $T_g$  do PLA. Este efeito é acentuado nas amostras preparadas com maiores teores de plastificante e com o plastificante de menor massa molar. Além disso, resultados preliminares sugerem que o PLA plastificado é mais suscetível ao ataque microbiano, favorecendo a biodegradabilidade das formulações.

O PEG é uma classe não tóxica, solúvel em água e cristalina de polímeros que são disponíveis comercialmente em uma ampla faixa de massa molar que varia de 200 a 20000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . O PEG é conhecido por causar eficiente diminuição na  $T_g$  e no aumento da deformação plástica do PLA, porém as blendas de PLA/PEG geralmente apresentam problemas de miscibilidade em composições contendo quantidades superiores a 10% do plastificante, pois nesses sistemas a cristalinidade é favorecida [63, 56]. O favorecimento da cristalização no PLA plastificado é um dos fatores que contribui para a separação de fases nestes sistemas [64]. A  $T_g$  do material próxima à temperatura ambiente aumenta a mobilidade das cadeias e como resultado alguns plastificantes cristalizam lentamente, acelerando sua migração e separação de fases a partir do crescimento dos cristais [18].

Novos poliésteres-dióis com massa molar de 2000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e diferentes estruturas foram adicionados ao PLA nas concentrações de 10 e 20% em massa [65]. O estudo revelou que as misturas PLA/Poli(etileno adipato) e PLA/Poli(dietileno adipato) foram miscíveis em todas as formulações e resultaram em sistemas mais flexíveis como resultado da eficiente plastificação. Por outro lado, os plastificantes poli(butileno adipato) e poli(hexametil adipato) foram parcialmente miscíveis com o PLA na formulação contendo 20% dos poliésteres-dióis, conforme indicado nas análises dinâmico-mecânicas realizadas nas amostras. Os autores correlacionaram as estruturas dos oligômeros com a eficiência da plastificação e concluíram que o aumento do número de segmentos de carbonos nos poliésteres-dióis diminui a ação plastificante já que compromete a miscibilidade do sistema.

É importante salientar que a eficácia do sistema depende muito das propriedades desejadas e da aplicação do material plastificado. Gui e colaboradores sintetizaram copoliésteres de PEG e ácido cítrico via policondensação direta e verificaram sua efetividade como plastificante para o PLA [66]. Mesmo resultando em sistemas imiscíveis, a adição de 15 % do copoliéster contendo o monômero ácido cítrico resultou em boas propriedades de impacto (103 J/m) e elevada deformação plástica (242 %), as quais foram superiores aos sistemas de PLA plastificado somente com PEG.

Com o intuito de modificar o PLA para obter propriedades satisfatórias para a aplicação em embalagens flexíveis Lemouchi e colaboradores reportaram a plastificação do PLA através da preparação de blendas com tributilcitrato e com copolímeros de PLA-PEG de diferentes estruturas e baixa massa molecular, ou seja, a estratégia consistiu em uma mistura entre plastificantes monoméricos e oligoméricos [67]. O tributilcitrato (plastificante monomérico) confere uma melhor deformação enquanto que o copoliéster PLA-PEG (plastificante oligomérico) confere melhor resistência à tensão. Segundo os autores, a presença do PLA no copolímero com PEG garante uma maior compatibilidade com a matriz de PLA, minimizando o problema de separação de fases que ocorre nos sistemas de PLA + PEG. A composição contendo 20% de ambos plastificantes, monomérico e polimérico, apresentou uma baixa  $T_g$  ( $< 30^\circ\text{C}$ ), alta deformação ( $> 220\%$ ) e tensão superior a 24 MPa que são adequadas para a aplicação desejada. Entretanto, a degradação do PLA foi acelerada nesses sistemas.

Recentemente, Lebarbé e colaboradores sintetizaram um elastômero termoplástico derivado de diferentes ácidos graxos e misturaram junto ao PLA [68]. O material final apresentou ótimas propriedades de impacto, mostrando a eficácia do novo bioelastômero como modificador de impacto do PLA. Somado a isso, outras propriedades mecânicas e térmicas comprovam a ampliação de aplicações do material final obtido.

No geral, os sistemas contendo plastificantes de maior massa molar são eficientes em promover a plastificação da matriz de PLA e contribuem para minimizar problemas associados com a migração dos constituintes. Contudo, dependendo da massa molar que estes plastificantes apresentam, a adição destes materiais pode gerar um decréscimo na solubilidade, resultando em um sistema que apresenta separação de fases [8]. Neste contexto, verifica-se que mesmo com a grande gama de estudos envolvendo a modificação do PLA, materiais que apresentem um bom balanço entre flexibilidade e resistência mecânica ainda estão em desenvolvimento. Recentemente, com o intuito de minimizar problemas relacionados à migração e separação de fases nos sistemas plastificados e de garantir desempenho mecânico satisfatório, novas tecnologias de processamento reativo estão sendo empregadas [40].

### 3.3.3. Processamento Reativo

A estabilidade temporal e a resistência mecânica dos polímeros plastificados são características muito importantes para sua utilização como filmes para embalagens. Recentemente, a utilização de processamentos reativos, os quais possibilitam a enxertia dos plastificantes na cadeia da matriz polimérica, tem sido descrita como uma eficiente maneira de reduzir a migração dos plastificantes, ao mesmo tempo que confere melhores propriedades mecânicas aos materiais produzidos [69, 70, 71].

Com o objetivo de inovar a tecnologia de plastificação do PLA com PEG de baixa massa molar e garantir um bom efeito plastificante sem causar separação de fases, Hassouna e colaboradores promoveram a enxertia de PEG funcionalizado na cadeia de PLA através de uma extrusão reativa [71]. Para isso, primeiro foi preparado um PLA modificado com anidrido maleico (MAG-PLA) o qual foi posteriormente processado com PEG e utilizado como plastificante (Figura 12). Os autores verificaram que o novo processamento proposto não causou quebra das cadeias da matriz de PLA e que a  $T_g$  do PLA alcançou menores valores no processamento reativo (PLA/MAG-PLA/PEG) comparado as amostras contendo apenas PLA e PEG.

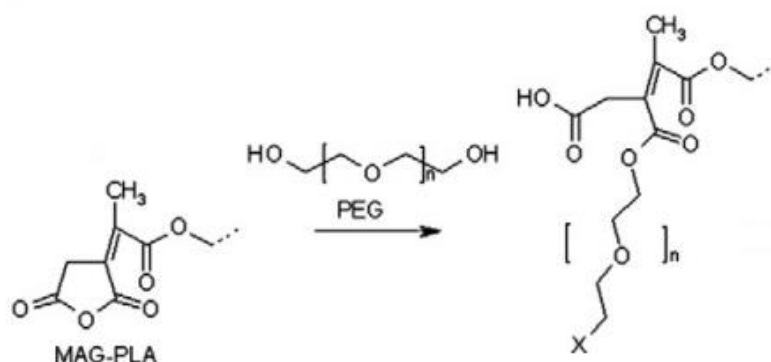


Figura 12. Representação da reação entre PLA modificado com MA e PEG [71].

Em outro estudo, os mesmos autores utilizaram PLA modificado com anidrido maleico para reagir com TBC na presença de peróxido e posteriormente adicionaram à matriz de PLA [69]. Após 6 meses de envelhecimento a temperatura ambiente, as amostras contendo apenas PLA e ATBC resultaram em sistemas não homogêneos, resultado do processo de migração dos plastificantes. Ao contrário, as amostras contendo PLA/ MAG-PLA/TBC apresentaram uma boa estabilidade como resultado da restrição da mobilidade tanto pela presença das ligações de hidrogênio entre o PLA e o plastificante quanto pela reação entre as hidroxilas do TBC e as unidades do MA que impediram a migração do plastificante.



De maneira similar, polietilenoglicol monoacrilato foi enxertado na matriz de PLA via processamento reativo [70]. Segundo os autores, as propriedades térmicas, mecânicas bem como a biodegradabilidade das blendas podem ser melhoradas através do controle da quantidade de PEG incorporada na matriz de PLA, gerando filmes flexíveis.

Para modificar as propriedades do PLA, um processamento reativo na presença de PEG modificado quimicamente foi proposta por Kfoury e colaboradores [72]. PEG modificado com acrilatos foram misturados e extrudados com PLA com e sem a presença de um iniciador peróxido, conforme ilustrado na Figura 13. O processamento reativo permitiu diferentes teores de enxertia destes compostos nas cadeias de PLA, resultando em diferentes propriedades finais para estes materiais.

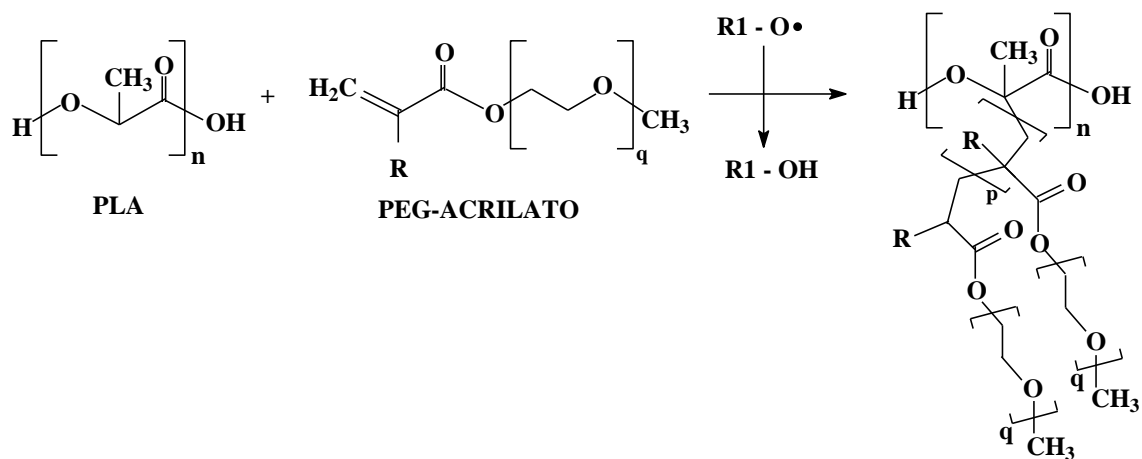


Figura 13. Representação da reação entre PLA e PEG modificado com acrilatos [72].

Quando metacrilato de metila foi utilizado como modificador ao PEG, o processamento reativo resultou em aproximadamente 20% da enxertia deste composto na matriz de PLA. Esta composição mostrou um acentuado efeito plastificante na matriz de PLA, com elevada redução da T<sub>g</sub> e grande aumento de flexibilidade. Assumiu-se que a fração remanescente não reagida via radical continha uma mistura do PEG modificado não reagido ou monomérico. Resultados interessantes foram obtidos quando o acrilato de metila foi o modificador do PEG nas formulações. Para estas amostras a fração remanescente não reagida com a matriz de PLA sofreu completa homopolimerização e como resultado um excelente efeito de tenacificação foi obtido, evidenciado pela grande melhora nas propriedades de impacto destas formulações.

Fang e colaboradores desenvolveram um material que apresentou ótimas propriedades de impacto e total biodegradabilidade [73]. Estes materiais consistem de uma matriz de PLA contendo domínios de Poli(etilenoglicol diacrilato) gerado in situ durante o processamento. As partículas bem dispersas foram obtidas através de ligações cruzadas induzidas termicamente,

as quais atuaram como eficientes modificadores de impacto, gerando novas classes de PLA de elevada tenacidade.

Dentre as diversas maneiras que vêm sendo propostas para modificar as propriedades do PLA, a modificação que resulta na enxertia de grupos funcionais na matriz polimérica é umas das técnicas mais efetivas e viáveis economicamente [74]. Com base nisso, os oligoésteres sintetizados no presente trabalho possuem os monômeros funcionais anidrido maleico e ácido itacônico, os quais podem ser utilizados em um posterior processamento reativo.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

Monômeros: D, L-ácido láctico 85% aquoso (Purac) (LA), 1,4-butanodiol (Merck) (BD), 1,2-etanodiol (Merck) (EG), anidrido maleico (MA), ácido itacônico (ITA), ácido succínico (SA), ácido azelaico (AZA). As estruturas dos monômeros utilizados são representadas na Figura 14.

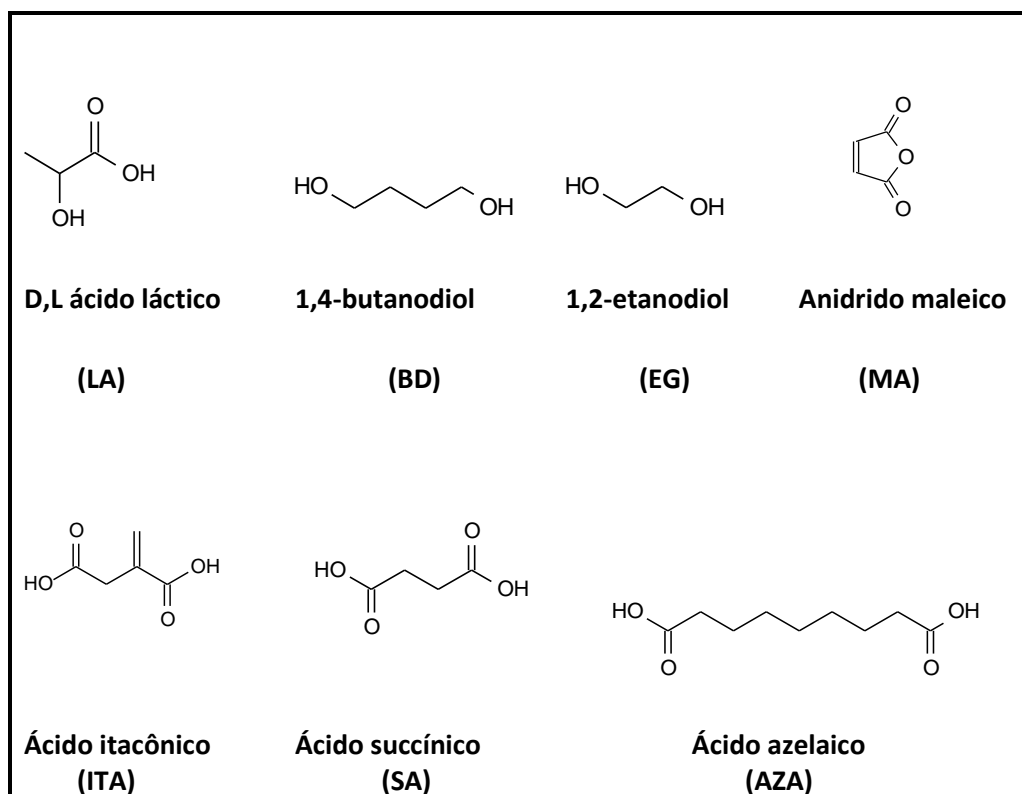


Figura 14. Estruturas dos monômeros utilizados para a síntese dos oligoésteres.

Catalisador:  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Inibidores radiculares: Hidroquinona e Ultrinox 626.

Peróxido: Luperox L101.

Oligoéster obtido do Biodiesel (PB):  $M_n$  de 1200 a 4000 g. mol<sup>-1</sup>,  $T_g$  de -18 °C [75].

Matriz polimérica:

PLA1 - MM = 54200 g.mol<sup>-1</sup>, contendo 4% do monômero D (2002D Nature Works LLC). Indicado para extrusão e termoformagem e com Índice de Fluidez (MFI) entre 4 e 8 g/10min. Utilizado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brasil.

PLA2 - MM = 150000 g. mol<sup>-1</sup>, contendo 1,4% do monômero D (4032D Nature Works LLC). Indicado para extrusão e com Índice de Fluidez de 7 g/10min. Utilizado na Universidade de Mons (UMONS), Mons, Bélgica.

## 4.2 PLASTIFICAÇÃO DO PLA 1 COM OLIGOÉSTER DERIVADO DO BIODIESEL DO ÓLEO DE GIRASSOL

### 4.2.1 Oligoéster Derivado do Biodiesel do Óleo de Girassol (PB)

O oligoéster PB foi cedido pelo grupo de pesquisa do Professor Dimitrius Samios do Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM) da UFRGS. A síntese do oligoéster foi realizada através de uma sequência de etapas já descritas na literatura e mostradas na Figura 15 [75]. O oligoéster de aspecto viscoso possui massa molar de 1200 a 4000 g. mol<sup>-1</sup> e  $T_g$  de -18 °C.

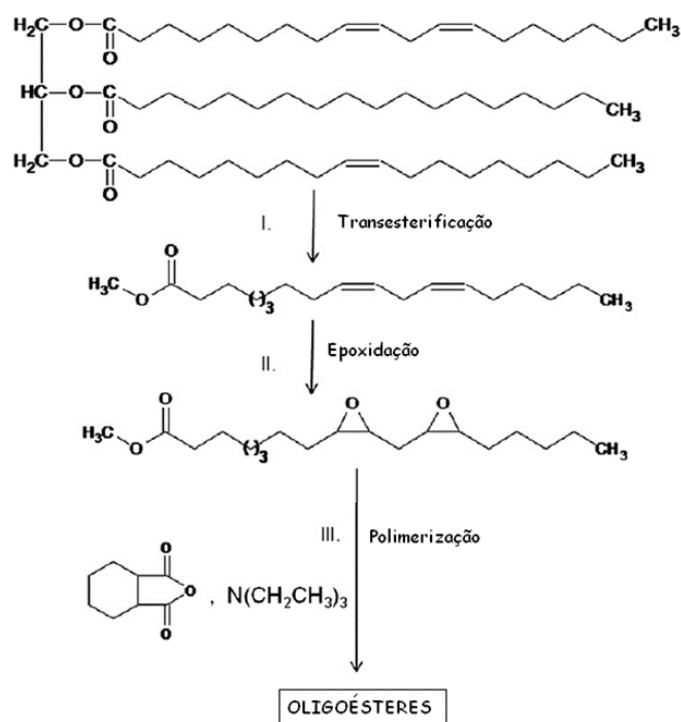


Figura 15. Reações de obtenção dos oligoésteres derivados do biodiesel do óleo de girassol (PB) (adaptado da Ref. 75).

Um fragmento da estrutura do PB está representado na Figura 16.

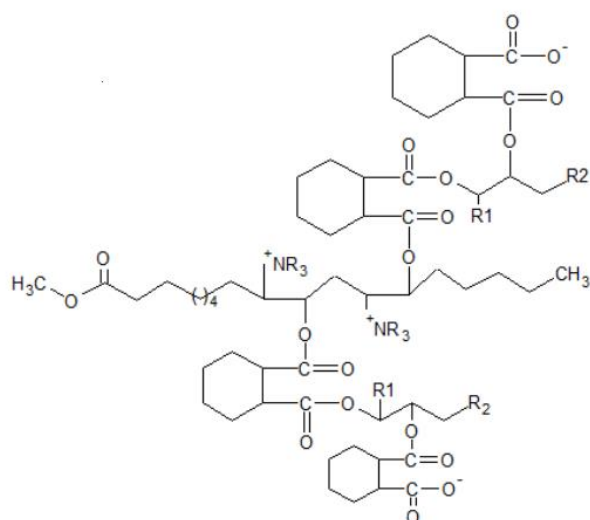


Figura 16. Estrutura do oligoéster derivado do biodiesel do óleo de girassol (PB) (adaptado da Ref. 75).

#### 4.2.2 Preparação das misturas PLA1/PB

As amostras foram processadas em câmara de mistura Haake Reomix 600p, na temperatura de 170°C. O plastificante foi adicionado ao PLA em diferentes concentrações que estão descritas na Tabela 1. A velocidade dos rotores foi ajustada da seguinte maneira: 40 rpm durante 2 min seguido de 100 rpm por 5 min. Após o processamento, todos os materiais foram secos a 40 °C e moldados em filmes finos por prensagem (Prensa Carver). As amostras foram deixadas no pré-aquecimento por 5 minutos e em seguida prensadas por 5 minutos com elevação gradual de pressão (180 °C). Os filmes foram submetidos à um rápido resfriamento por imersão em água.

Tabela 1. Composição das misturas PLA/PB processadas em câmara de mistura.

AMOSTRA	PB (g%)	PLA (g%)
PLA processado	0	100
PLA/PB (95/05)	5	95
PLA/PB (90/10)	10	90
PLA/PB (85/15)	15	85
PLA/PB (80/20)	20	80

### 4.3 PLASTIFICAÇÃO DO PLA 1 COM BIO-OLIGOÉSTER EM CÂMARA DE MISTURA

#### 4.3.1 Síntese dos Oligoésteres – Método 1

A síntese foi realizada através de policondensação em massa, processo considerado ambientalmente correto por não utilizar solventes. As condições experimentais de síntese foram escolhidas buscando a obtenção de oligoésteres de baixa massa molecular ( $\leq 5000 \text{ g.mol}^{-1}$ ), preferencialmente amorfos, com baixa temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e com diferentes composições dos monômeros, os quais possam ser utilizados como plastificantes ao PLA [65, 76-78].

Como ao longo do trabalho os oligoésteres foram sintetizados de duas maneiras diferentes: utilizando um sistema de vidraria acoplado com aparelhagem *dean-stark* e também através de um reator autoclave específico para reações de policondensação, os mesmos foram descritos como Método 1 e Método 2, respectivamente. No Método 1, adotado nesta parte do trabalho, os monômeros foram introduzidos em balão de três bocas equipado com agitador magnético, banho de óleo, aparelhagem *dean-stark*, condensador e sob fluxo constante de  $\text{N}_2$  (Figura 17). Quantidades adequadas dos monômeros para obtenção de 30g de produto foram adicionadas juntamente com 0,1 mol% (com base na massa total de diácido) do catalisador  $\text{SnCl}_2$  e iniciou-se a agitação com gradual elevação da temperatura até  $190^\circ\text{C}$ , a qual foi mantida durante o tempo total de 7 horas. Pequena quantidade de hidroquinona foi adicionada como inibidor radicalar durante as sínteses. Os oligoésteres foram purificados através de lavagem com água destilada e secos em temperatura ambiente sob vácuo.

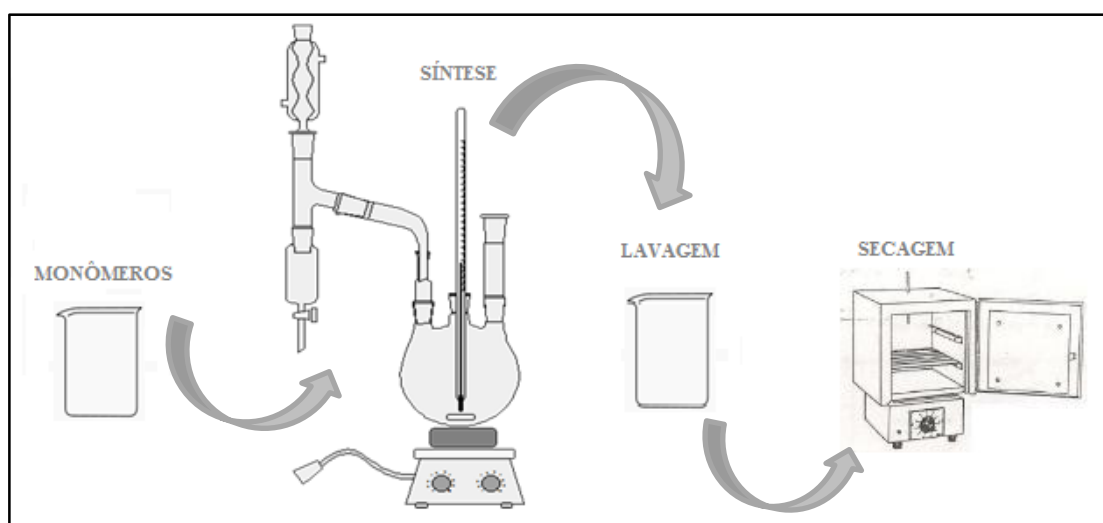


Figura 17. Esquema da síntese dos oligoésteres através do Método 1.

Durante a pesquisa diferentes condições foram testadas. Os oligoésteres foram denominados com base nos componentes diácido e diol presentes em cada composição. Por exemplo, o oligoéster MAEG foi produzido com os monômeros MA e EG, além do LA que foi utilizado em todas as composições. As diferentes razões molares dos monômeros ITA, MA, SA, BD, EG e LA utilizadas na formulação dos oligoésteres são descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Composição dos oligoésteres sintetizados pelo Método 1.

	Composição na alimentação					
	(mol %)					
	ITA	MA	SA	BD	EG	LA
<b>MAEG</b>	0,0	30,0	0,0	0,0	40,0	30,0
<b>ITEG</b>	30,0	0,0	0,0	0,0	40,0	30,0
<b>MABD</b>	0,0	30,0	0,0	40,0	0,0	30,0
<b>ITBD</b>	30,0	0,0	0,0	40,0	0,0	30,0
<b>SABD</b>	0,0	0,0	30,0	40,0	0,0	30,0
<b>ITSABD</b>	15,0	0,0	15,0	40,0	0,0	30,0

#### 4.3.2 Preparação das misturas PLA1/Oligoésteres – Câmara de Mistura

O PLA1 foi seco durante 8 horas sob pressão reduzida e misturado manualmente a 10% em massa dos oligoésteres preparados pelo Método 1. Os processamentos foram feitos em câmara de mistura Haake Reomix 600p, na temperatura de 170°C. A velocidade dos rotores foi ajustada da seguinte maneira: 40 rpm durante 2 min seguido de 100 rpm por 5 min. Depois de processados, todos os materiais foram secos a 40 °C e moldados em filmes finos por prensagem (Prensa Carver). As amostras foram deixadas no pré-aquecimento por 10 minutos e em seguida prensadas por 3 minutos na temperatura de 170 °C. Uma representação deste processamento é apresentada na Figura 18.

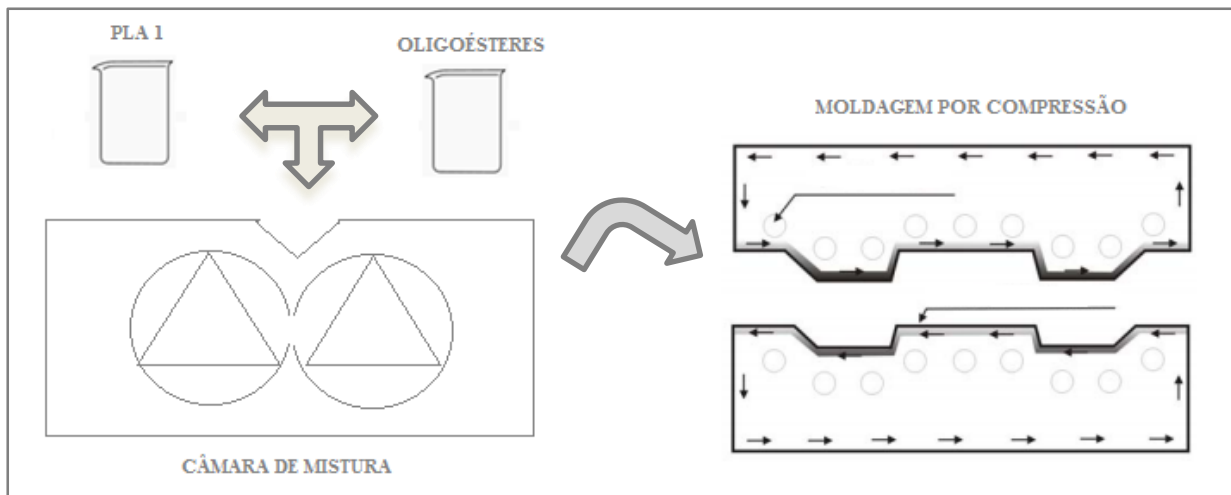


Figura 18. Obtenção de PLA 1 plastificado em câmara de mistura com posterior prensagem para obtenção de filmes finos.

#### 4.4 PLASTIFICAÇÃO DO PLA 2 COM BIO-OLIGOÉSTERES POR EXTRUSÃO

##### 4.4.1 Síntese dos Oligoésteres – Método 2

Os oligoésteres foram obtidos em um reator Autoclave-France. Trata-se de um reator em aço inoxidável com capacidade de 250mL, que possui um agitador do tipo âncora, impulsionado por um motor. O reator é encamisado lateralmente e possui uma grossa camada de lã de rocha. O aquecimento é efetuado por uma resistência e as medições de temperatura são feitas através de termo-resistências. Um esquema para a síntese realizada pelo Método 2 é representada na Figura 19. Esses experimentos foram realizados na Universidade de Mons, Bélgica.

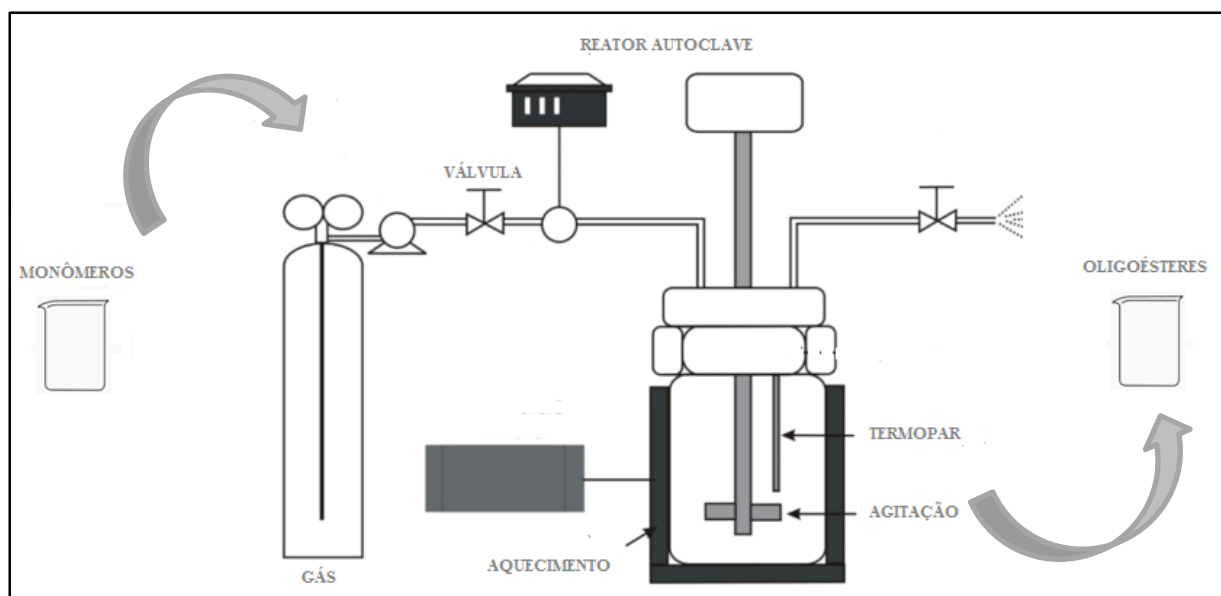


Figura 19. Esquema da síntese dos oligoésteres através do Método 2.

Todas as sínteses foram realizadas sob fluxo constante de  $N_2$  e utilizando 0,1 mol% de  $SnCl_2$ . OLIG1 e OLIG2 foram sintetizados em duas etapas, sendo primeiramente preparados os oligoésteres contendo os monômeros AZA, BD e LA. Posteriormente, o monômero ITA foi adicionado e reagido por duas horas na temperatura de  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , após a pressão foi reduzida e a temperatura foi aumentada para  $190\text{ }^\circ\text{C}$  por mais 5 horas. Com o aumento no teor de LA nas composições foi necessário alterar as condições reacionais iniciando as reações em temperaturas mais baixas para evitar que o monômero fosse destilado junto com a água formada no meio reacional. Para o OLIG3, contendo maior quantidade de LA, a síntese foi realizada em uma única etapa, onde todos os monômeros foram adicionados de uma única vez e reagidos com gradual elevação da temperatura por 7 horas. Os oligoésteres foram sintetizados com diferentes quantidades dos monômeros e em diferentes condições reacionais como descrito na Tabela 3.

Tabela 3. Composição dos oligoésteres e condições reacionais obtidas através do Método 2.

	Composição na alimentação (mol%)				Condições reacionais
	ITA	AZA	BD	LA	
<b>OLIG1</b>	-*	33.3	33.3	33.3	1. $N_2$ , $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 h, $190\text{ }^\circ\text{C}$ , 5h; 2. ITA, $170\text{ }^\circ\text{C}$ , 2h, $190\text{ }^\circ\text{C}$ , vácuo, 5h.
<b>OLIG2</b>	-*	25	25	50	1. $N_2$ , $120\text{ }^\circ\text{C}$ , 2h, $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 1h, $190\text{ }^\circ\text{C}$ , 2h, $210\text{ }^\circ\text{C}$ 2h; 2. ITA, $170\text{ }^\circ\text{C}$ , 2h, $190\text{ }^\circ\text{C}$ , vácuo, 5h.
<b>OLIG3</b>	5	10	15	70	1. $N_2$ , $110\text{ }^\circ\text{C}$ , 1h, $125\text{ }^\circ\text{C}$ , 1h, $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 1h, $190\text{ }^\circ\text{C}$ , 2h, $210\text{ }^\circ\text{C}$ , 2h.

\* 5 mol% foi adicionado na etapa 2 da reação.



#### 4.4.2 Preparação das misturas PLA2/Oligoésteres – Extrusão

O PLA2 foi processado com os oligoésteres preparados pelo Método 2 usando uma extrusora dupla rosca cônica com capacidade de 15 cm<sup>3</sup> (DSM Xplore microcompounder). Este equipamento permite processar pequenas quantidades de materiais de maneira reprodutível e satisfatória, fornecendo o cisalhamento adequado. O tempo de residência do material pode ser variado através de canais de recirculação presentes no equipamento. A força vertical e dados reológicos foram medidos durante o processamento. O tempo total de processamento foi de 13 minutos, sendo 8 minutos para introdução e fusão do PLA (velocidade da rosca de 30 rpm), seguido de 5 min de mistura (velocidade da rosca de 100 rpm). O processamento foi realizado na temperatura de 190 °C sob atmosfera inerte. Nessas condições, quantidades de 10 e 20 % em massa dos oligoésteres (sem prévia purificação) foram adicionadas ao PLA fundido, com ou sem a presença de 0,5% em massa de Luperox L101. Esses materiais foram previamente secos a 35 °C e moldados em filmes finos por prensagem utilizando prensa manual Carver, na temperatura de 190 °C. As misturas foram pré-aquecidas por 3 minutos, seguido de um processo de degasagem durante 2 min e prensadas por mais 2 minutos. As mesmas condições de prensagem foram empregadas na preparação de corpos de prova para as análises de impacto destes materiais, porém utilizando temperatura de 200 °C. Um esquema deste processamento está representado na Figura 20.

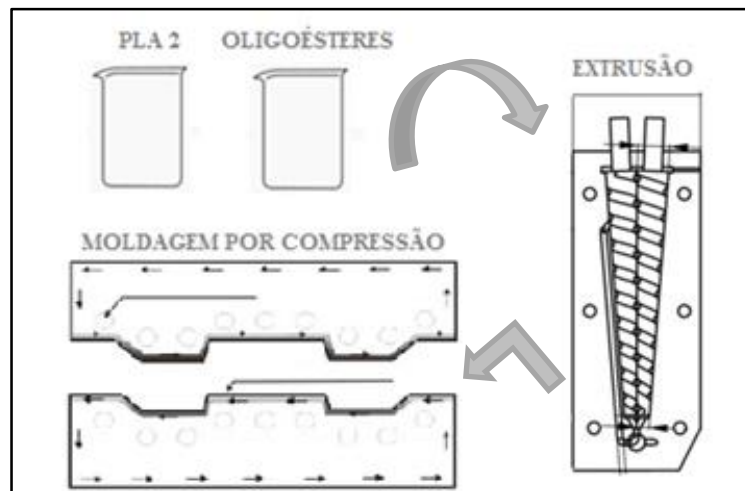


Figura 20. Obtenção de PLA 2 plastificado em extrusora vertical com posterior moldagem por compressão.

## **4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

### **4.5.1 Índice de Acidez (IA)**

Para alguns oligoésteres sintetizados através do Método 1 foi realizada a caracterização quanto ao índice de acidez. Os oligômeros foram dissolvidos em etanol e titulados com hidróxido de potássio 0,1 M usando fenolftaleína como indicador. O IA foi calculado através da fórmula, IA:  $56,1 \times V \times M/m$ , onde V é o volume do titulante, M a molaridade da base e m a massa da amostra de oligômero pesada.

### **4.5.2 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (<sup>1</sup>H NMR)**

A estrutura e a razão molar dos oligoésteres sintetizados através do Método 2 foi analisada pela técnica de <sup>1</sup>H NMR. Foi utilizado um espectrômetro Bruker (AMX-500) na frequência de 500 MHz. As amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência. A concentração de todas as soluções foi de aproximadamente 20 mg/mL. Para o cálculo da composição dos oligoésteres foram usadas as integrais de picos característicos de cada monômero através da relação entre estes picos.

### **4.5.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)**

Os oligoésteres sintetizados foram analisados pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho com refletância atenuada. Para os materiais obtidos pelo Método 1 foi utilizado o espectrofotômetro com transformada de Fourier Nicolet modelo 6700, operando na região de 4000 a 700 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>. Para os materiais obtidos pelo Método 2 foi utilizado o equipamento Bruker Tensor 27.

### **4.5.4 Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)**

A distribuição de massa molecular dos oligoésteres preparados pelo Método 1 e dos materiais processados em câmara de mistura foi determinada com um equipamento Viskotec VE 2001 acoplado a um detector triplo (Índice de Refração, Viscosimétrico e por Espalhamento de Luz) Viskotec TDA 302. As análises foram realizadas na temperatura de 45 °C, solvente tetrahydrofurano (THF), colunas de PS/DVB. Para os oligoésteres preparados pelo Método 2 e para os materiais obtidos por extrusão utilizou-se um equipamento Agilent 1200 SEC com detector de Índice de Refração Agilent-DRI. As análises foram realizadas na temperatura de 23 °C, solvente clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>), colunas de PL gel. A concentração das amostras foi de 1

mg/mL para os oligoésteres e de 2 mg/mL para as misturas. Padrões de poliestireno foram usados para a calibração do equipamento.

#### **4.5.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As análises de DSC foram realizadas utilizando os equipamentos TA Instruments DSC Q20 e TA Instruments DSC Q200, ambos em atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>. Todos os oligoésteres foram submetidos a dois ciclos de aquecimento/resfriamento com taxa de 20 °C min<sup>-1</sup> na faixa de temperatura entre -80 a 150 °C. Para os materiais preparados em câmara de mistura a taxa de aquecimento/resfriamento foi de 20 °C min<sup>-1</sup> na faixa de temperatura de -20 a 200 °C. As misturas obtidas por extrusão foram analisadas com uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup> na faixa de temperatura de -80 a 200 °C. A partir do segundo ciclo de aquecimento foram obtidos os valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos materiais, enquanto que a temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ), a entalpia de cristalização a frio ( $\Delta H_{cc}$ ), a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) foram determinadas no primeiro ciclo de aquecimento. Os valores foram padronizados em função da fração mássica de PLA na amostra.

#### **4.5.6 Análise termogravimétrica (TGA)**

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada através de análises realizadas nos equipamentos TGA Q50 e Q500 da TA Instruments, sob atmosfera de nitrogênio (40 e 60 mL min<sup>-1</sup>). Todos os materiais foram aquecidos até 700 °C com taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>. As temperaturas características  $T_{d10\%}$  e  $T_{dmax}$ , que são respectivamente a temperatura correspondente à perda de 10% de massa e a temperatura de máxima taxa de degradação (obtida através da curva de derivada da perda de massa - DTG) foram determinadas.

#### **4.5.7 Análises dinâmico-mecânicas (DMA)**

As propriedades viscoelásticas dos materiais foram estudadas com o equipamento DMA Q800 da TA Instruments, utilizando o dispositivo para filmes. Os experimentos foram conduzidos no modo “multifrequency-strain” na frequência de 1 Hz. As amostras preparadas em câmara de mistura foram aquecidas a 3 °C min<sup>-1</sup> de -40 a 120 °C. Para as amostras obtidas por extrusão a faixa de temperatura foi de -80 a 120 °C. O equipamento de DMA também foi utilizado para realizar ensaios de tração nas misturas PLA/Oligoésteres. Os testes foram realizados no modo “controlled force” em amostras com dimensões aproximadas de 5,0 mm x 2,0 mm x 0,3 mm a 23 °C. Uma rampa de força de 2 N min<sup>-1</sup> de 0 a 18 N foi aplicada. Os valores

de módulo elástico (E), tensão máxima (TS) e deformação ( $\epsilon$ ) foram obtidos a partir da média de no mínimo 10 corpos de provas.

#### **4.5.8 Resistência ao Impacto**

Os ensaios de resistência ao impacto do tipo Izod foram realizados em no mínimo 5 corpos de prova dos materiais obtidos por extrusão utilizando um equipamento Ceast 6545 a 23 °C, martelo de 1J, de acordo com a norma ASTM D256-06. Os corpos de prova foram entalhados e ensaiados após acondicionamento prévio.

#### **4.5.9 Degradação hidrolítica**

Antes dos testes de hidrólise amostras dos filmes obtidos dos materiais extrudados foram cortadas em quadrados de 1 x 1 cm<sup>2</sup> considerando 3 réplicas por amostra. Cada espécie foi colocada em um pequeno recipiente contendo 10 mL de uma solução tampão de fosfato em pH 7,4. Os frascos foram submersos em um banho de água a 37 °C. Em períodos pré-determinados, as amostras foram retiradas da solução tampão, lavadas com água destilada e deixadas por 7 dias em dessecador até a pesagem e caracterização. As amostras foram monitoradas por 4 meses.

#### **4.5.10 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

A superfície das amostras obtidas por extrusão foram criofaturadas, recobertas por ouro e analisadas em um microscópio Jeol JSM 6060 operando a uma voltagem de 10 kV.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos realizados neste trabalho. A discussão será dividida em três partes: primeiramente, serão apresentados os resultados da plastificação de PLA com o oligoéster obtido a partir do óleo de Biodiesel. Em seguida, serão discutidos os resultados da parte experimental realizada na UFRGS, que consiste na caracterização dos bio-oligoésteres sintetizados através do Método 1 e a posterior aplicação destes oligoésteres como plastificantes ao PLA. Por fim, serão apresentados os resultados dos experimentos realizados na UMONS, descrevendo a síntese dos bio-oligoésteres realizada pelo Método 2 e a incorporação dos mesmos através de extrusão reativa.

### **5.1 PLASTIFICAÇÃO DO PLA 1 COM OLIGOÉSTER DERIVADO DO BIODIESEL DO ÓLEO DE GIRASSOL**

Os óleos vegetais vêm sendo largamente pesquisados como potenciais monômeros para síntese de diversos polímeros [79]. Recentemente, a síntese de diferentes oligoésteres e poliésteres derivados do biodiesel do óleo de girassol foi descrita na literatura por Reiznautt e colaboradores [74]. Estes novos materiais apresentaram propriedades variadas, desde oligômeros termoplásticos à poliésteres termofixos. Como alguns destes novos materiais apresentaram propriedades adequadas para atuar como plastificante, tais como, estrutura amorfa e baixa  $T_g$ , nesta etapa do trabalho foi verificada a atuação de um oligoéster derivado do biodiesel do óleo de girassol (PB) como plastificante ao PLA. Diversos ésteres de ácidos graxos epoxidados e polímeros obtidos a partir destes materiais têm sido adicionados como plastificantes ao PLA [20, 80].

#### **5.1.1 Preparação das misturas PLA/PB**

O comportamento do torque das misturas contendo as diferentes concentrações de PB foi registrado durante o processamento. Na Tabela 4 são apresentadas as composições das amostras preparadas em câmara de mistura e os valores obtidos de torque final durante o processamento. Como esperado, o aumento da concentração de PB levou a uma diminuição

progressiva dos valores de torque. Como o torque final das misturas reflete a viscosidade do fundido, a redução de torque observada é o primeiro critério que indica que o PB pode ser utilizado como um plastificante [81].

Tabela 4. Composição das misturas PLA/PB e valores de Torque Final.

AMOSTRA	PB (g%)	PLA (g%)	TORQUE FINAL (N/m)
PLA processado	0	100	6,5
PLA/PB (95/05)	5	95	5,2
PLA/PB (90/10)	10	90	3,9
PLA/PB (85/15)	15	85	2,6
PLA/PB (80/20)	20	80	2,1

As curvas representativas de torque vs. tempo do PLA puro e da amostra contendo 10% de PB são mostradas na Figura 21.

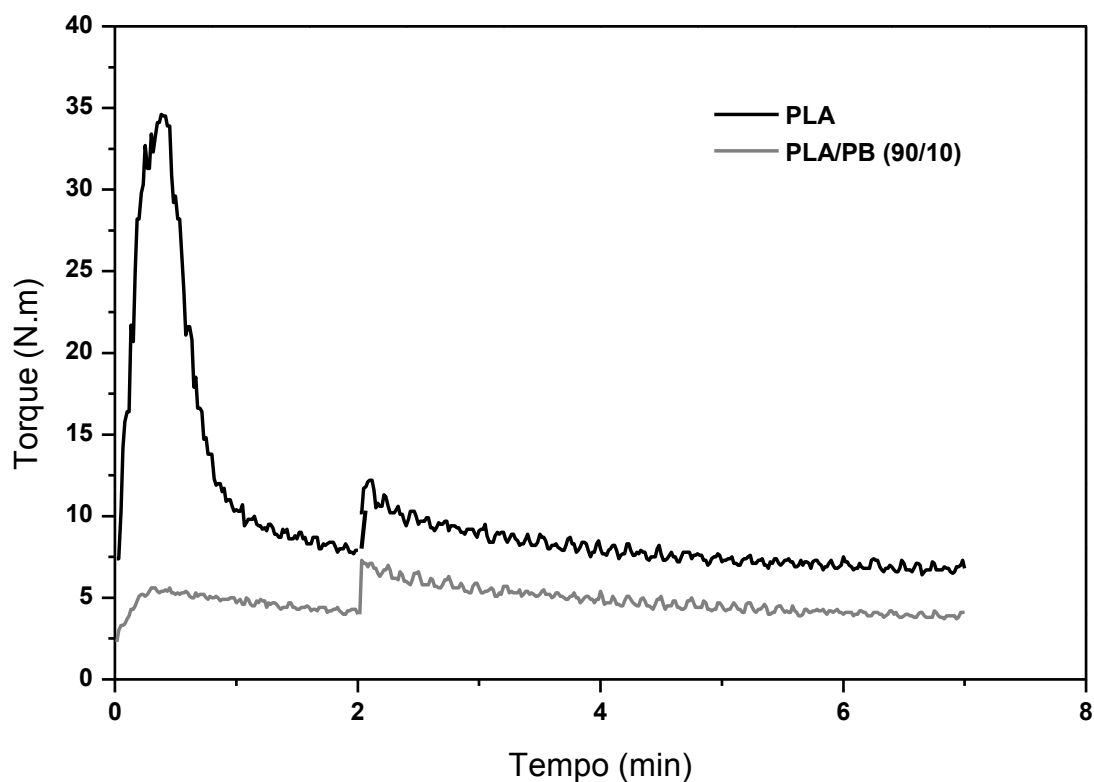


Figura 21. Perfil de torque obtido em câmara de misturas do PLA e do PLA/PB (90/10).

Observa-se que ocorre uma elevação abrupta do torque logo após a introdução do PLA puro na câmara de mistura, atingindo rapidamente o nível de torque máximo. À medida que o tempo de processamento aumenta, observa-se uma diminuição dos níveis de torque, indicando menor resistência ao fluxo do material, como resultado da fusão do polímero. Conforme pode ser visualizado na Figura 21, grandes diferenças no perfil da curva de torque do PLA puro comparado às amostras plastificadas foram observadas. Para as misturas PLA/PB os torques máximos atingidos foram significativamente inferiores. Em especial para este tipo de sistemas, a grande diferença entre as viscosidades do PB e do PLA fundido pode dificultar o processo de mistura. Com base nesta observação, a velocidade dos rotores foi aumentada após 2 minutos de processamento, visando melhorar a eficiência do processo de mistura. Esta mudança na velocidade dos rotores produz novamente um aumento do torque, o qual decresce lentamente e se estabiliza ao longo do tempo. A área sob a curva de torque é um indicativo da energia envolvida no processo, e como para todo o tempo de mistura os valores de torque nas misturas PLA/PB foram menores do que para o PLA puro, pode-se dizer que a adição dos oligoésteres melhorou a processabilidade do PLA [82].

### **5.1.2. Propriedades térmicas das misturas PLA/PB**

Um dos efeitos mais visíveis da atuação dos plastificantes quando adicionados a uma matriz polimérica é a diminuição da  $T_g$  do polímero, conferindo maior mobilidade às cadeias poliméricas em menores temperaturas e melhorando a flexibilidade do material final [8]. Como a  $T_g$  é um excelente indicativo da mobilidade das cadeias poliméricas, o efeito da adição do PB na  $T_g$  do PLA foi avaliado. Os termogramas de DSC obtidos a partir do segundo ciclo de aquecimento para o PLA puro e as misturas PLA/PB são mostrados na Figura 22.

Como pode ser observado nas curvas, após eliminar a história térmica do material, as formulações mostraram somente uma  $T_g$  bem evidenciada, além de uma leve alteração na linha de base na região da fusão ( $\sim 150$  °C), revelando que as condições empregadas produzem materiais predominantemente amorfos e homogêneos.

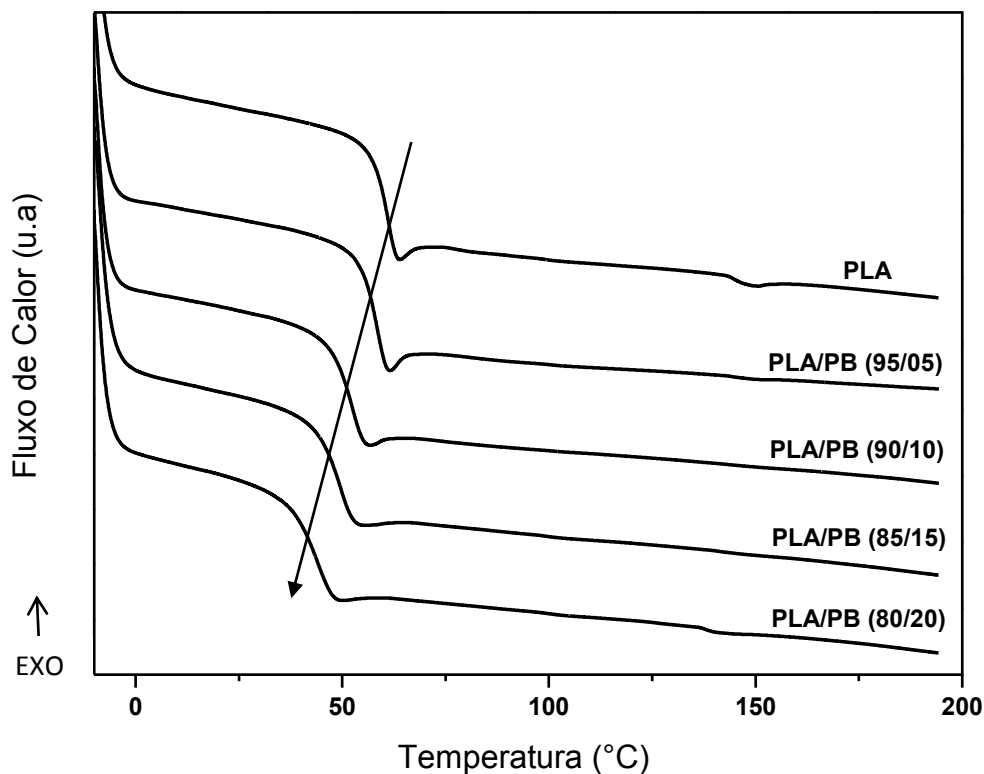


Figura 22. Curvas de DSC (segundo ciclo de aquecimento) do PLA puro e das misturas PLA/PB.

Como esperado, a adição do PB diminuiu a  $T_g$  do PLA devido à maior mobilidade das cadeias na presença do oligoéster. Este decréscimo na  $T_g$  foi acentuado com o aumento do teor de PB. A menor  $T_g$  foi obtida para a amostra contendo 20% de PB, onde a  $T_g$  do PLA puro diminuiu de 62 °C para 44 °C. Devido à diminuição progressiva das  $T_g$ s e de um único pico caracterizando esta transição, as análises de DSC mostram que todos os materiais são miscíveis.

Diferente das curvas obtidas após a eliminação da história térmica do material, as curvas de DSC do primeiro ciclo de aquecimento (Figura 23) de todos os materiais apresentaram diferentes eventos. Após a  $T_g$ , todas as curvas apresentam um pico endotérmico. Este pico de relaxação entálpica está relacionado com o envelhecimento físico que os polímeros podem sofrer quando apresentam regiões amorfas em estado termodinâmico metaestável, resultado de processos de *quenching* (resfriamento muito rápido a partir do estado fundido). O processo é caracterizado por mudanças termodinâmicas que ocorrem nas suas estruturas quando armazenados em temperaturas logo abaixo da  $T_g$  [22]. A compensação entálpica no aquecimento se reflete em um pico endotérmico. As curvas de DSC para o primeiro ciclo de aquecimento são mostradas na Figura 23.



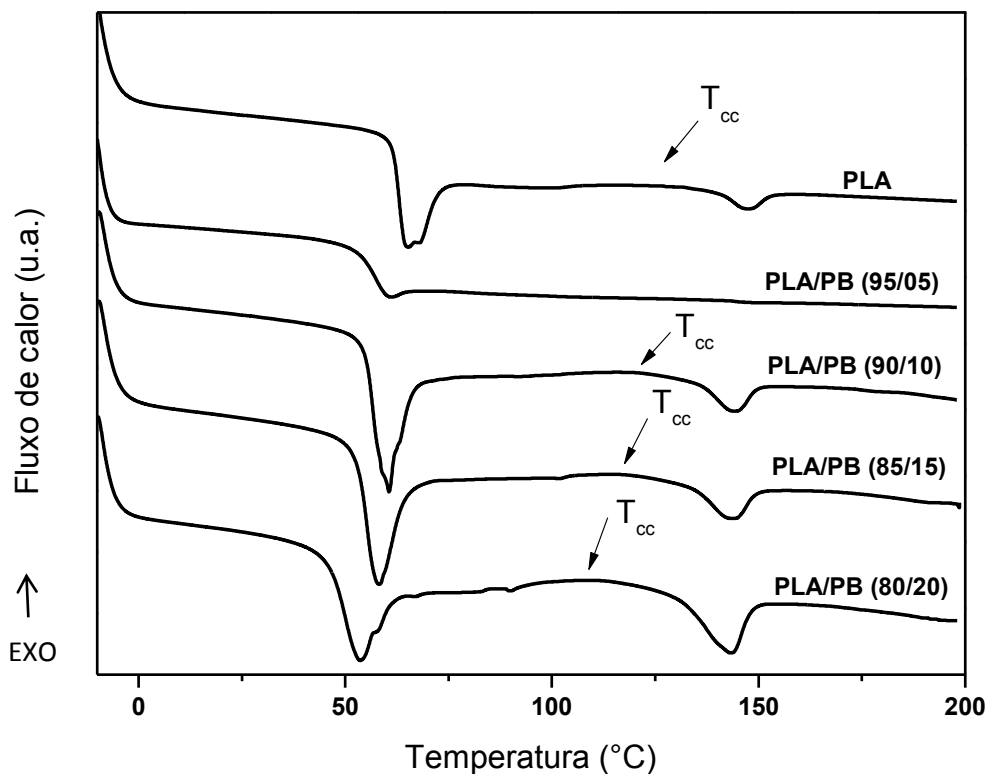


Figura 23. Curvas de DSC (primeiro ciclo de aquecimento) do PLA puro e das misturas PLA/PB.

Como se pode observar, o pico endotérmico após a  $T_g$  é detectado em todas as amostras, as quais foram analisadas por DSC com um intervalo de, pelo menos, 15 dias após sua preparação. Isso indica que a velocidade de relaxação das cadeias à temperatura ambiente é relativamente elevada.

Apesar de não terem sido observados picos de cristalização nas curvas de resfriamento obtidas a  $20\text{ °C min}^{-1}$ , um pequeno pico de fusão é observado para as curvas do primeiro ciclo de aquecimento. Como ocorre um aumento da mobilidade das cadeias na presença do plastificante, a  $T_m$  do PLA é deslocada para temperaturas menores na presença do PB. O aumento da mobilidade ocasionada pelo PB, induz à um discreto processo de cristalização à frio observado nas curvas de DSC.

Os dados de DSC obtidos a partir do primeiro ciclo de aquecimento são mostrados na Tabela 5, exceto a  $T_g$ , que foi obtida a partir do segundo ciclo de aquecimento. Como o grau de cristalinidade determinado a partir do calor de fusão incluiria o conteúdo cristalino formado durante o processo de cristalização a frio e não estaria representando a amostra real, a cristalinidade será avaliada em termos da diferença  $\Delta H_m - \Delta H_{cc}$ .

Tabela 5. Dados de DSC do PLA puro e das formulações PLA/PB.

	$T_g^*$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_m - \Delta H_{cc}$ (°C)
PLA	62	127	1.4	147	1.5	0.1
PLA/PB (95/05)	59	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
PLA/PB (90/10)	52	119	2.4	144	3.2	0.8
PLA/PB (85/15)	49	117	2.1	143	4.3	2.2
PLA/PB (80/20)	44	112	4.5	143	8.9	4.4

\* Segundo ciclo de aquecimento; n.d. – não detectado.

Em termos de propriedades térmicas, a adição de plastificantes ao PLA geralmente resulta em materiais com menor  $T_g$  e maior cristalinidade. A partir dos dados da Tabela 5 pode-se inferir que a adição do PB tem pouco efeito sobre a cristalinidade dos materiais. A temperatura dos picos de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) foi deslocada para temperaturas menores, devido à maior mobilidade das cadeias. Ao mesmo tempo, a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) aumentou devido ao conteúdo adicional de material cristalino formado durante a cristalização a frio. Entretanto, a diferença  $\Delta H_m - \Delta H_{cc}$  aumentou pouco, indicando pequeno aumento na cristalinidade. O ganho de cristalinidade foi maior para a amostra contendo 20% de PB, porém bastante moderado quando comparado com sistemas utilizando outros plastificantes como citratos e PEG [83, 10]. Estes resultados são favoráveis, uma vez que os plastificantes são primeiro incorporados na fração amorfa das cadeias do polímero e o favorecimento da cristalinidade pode contribuir para a migração dos oligoésteres à superfície dos filmes, tornando os materiais mais heterogêneos.

### 5.1.3. Estabilidade térmica das misturas PLA/PB

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada através da técnica de TGA. A degradação do PLA em temperaturas superiores a 200 °C pode ocorrer através de reações de troca inter e intramoleculares envolvendo as hidroxilas terminais, via reações radicalares e por reações concertadas não-radicalares [36]. Estas reações produzem produtos voláteis que resultam na perda de massa na análise de TGA. A Figura 24 apresenta as curvas de TGA e da derivada da perda de massa (DTG) para todos os materiais.

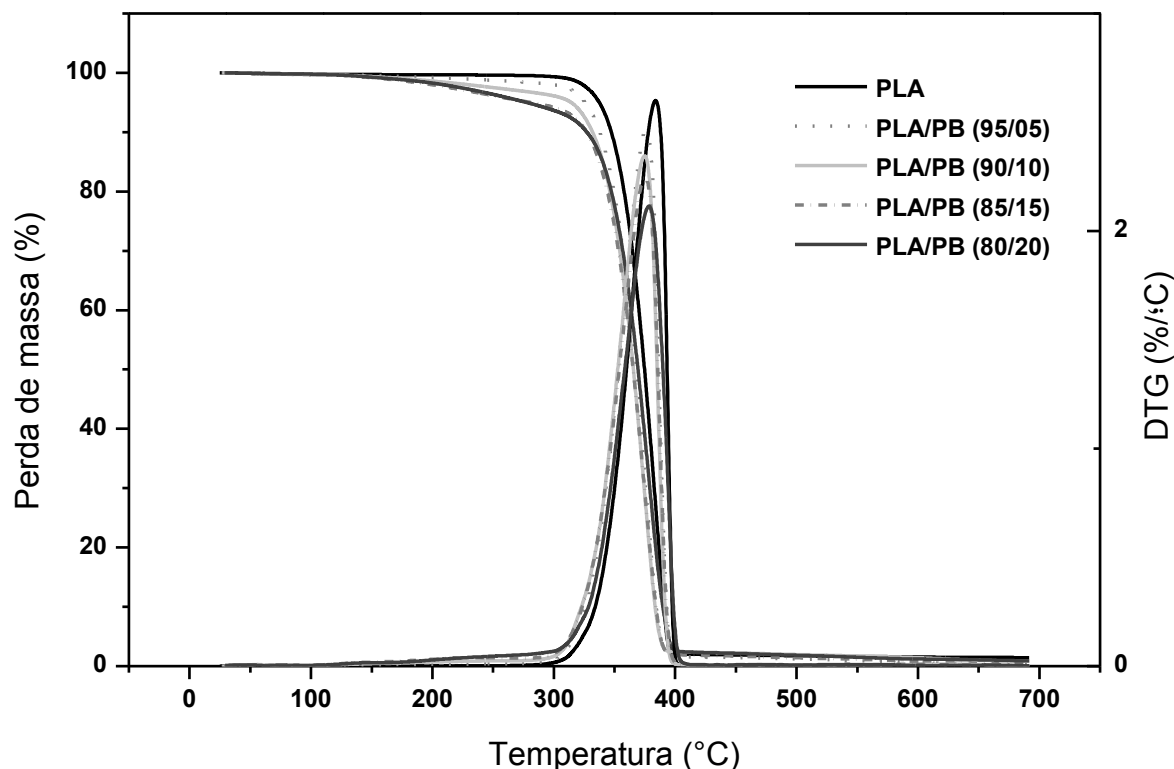


Figura 24. Curvas de TGA e DTG do PLA e das misturas PLA/PB.

Todas as misturas PLA/PB apresentaram comportamento semelhante ao do polímero puro, sugerindo que o mecanismo de degradação do PLA não sofreu alterações. Os valores das temperaturas características  $T_{d10\%}$  e  $T_{dm\acute{a}x}$  estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Dados de TGA do PLA, do PB puro e das formulações PLA/PB.

	$T_{d10\%}$ (°C)	$T_{dm\acute{a}x}$ (°C)	Resíduo (%)
PB	170	205/385	0
PLA	347	384	1,5
PLA/PB (95/05)	338	376	0,6
PLA/PB (90/10)	332	375	1,4
PLA/PB (85/15)	327	375	0,8
PLA/PB (80/20)	327	378	1,2

O oligoéster PB sofre degradação em duas etapas, com picos nas temperaturas de 205 e 385 °C (curva não mostrada). Como o oligoéster inicia sua degradação antes do PLA puro,

espera-se um decréscimo na estabilidade térmica das misturas PLA/PB. Estes resultados foram confirmados a partir da diminuição da  $T_{d10\%}$  com o aumento da concentração de PB. Porém, o início da degradação ocorreu, em todos os sistemas, em temperaturas relativamente elevadas e parece se estabilizar para altas concentrações de PB. As análises de TGA também revelaram que a presença do PB, mesmo nas maiores concentrações, ocasionou apenas um pequeno impacto na  $T_{dmáx}$  do PLA, mostrando que a decomposição do oligoéster não afeta muito a degradação da matriz de PLA. Como as misturas PLA/PB não exibiram significativa perda de massa abaixo de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  pode-se concluir que o PLA pode ser processado junto ao PB utilizando para isso as técnicas usuais de processamento e em condições similares usadas para o processamento do PLA puro.

#### 5.1.4. Propriedades dinâmico-mecânicas das misturas PLA/PB

A Figura 25 apresenta as variações no módulo de armazenamento ( $E'$ ) e no fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura para o PLA puro e as misturas PLA/PB.

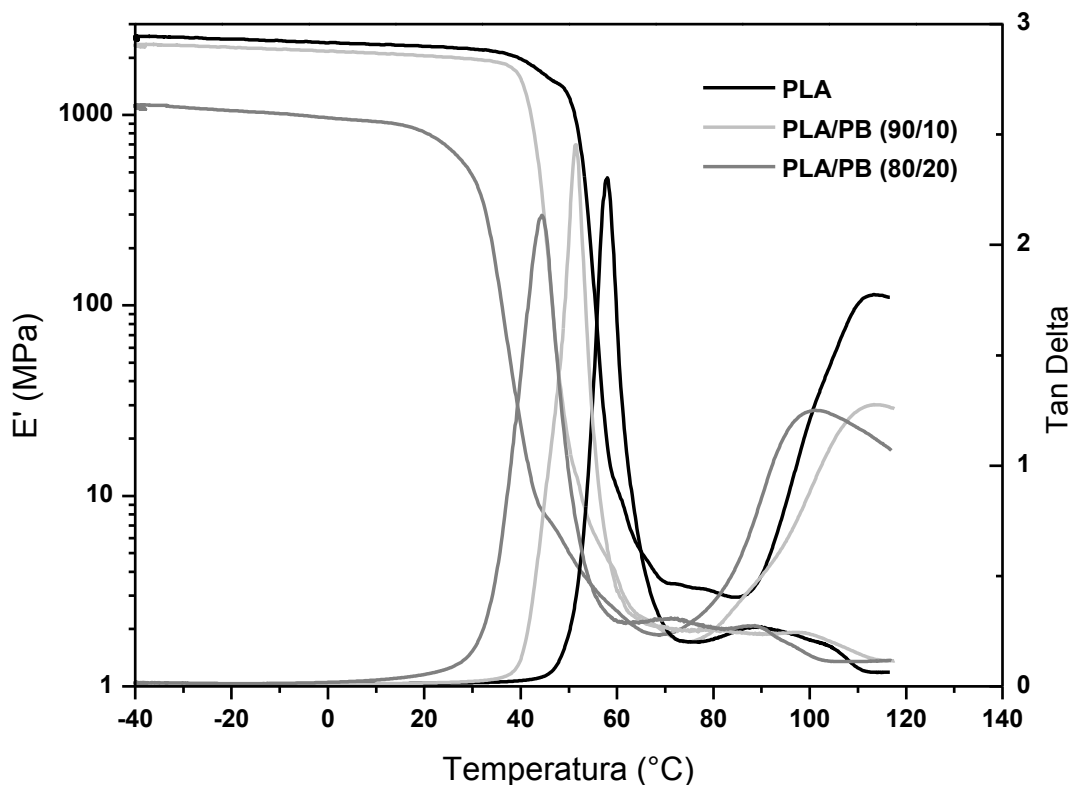


Figura 25. Evolução do  $E'$  e do  $\tan \delta$  em função da temperatura do PLA e das misturas PLA/PB.

A redução no módulo de armazenamento em função do aumento da temperatura está relacionada ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas [84]. Para o PLA puro,  $E'$  exibe uma queda abrupta, com máximo em torno de 58 °C, correspondente à  $T_g$  do material. Em temperaturas mais elevadas ocorre novamente uma elevação do  $E'$  devido ao processo de cristalização a frio. Este é o comportamento típico que amostras de PLA semicristalino apresentam [65].

No geral, para sistemas plastificados, o que se observa é que há uma diminuição do  $E'$  com a adição dos plastificantes. A adição dos oligoésteres à matriz de PLA causou uma diminuição no módulo de armazenamento em toda a faixa de temperatura analisada, indicando que os filmes são mais flexíveis. Este decréscimo foi mais acentuado para a amostra contendo 20% do PB. Nas misturas PLA/PB, a queda do módulo correspondente à transição vítrea ocorreu em temperaturas inferiores que para o PLA puro, sendo de 46 °C e 38 °C, para as formulações contendo 10 e 20% de PB, respectivamente. Esta observação revela a plastificação do PLA na presença do PB. Para a amostra contendo 20% do PB, a elevação de  $E'$  pelo processo de cristalização a frio ocorreu em temperaturas inferiores, indicando maior velocidade na cristalização do PLA na presença do oligoéster.

Neste trabalho, a transição associada à  $T_g$  foi determinada pelos máximos nos picos das curvas de  $\tan \delta$ . Mostrando a mesma tendência que as análises de DSC, a  $T_g$  do PLA diminuiu com o aumento do teor de PB nas formulações. A  $T_g$  do PLA passou de 58 °C para 51 °C e 44 °C para as formulações contendo 10 e 20% de PB, respectivamente. Verificou-se que o pico de  $\tan \delta$  foi mais largo para as misturas PLA/PB possivelmente por estes sistemas serem mais heterogêneos. Adicionalmente, não foram observados picos extras nas curvas de  $\tan \delta$  em torno de -18 °C ( $T_g$  do PB puro) sugerindo que nestes sistemas não há a formação de uma fase mais rica no oligoéster.

#### **5.1.5. Efeito do envelhecimento nas misturas PLA/PB**

A estabilidade temporal dos materiais plastificados é um fator crítico que determina se os materiais podem ou não ser utilizados em aplicações na área de embalagens flexíveis. Para este estudo, o PLA puro e as misturas PLA/PB foram armazenados em dessecador à temperatura ambiente durante um ano e suas propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas foram reavaliadas. As curvas de DSC de amostras recentemente processadas e de amostras envelhecidas são apresentadas na Figura 26. Em todas as amostras foi observado o pico endotérmico logo após a  $T_g$ , associado à diminuição do volume livre, que controla a mobilidade

de segmentos das cadeias poliméricas e afeta as propriedades mecânicas dos polímeros [22].

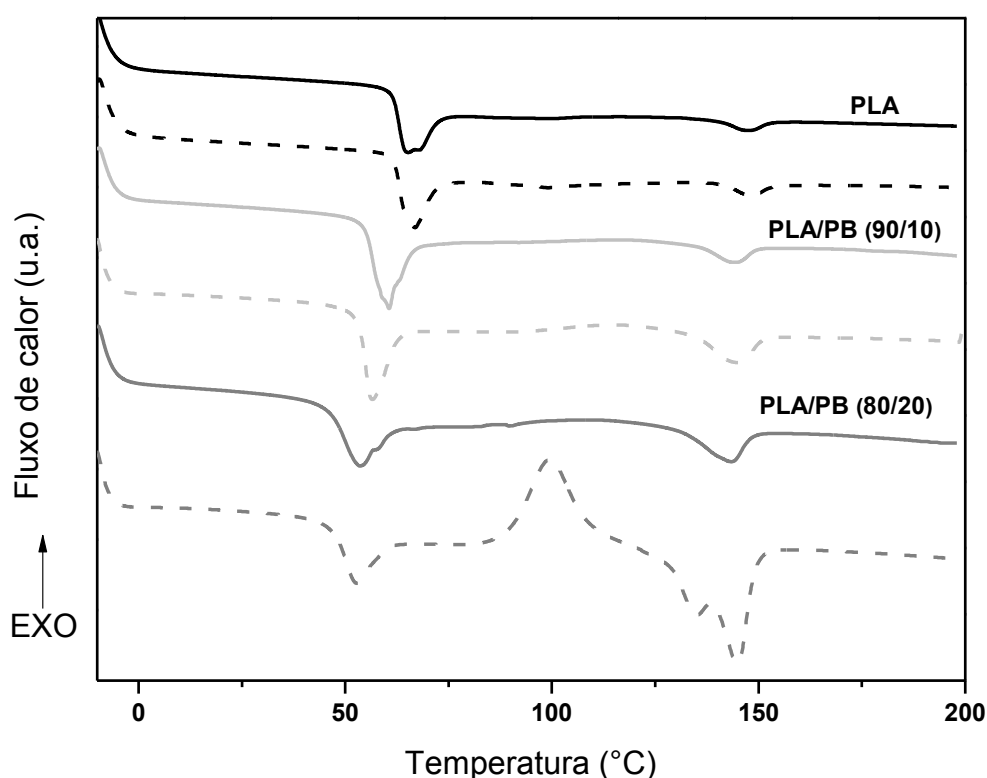


Figura 26. Curvas de DSC (primeiro ciclo de aquecimento) do PLA puro e das formulações PLA/PB (90/10) e (80/20). ----- Amostras envelhecidas.

Pode-se verificar que a fração cristalizada durante o aquecimento aumentou nas amostras envelhecidas, considerando que tanto a entalpia de cristalização a frio quanto a entalpia de fusão aumentaram com o tempo. No caso da amostra contendo 20% de PB, a diferença entre a entalpia de fusão e a entalpia de cristalização a frio foi de 4,4 (Tabela 5), sendo que após o envelhecimento esta diferença aumentou para 12,0. Para esta mesma amostra, o pico de fusão mostrou duas temperaturas de máximo bem definidas após o envelhecimento. Estes múltiplos picos de fusão têm sido relacionados com as diferentes estruturas cristalinas que o PLA pode apresentar [85]. Neste caso, o fenômeno é possivelmente ocasionado pelo adicional processo de cristalização a frio e por rearranjos lamelares que podem ocorrer durante a cristalização [67, 57]. Estes efeitos foram mais acentuados na maior concentração de PB.

O processo de envelhecimento físico e a cristalização desenvolvida podem ser responsáveis pelas mudanças que ocorrem nas propriedades mecânicas das amostras plastificadas com o tempo. Como os plastificantes são primeiramente incorporados na fase

amorfa da matriz polimérica, estes processos podem contribuir na separação de fases e migração dos plastificantes, resultando novamente em um material rígido como o PLA puro [21].

Análises de DMA foram realizadas para avaliar o efeito do envelhecimento nas propriedades dinâmico-mecânicas do PLA e das misturas PLA/PB. A evolução do módulo de armazenamento ( $E'$ ) para as amostras recentemente processadas e as envelhecidas são plotadas na Figura 27.

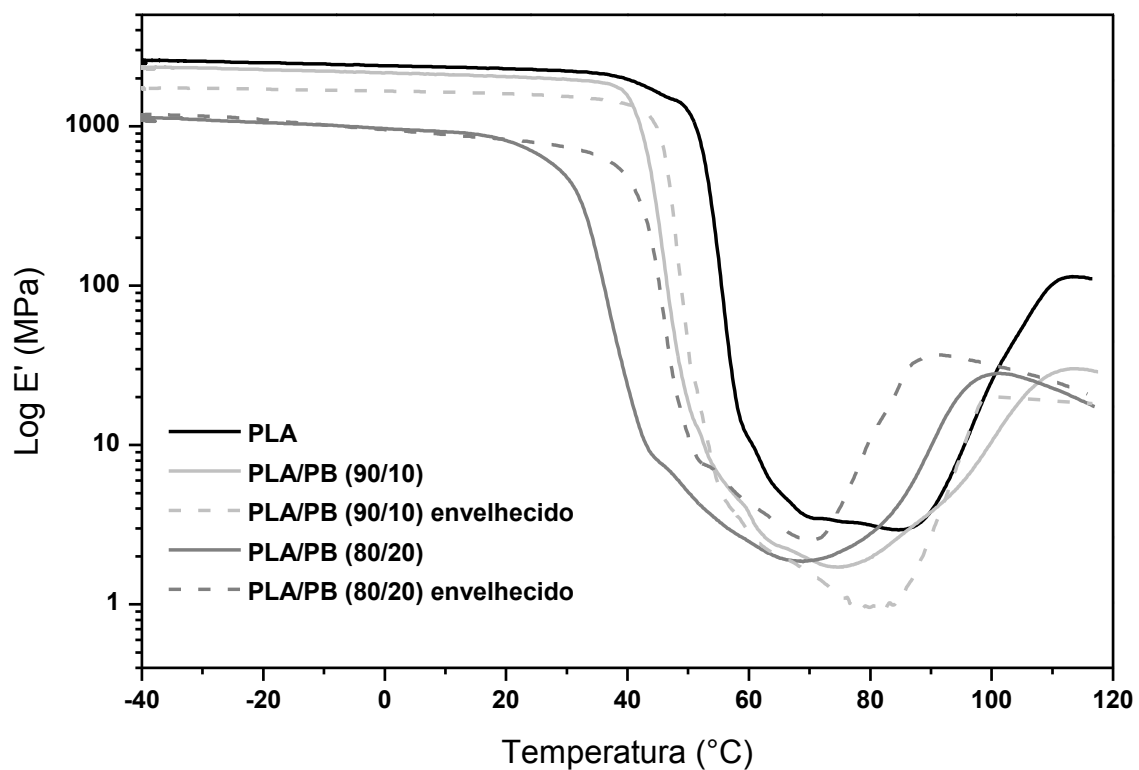


Figura 27. Evolução de  $E'$  em função da temperatura do PLA e das misturas PLA/PB (90/10) e (80/20).

Na região vítrea não foram observadas grandes diferenças para as amostras envelhecidas em comparação com as amostras não envelhecidas, contudo na região de transição vítrea grandes diferenças podem ser visualizadas. A diminuição do módulo de armazenamento correspondente à transição vítrea aconteceu em temperaturas mais altas nos sistemas envelhecidos. O aumento do  $E'$  correspondente ao processo de cristalização a frio foi visivelmente deslocado para temperaturas inferiores, confirmando que o material desenvolve mais cristalinidade com o tempo.

As temperaturas de transição vítrea, obtidas a partir do máximo das curvas de  $\text{Tan } \delta$ , mostram um aumento de 4 °C na mistura contendo 20% de PB, indicando uma diminuição no

efeito plastificante do oligoéster PB. Esse comportamento sugere a diminuição do efeito plastificante após um ano de envelhecimento, com possível separação de fases. Confirmando estes resultados, as curvas do módulo de perda ( $E''$ ) apresentaram um pico adicional em torno de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  na amostra contendo 20% de PB, caracterizando que durante o envelhecimento, uma fase rica no oligoéster foi formada (Figura 28).

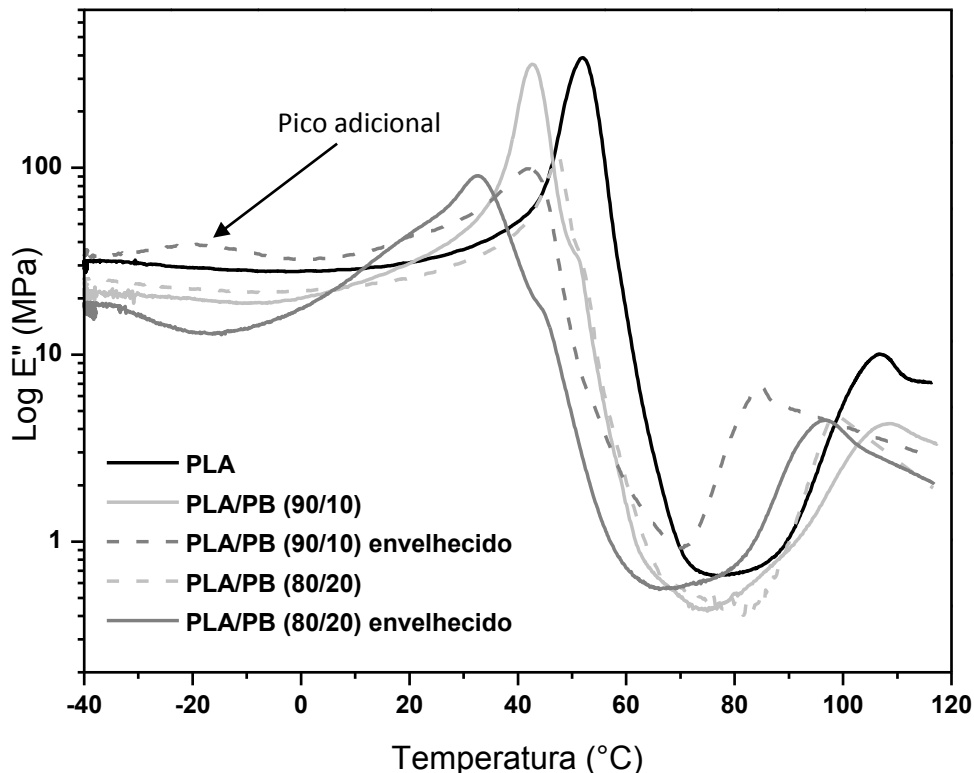


Figura 28. Evolução do  $E''$  em função da temperatura do PLA e das misturas PLA/PB (90/10) e (80/20). ---- Amostras envelhecidas.

## 5.2 PLASTIFICAÇÃO DO PLA1 COM BIO-OLIGOÉSTERES EM CÂMARA DE MISTURA

Em termos de eficiência em promover a plastificação do PLA, o uso de moléculas pequenas produz materiais mais miscíveis e flexíveis, porém, pouco estáveis devido à tendência de migração destes aditivos da matriz polimérica. Para minimizar a migração, a utilização de oligômeros, apresentando massa molecular mais elevada e compatibilidade com a matriz polimérica, têm sido uma alternativa satisfatória.



Com o crescente progresso das biorefinarias na utilização e conversão da biomassa, uma grande variedade de biomônômeros tem sido utilizada para síntese de novos polímeros [86-88]. Diante desse cenário atual, neste trabalho foram utilizados diferentes biomônômeros na síntese de oligoésteres para posterior aplicação como plastificantes no PLA. Além do ácido láctico (LA), que confere compatibilidade com a matriz, foram utilizados os monômeros etilenoglicol (EG) e butanodiol (BD) para aumento de flexibilidade, e o anidrido maleico (MA), que é um monômero bastante utilizado na síntese de poliésteres para atribuir a funcionalidade ácida e aumentar a compatibilidade [89]. O ácido itacônico (ITA) é um diácido biocompatível de origem natural que apresenta na sua estrutura uma ligação dupla, que pode ser posteriormente utilizada para efetuar ligações com a matriz de PLA e atuando também como estabilizante do sistema [90]. O ácido succínico (SA) também foi utilizado como diácido, permitindo a preparação de oligômeros mais flexíveis.

Os oligoésteres foram sintetizados via polimerização por etapas, combinando os diferentes monômeros bifuncionais em vidraria específica, conforme descrito no Método 1 na parte experimental. Estas reações são comumente chamadas de reações de policondensação, onde moléculas bifuncionais, geralmente dióis e diácidos, reagem por etapas, eliminando pequenas moléculas como a água [91]. A policondensação em massa tem sido muito empregada na preparação deste tipo de material, onde produtos de massas molares relativamente baixas são obtidos, alcançando massas molares de até  $15.000 \text{ g mol}^{-1}$  [92]. O processo em massa adotado mostrou ser adequado para a síntese dos bio-oligoésteres, uma vez que, para uma efetiva aplicação como plastificantes estes materiais devem ser, preferencialmente, líquidos viscosos de baixa massa molar.

Os oligoésteres de diferentes composições foram sintetizados e caracterizados, sendo que os produtos obtidos foram em geral, líquidos viscosos amorfos de baixa  $T_g$  e de cor amarelada. Os bio-oligoésteres preparados foram processados com a matriz de PLA e as propriedades térmicas e mecânicas dos materiais obtidos foram avaliadas.

### **5.2.1 Síntese e caracterização dos oligoésteres – Método 1**

Primeiramente foram testadas diferentes condições reacionais para a escolha do melhor processo. As reações foram realizadas em duplicata e foram reprodutíveis. Alguns experimentos iniciais foram realizados através do processo de policondensação em solução, mas logo este procedimento foi descartado, evitando-se assim o uso de solventes e sua posterior evaporação.

Para a policondensação em massa, o primeiro procedimento adotado foi realizar a fusão do componente diácido sólido (MA ou ITA) e após adicionar os demais componentes. Este procedimento foi satisfatório para o monômero MA, porém para o ITA, a necessidade de temperaturas elevadas para a fusão do mesmo (PF = 168 °C) resultou em coloração prematura do monômero mesmo sob atmosfera inerte. Desta maneira, a adição de todos os monômeros foi realizada de uma única vez em todas as sínteses, o que facilitou o processo e a homogeneização do meio reacional. Com o intuito de obter terminações de cadeia preferencialmente com grupos hidroxila, todas as reações foram realizadas com leve excesso do componente diol.

Para a escolha do melhor tempo reacional, buscando condições de síntese viáveis e que resultassem em oligoésteres com propriedades adequadas para o uso como plastificantes, dois tempos distintos de reação foram avaliados. Para este experimento foram utilizados os oligômeros MABD, contendo os monômeros MA, EG e LA, os quais foram reagidos por 3 e 7 horas. O primeiro indício do melhor tempo reacional foi obtido através do aspecto visual dos oligoésteres, onde o produto reagido por três horas apresentou aspecto líquido de segregação de fases e uma coloração branca enquanto que o produto reagido por sete horas apresentou alta viscosidade (aspecto de cera) e coloração amarelo claro, já indicando que a reação não foi satisfatória no menor tempo. A Tabela 7 mostra os respectivos oligoésteres e suas propriedades para os dois tempos reacionais testados.

Tabela 7. Propriedades dos oligoésteres obtidos em diferentes tempos reacionais.

	Composição alimentação (Mol)			Tempo (h)	SEC (g.mol <sup>-1</sup> )			DSC (° C)	TGA (° C)	IA (mgKOH/ g)
	MA	EG	AL		M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>			
<b>MAEG</b>	0,12	0,13	0,12	3	359	979	2,727	-50	160	23,0
<b>MAEG</b>	0,12	0,13	0,12	7	1363	2956	2,168	-22	248	11,5

A água produzida durante a reação foi removida utilizando aparelhagem *dean-stark*, e o volume de água recolhido foi de 2,8 mL e 4,0 mL, para 3h e 7h de reação, respectivamente. Foi realizado o teste de índice de acidez (IA) para os dois oligoésteres, sendo que o valor do IA para o oligoéster reagido por 7 horas foi significativamente menor quando comparado ao outro,

confirmando a maior conversão e as melhores propriedades do oligoéster reagido por mais tempo.

Os cromatogramas obtidos por SEC para os dois oligoésteres são mostrados na Figura 29.

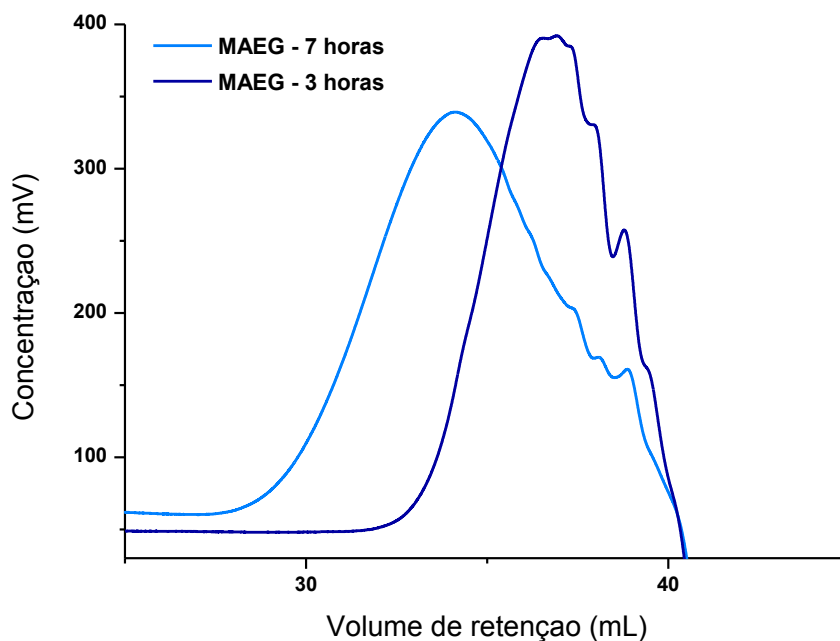


Figura 29. Curvas de SEC dos oligoésteres MAEG sintetizados nos diferentes tempos reacionais.

O produto obtido com 3h de reação apresentou uma massa molar menor, que o produto obtido com 7h de reação, como se pode verificar pelos tempos de eluição e pelos valores de massa molecular obtidos a partir dessas curvas.

As curvas DTG dos monômeros e dos oligoésteres preparados com 3 e 7 horas de reação estão representadas na Figura 30. Com exceção do anidrido maleico, verifica-se que os monômeros ácido láctico e etilenoglicol apresentam uma única etapa de perda de massa, em temperaturas abaixo de 200°C. Essas perdas de massa provavelmente estão relacionadas a processos físicos de mudanças de estado com passagem ao estado gasoso. O monômero ácido láctico apresenta perda de massa em uma faixa de temperatura compatível com o primeiro pico da curva DTG do oligômero obtido com 3 horas de reação, sugerindo a presença de um teor apreciável de LA não reagido nesse oligômero. Porém, esse pico, no oligômero, se confunde com a larga faixa de decomposição térmica do material, sugerindo a presença de cadeias de diferentes tamanhos. A ausência de picos significativos correspondentes à perda de massa dos monômeros no oligômero preparado com 7 horas de reação indica a ausência de monômeros

livres nesse material. Entretanto, a larga faixa de perda de massa mostra uma distribuição larga de tamanhos de cadeias nesse oligômero, embora mais estreita que o oligômero MAEG-3 horas, conforme confirmado pelos dados de SEC. Assim, pode-se concluir que o aumento no tempo de reação produziu um material mais puro, com maior massa molecular e maior estabilidade térmica.

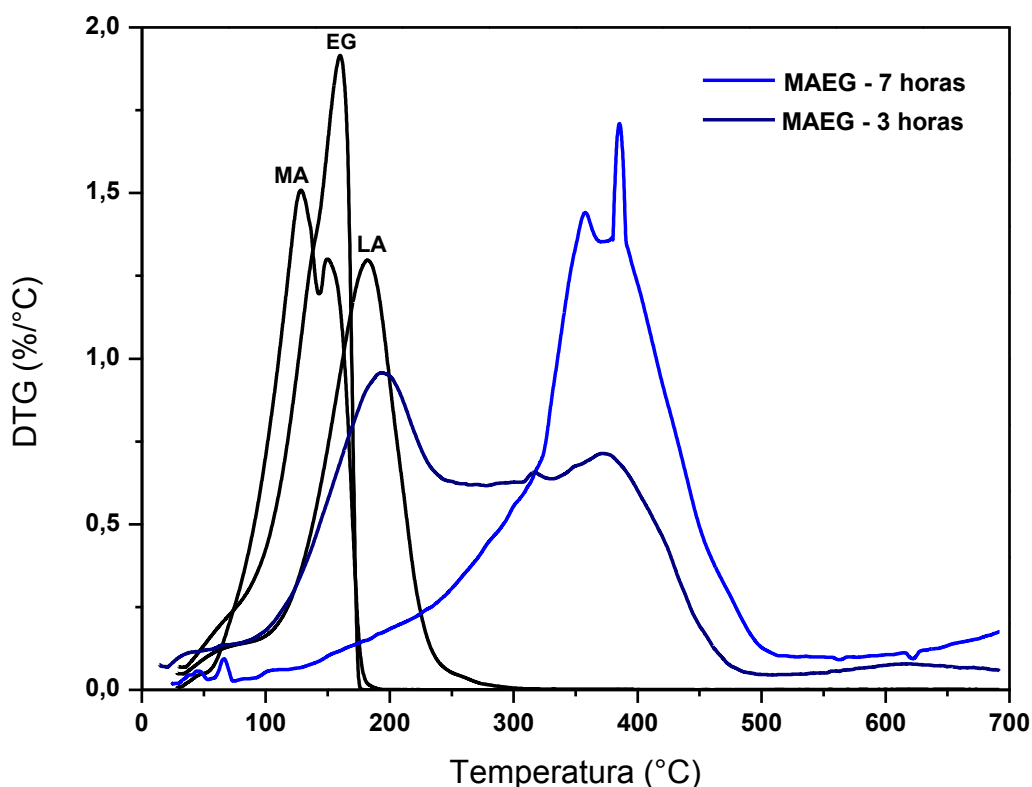


Figura 30. Curvas da derivada da perda de massa (DTG) para os monômeros MA, EG e LA e para os oligoésteres MAEG sintetizados nos diferentes tempos reacionais.

Além dos resultados obtidos por SEC e TGA, as análises de FTIR mostraram uma banda larga e característica de grupamentos hidroxila na faixa de 3700-3300 sugerindo a presença de água e/ou monômeros não reagidos no meio reacional (Figura 31). Esta absorção foi mais acentuada para o oligoéster reagido por 3 horas.

Estes resultados revelaram que o tempo reacional de sete horas foi o mais efetivo resultando em oligômeros com massa molar adequada, boa estabilidade térmica e baixa  $T_g$ , propriedades que são requeridas para a aplicação como plastificantes. Analisando os resultados obtidos, foi adotado o tempo reacional de 7 horas para a obtenção de todos os demais oligoésteres sintetizados, buscando preparar plastificantes com melhores propriedades.

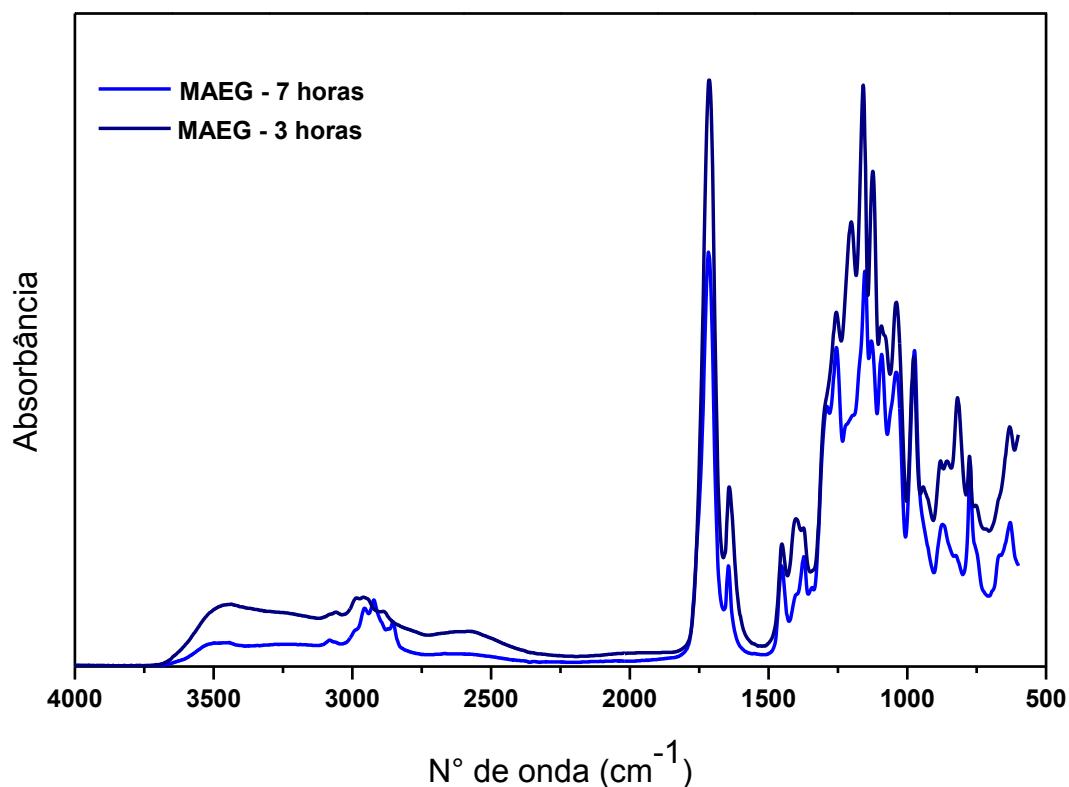


Figura 31. Espectros de FTIR dos oligoésteres MAEG sintetizados nos diferentes tempos reacionais.

Além do tempo reacional, outros parâmetros tais como, o uso ou não de atmosfera inerte e a adição ou não de catalisadores, bem como a redução da pressão do sistema em uma segunda etapa da reação também foram testados. Os primeiros testes revelaram que o monômero ITA não comporta ser reagido sem ser sob atmosfera inerte. As sínteses contendo o monômero ITA conduzidas sem atmosfera inerte resultaram em produtos visivelmente degradados e de coloração escura. Para as demais formulações os produtos obtidos foram similares com ou sem atmosfera inerte. A partir desta constatação, todas as reações foram conduzidas sob fluxo brando de  $N_2$ .

Algumas sínteses foram realizadas sem a adição de catalisador, porém, para obter propriedades semelhantes aos experimentos realizados utilizando catalisador foi necessário aumentar o tempo reacional para 24 horas, o qual foi considerado longo e dispendioso, optando-se assim pelo uso de catalisador nas sínteses. O catalisador  $SnCl_2$  foi escolhido por ser de baixo custo e efetivo na produção de poliésteres [93]. Uma quantidade de 0,1 mol% com base no componente diácido foi adicionada em todas as formulações.

Em algumas sínteses verificou-se o efeito de promover uma redução na pressão do sistema visando aumentar a massa molar dos oligômeros, pela remoção da água produzida. Nestes testes os monômeros foram reagidos por cinco horas e posteriormente a pressão do sistema foi reduzida e a reação foi mantida por mais duas horas. Os resultados não foram satisfatórios uma vez que não resultaram em oligoésteres com massas molares maiores. Ao contrário do esperado, em alguns experimentos os produtos apresentaram massas molares menores do que os oligoésteres preparados em apenas uma etapa. Uma possível explicação para estes resultados pode estar relacionada com a alta intensidade do vácuo aplicado, que acaba por remover cadeias pequenas do meio reacional. Sendo assim, as massas molares entre 1000 e 2000 g. mol<sup>-1</sup> obtidas pela reação em uma única etapa foram consideradas adequadas para a posterior aplicação destes oligômeros como plastificantes do PLA.

Alguns procedimentos de purificação foram testados ao longo da pesquisa visando a remoção do catalisador e/ou de monômeros não reagidos. Um dos procedimentos de purificação consistiu na solubilização do oligômero em clorofórmio seguido de lavagens com HCl (0,1 M 2x) e com H<sub>2</sub>O (2x), e finalizando através da precipitação em heptano gelado. Também foram realizados outros métodos de purificação a partir da precipitação dos oligômeros utilizando diferentes solventes. Como exemplo, na Figura 32 são apresentados os resultados de SEC de um oligômero não purificado (ITBD bruto) e após a precipitação com etanol e éter etílico (ITBD purificado). O oligômero após a purificação apresentou maior M<sub>n</sub> e menor polidispersão possivelmente por terem sido removidos monômeros não reagidos e/ou cadeias menores presentes no oligoéster bruto.

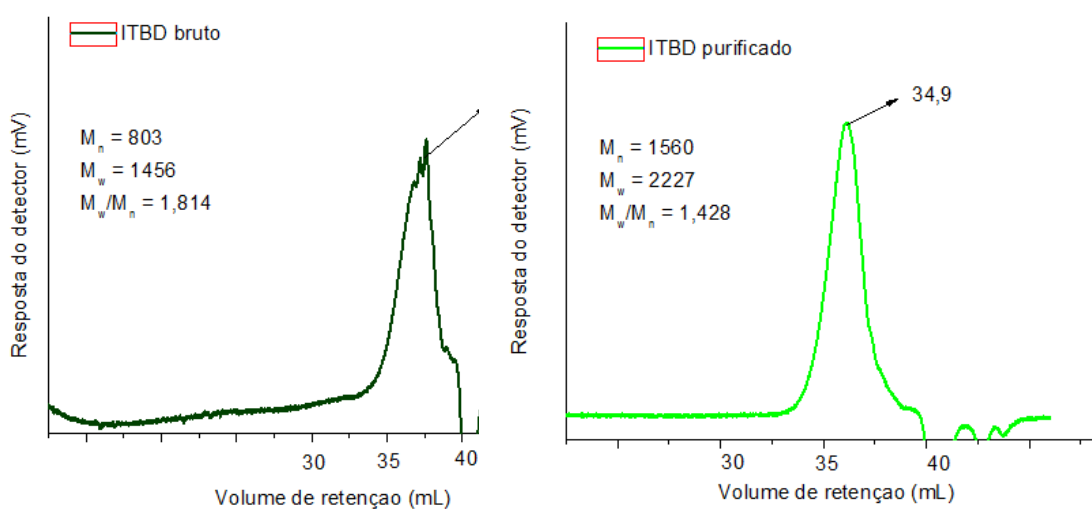


Figura 32. Curvas de SEC do oligoéster ITBD bruto e após purificação.

Considerando que todos os monômeros utilizados na síntese dos oligoésteres apresentam boa solubilidade em H<sub>2</sub>O e buscando um método de purificação simples e eficaz foi testada a purificação dos produtos a partir somente da lavagem com H<sub>2</sub>O. Após as primeiras lavagens a H<sub>2</sub>O apresentou pH ácido e o procedimento foi repetido até a obtenção de pH neutro. Após a remoção da H<sub>2</sub>O os produtos foram secos à temperatura ambiente em estufa a vácuo. A Figura 33 apresenta as curvas de TGA para o oligoéster ITBD bruto e após ser purificado pelos dois métodos empregados (precipitação e lavagem com H<sub>2</sub>O).

A comparação das curvas de decomposição térmica do ITBD bruto e do ITBD purificado mostra que tanto a simples lavagem com água quanto o processo de precipitação do polímero aumentaram sua estabilidade térmica, mostrando um aumento na temperatura de início da decomposição e na temperatura de máxima taxa de decomposição (e não T<sub>g</sub> como está no meu arquivo). Visando à simplificação dos procedimentos e um menor consumo de solventes, optou-se por prosseguir o trabalho purificando os produtos apenas por meio da lavagem com água.

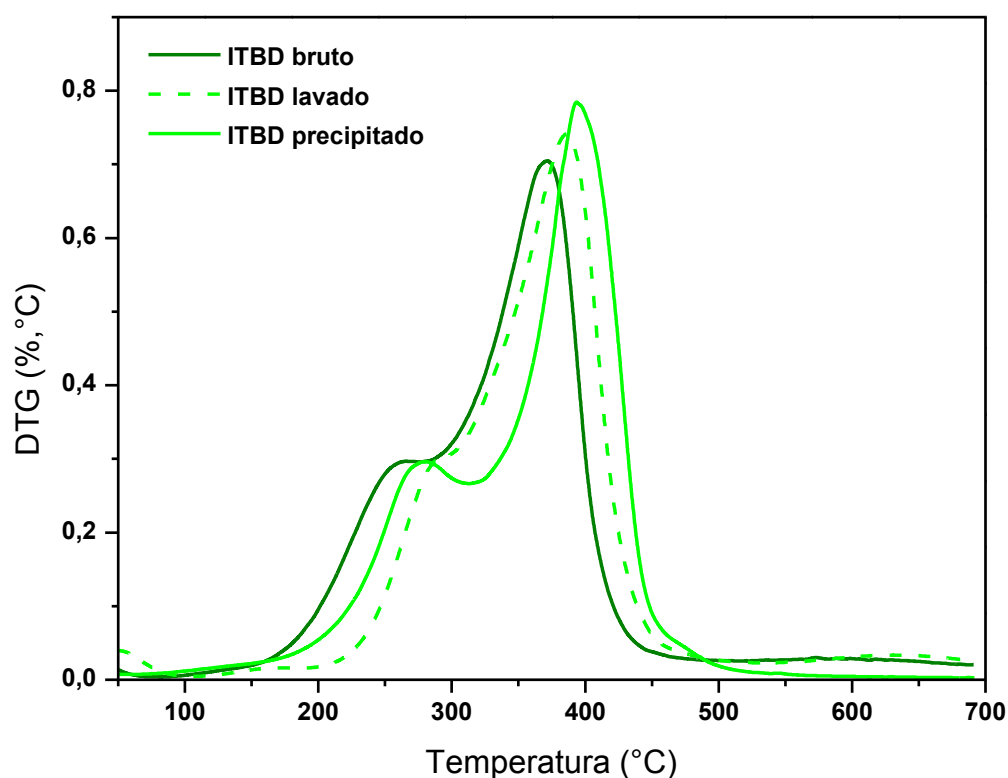


Figura 33. Curvas da derivada da perda de massa (DTG) para o ITBD bruto e após precipitação e lavagem.

Todos os testes de purificação realizados foram eficientes, mas a partir da análise dos resultados, optou-se por efetuar apenas a lavagem com água como método de purificação dos oligoésteres. Desta maneira o procedimento experimental foi facilitado e o uso de solventes orgânicos foi eliminado, contribuindo para um processo mais ambientalmente correto. Considerando a temperatura de processamento do PLA (170 °C) ambos os processos de purificação realizados resultaram em oligômeros com estabilidade térmica satisfatória, os quais apresentaram pouca perda de massa nesta temperatura. Em alguns experimentos, os monômeros BD e EG foram destilados antes da síntese, sendo que este procedimento prévio de purificação também não resultou em diferenças significativas que justificassem adotar o processo. Sendo assim, cabe ressaltar que não foi realizada nenhuma purificação prévia dos monômeros e que os oligoésteres obtidos foram submetidos apenas a lavagens com H<sub>2</sub>O com posterior secagem sob vácuo à temperatura ambiente.

Os diferentes testes realizados para encontrar o melhor processo de síntese dos oligoésteres levaram a adoção da seguinte metodologia: polimerização em massa, uso de atmosfera inerte, adição conjunta dos monômeros, adição de SnCl<sub>2</sub> como catalisador, reação por 7 horas e purificação dos produtos por lavagem com H<sub>2</sub>O. Os oligoésteres que serão apresentados abaixo foram todos obtidos nas condições citadas acima.

Após estabelecidas as condições reacionais uma série de oligoésteres com diferentes composições foram preparados e caracterizados. Uma comparação entre os oligoésteres preparados com os diferentes componentes diois, EG e BD, mostrou que o monômero BD produziu os oligoésteres com melhores propriedades, ou seja, com massas molares mais elevadas e mais estáveis termicamente. A Figura 34 mostra as curvas de SEC para os oligoésteres MAEG e MABD. Neste caso o MAEG apresentou um  $M_n$  de 1370 g. mol<sup>-1</sup> e o MABD um  $M_n$  de 1970 g. mol<sup>-1</sup>. Para as composições com MA ambos os componentes dióis produziram oligômeros com boas propriedades. Porém, quando o EG foi reagido com o ITA a síntese não resultou em oligoésteres, onde oligômeros com  $M_n$  de no máximo 600 g mol<sup>-1</sup> foram obtidos, correspondendo a estruturas com poucas unidades monoméricas, quase não se encaixando na classe de oligômeros.



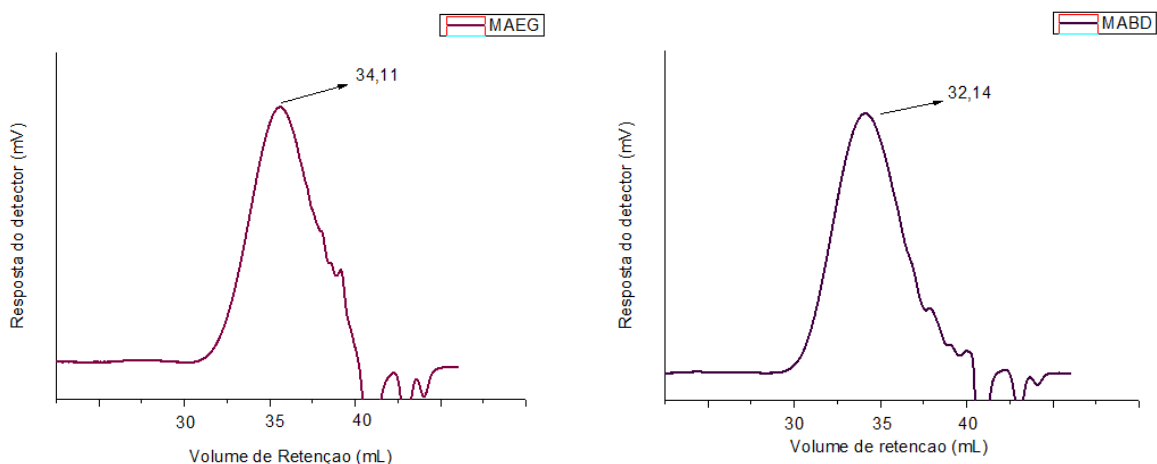


Figura 34. Curvas de SEC dos oligoésteres preparados com MA, EG e BD.

Diversos testes e repetições foram realizados com a formulação contendo ITA, EG e LA e não foram obtidos resultados satisfatórios. Para este sistema concluiu-se que a reação não se processa de maneira efetiva como resultado da menor reatividade dos grupamentos ácido do monômero ITA e da baixa flexibilidade do monômero EG. Estes resultados não foram investigados mais profundamente por outras técnicas. Os cromatogramas obtidos por SEC para o ITEG e ITBD são ilustrados na Figura 35, os quais mostram a grande diferença na massa molar dos dois oligoésteres. O  $M_n$  do ITEG foi de  $370 \text{ g. mol}^{-1}$  e do ITBD foi  $1900 \text{ g. mol}^{-1}$ .

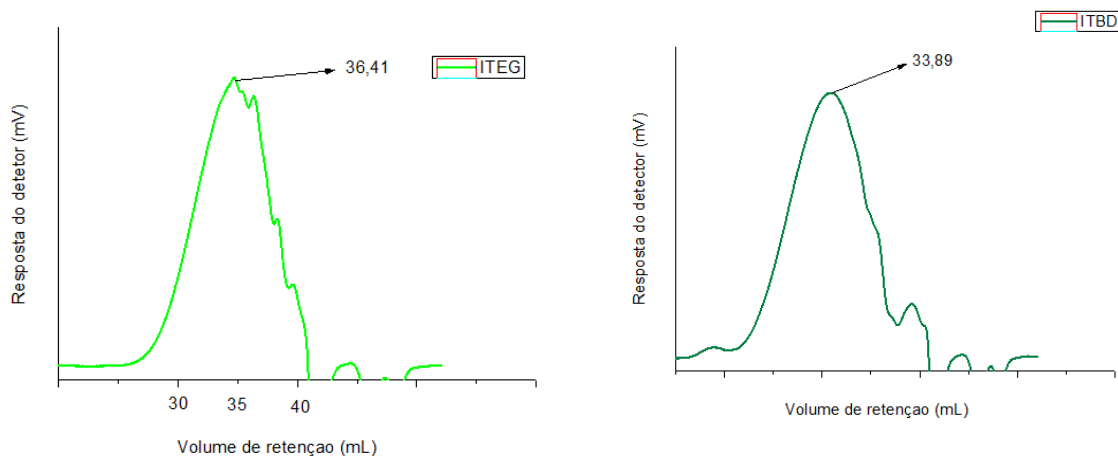


Figura 35. Curvas de SEC dos oligoésteres preparados com ITA, EG e BD.

Além disso, as análises de DSC para os oligoésteres preparados com o monômero EG e com ambos os diácidos (MA e ITA) mostram a presença de duas  $T_{gs}$  bem definidas (Figura 36), indicando a presença de domínios com composições distintas nestes sistemas.

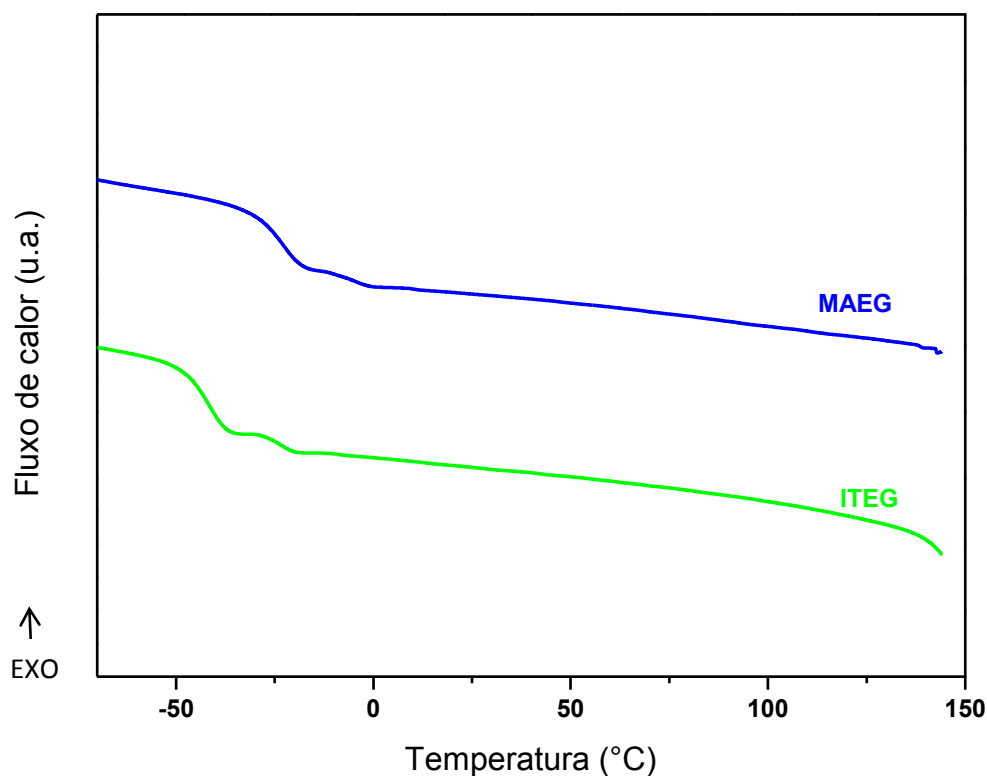


Figura 36. Curvas de DSC (segundo ciclo de aquecimento) dos oligoésteres preparados com MA, ITA e EG.

Quando os oligoésteres foram posteriormente processados junto ao PLA em câmara de mistura uma drástica redução na massa molar do polímero foi observada na amostra contendo ITEG, resultando em um material frágil e quebradiço. Courgneau e colaboradores mostraram que o PLA sofre extensiva quebra de cadeias quando processado com PEG (MM = 300 g/mol), sendo que a adição de 20 % deste plastificante reduz a massa molar de 90500 g/mol para 27500 g/mol, como resultado de possíveis reações de transesterificação entre PEG e PLA [55]. Estes resultados indicam que os oligoésteres de massa molar muito baixa, onde há um maior número de terminações de cadeia presentes, não atuaram de maneira favorável como plastificantes ao PLA, pois favoreceram a quebra das cadeias do PLA durante o processamento, resultando em materiais com massa molar extremamente baixa. Como as propriedades dos oligoésteres contendo EG na formulação não se mostraram adequadas, optou-se por não discutir suas propriedades neste trabalho. Sendo assim, os oligoésteres que foram sintetizados e posteriormente adicionados ao PLA são apresentados na Tabela 8. Estes oligoésteres apresentaram massas molares entre 1000 e 2000 g. mol<sup>-1</sup> as quais foram consideradas adequadas para atuarem como plastificantes.

Tabela 8. Composição e resultados de SEC para os oligoésteres.

	Composição na alimentação					SEC ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )		
	(mol %)					$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
	ITA	MA	SA	BD	LA			
<b>MABD</b>	0,0	30,0	0,0	40,0	30,0	1970	4750	2,41
<b>ITBD</b>	30,0	0,0	0,0	40,0	30,0	1900	3640	1,92
<b>SABD</b>	0,0	0,0	30,0	40,0	30,0	950	1880	1,98
<b>ITSABD</b>	15,0	0,0	15,0	40,0	30,0	1180	1800	1,52

A partir das análises de FTIR (Figura 37) foi possível verificar os grupos funcionais presentes nos oligoésteres.

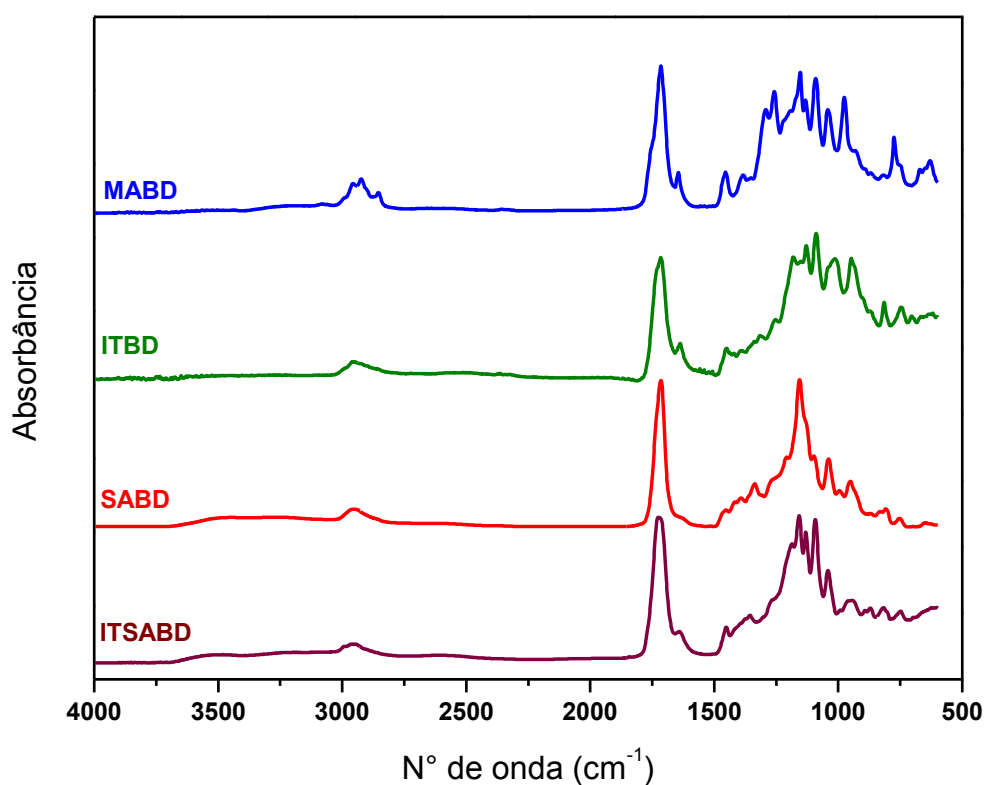


Figura 37. Espectros de FTIR dos oligoésteres.

Os picos característicos para o estiramento das ligações C-H estão presentes na região de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . A forte absorção em  $1720\text{ cm}^{-1}$  indica o estiramento do grupo carbonila de ésteres. A absorção referente ao estiramento da ligação dupla C=C, presentes no ITA e no MA pode ser

visualizada em  $1640\text{ cm}^{-1}$ , mostrando que esta ligação permaneceu inalterada durante a reação. Principalmente para o monômero ITA, é indispensável a adição de inibidores radiculares para evitar a formação de ligações cruzadas a elevadas temperaturas. Mais evidenciado nos oligoésteres SABD e ITSABD, a presença de uma banda larga e característica de grupamentos hidroxila na faixa de  $3700\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  sugere a presença de água ou monômeros não reagidos no meio reacional. Para os oligoésteres de maior massa molar, MABD e ITBD, esta absorção foi menos intensa.

Os termogramas dos oligoésteres obtidos por DSC (Figura 38) não apresentaram picos endotérmicos de fusão bem definidos, mostrando o caráter predominante amorfo dos materiais sintetizados.

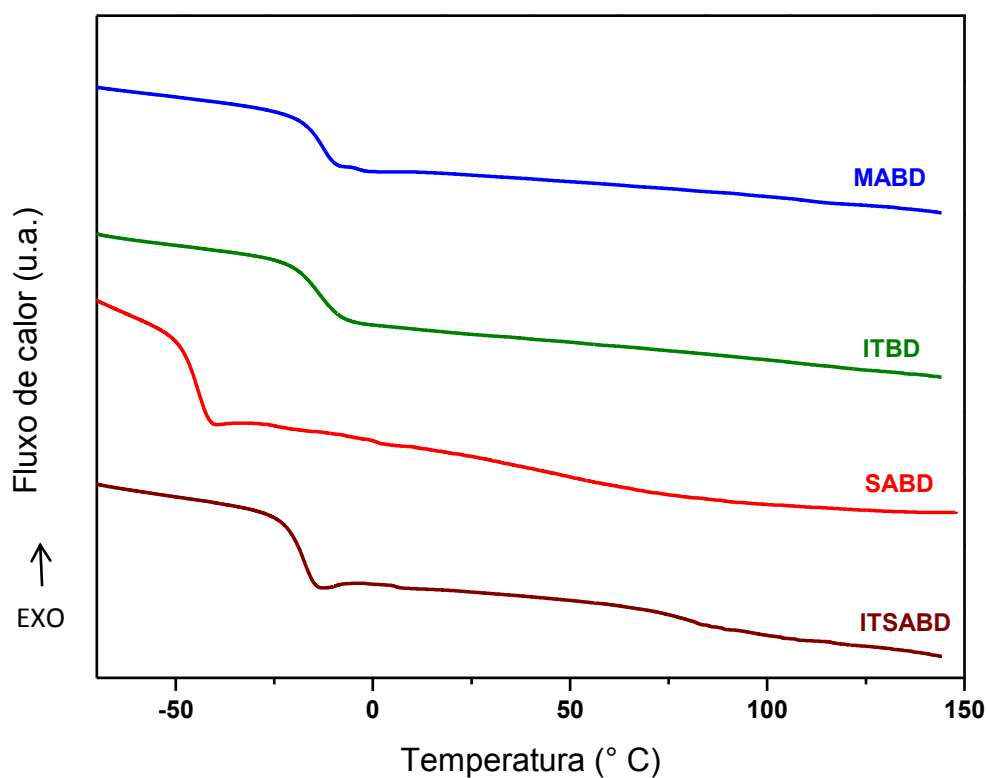


Figura 38. Curvas de DSC dos oligoésteres (segundo ciclo de aquecimento).

Estes resultados são esperados, uma vez que copoliésteres sintetizados por policondensação apresentam uma distribuição aleatória dos monômeros, dificultando assim, o desenvolvimento da cristalinidade. Por outro lado, todos os oligoésteres apresentaram eventos que correspondem à transição vítrea. Os oligoésteres similares preparados com butanodiol (MABD e ITBD) apresentaram  $T_g$  muito próxima entre si, em  $-12\text{ °C}$  e  $-13\text{ °C}$  respectivamente.

A introdução de parte do SA no oligoéster ITSABD diminuiu a  $T_g$  para  $-17^\circ\text{C}$ . Para o SABD, preparado totalmente com o diácido saturado, a  $T_g$  mais baixa entre a série dos oligoésteres foi obtida, de  $-44^\circ\text{C}$ . Para esta formulação a presença do BD e do SA resultaram em um oligoéster com maior movimentação das cadeias, devido aos segmentos metilênicos destes monômeros.

A técnica de TGA foi utilizada para estudar a estabilidade térmica dos produtos. As curvas da derivada da perda de massa (DTG) dos monômeros puros e dos oligoésteres são apresentadas na Figura 39.

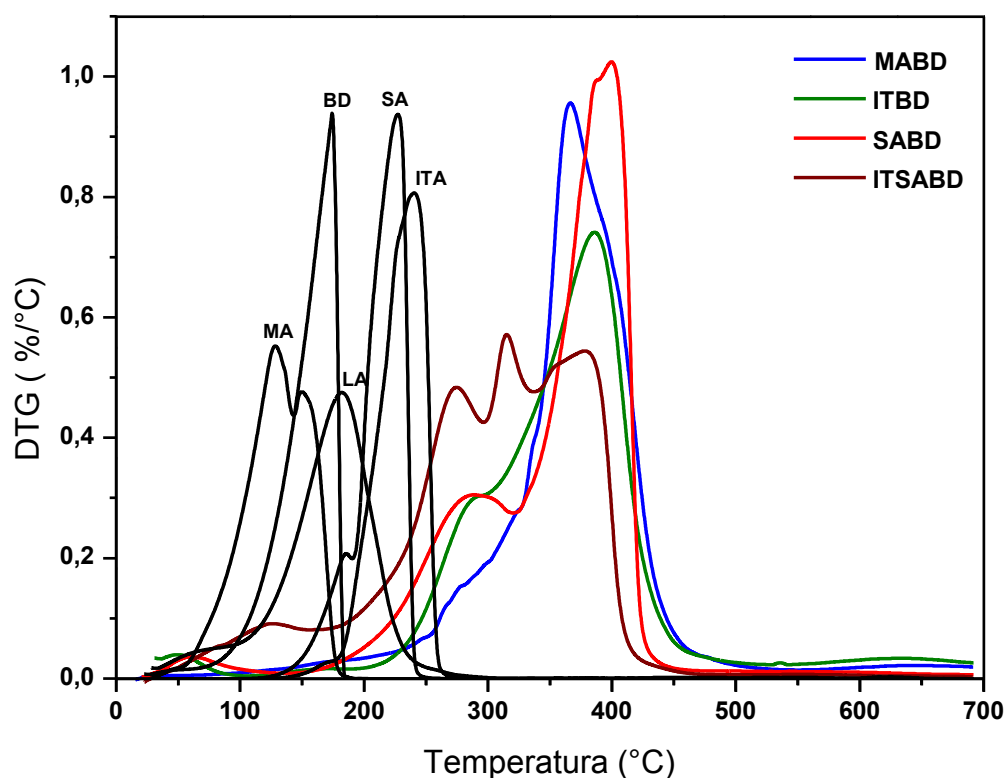


Figura 39. Curvas da derivada da perda de massa (DTG) dos monômeros e dos oligoésteres.

É possível verificar que todos oligoésteres apresentaram perfil de decomposição térmica em etapas, como consequência da heterogeneidade de suas composições e presença de ligações químicas com diferentes estabilidades. Os oligoésteres MABD, ITBD e SABD apresentaram perfis similares de decomposição, onde foram observados dois estágios de degradação. O pico menos estável é atribuído à decomposição térmica de moléculas menores e de monômeros residuais presentes nos oligoésteres, os quais degradam em temperaturas menores. Para o oligoéster MABD a perda de massa neste primeiro estágio foi bem pequena quando comparado aos outros dois oligoésteres, indicando que a alta reatividade do monômero MA produziu

oligoésteres de maior massa molar e maior estabilidade térmica. A degradação inicia nas temperaturas de 290 °C, 275 °C e 244 °C para MABD, ITBD e SABD, respectivamente. Estes dados estão listados na Tabela 9, correspondendo à temperatura na qual 10% de massa é perdida ( $T_{d10\%}$ ). Dentre esses oligoésteres, o SABD, de menor massa molar, foi o que apresentou a menor estabilidade. O segundo estágio de decomposição, em temperaturas mais elevadas, foi relacionado à decomposição das cadeias principais de maior massa molar. Para esta etapa de degradação não ocorreram diferenças significativas nas temperaturas características, como mostra a temperatura onde a taxa de degradação é máxima ( $T_{dmáx}$ ) para estes oligoésteres. Na temperatura de 170 °C esses oligoésteres perderam cerca de 3% de massa, o que indica serem adequados para posterior processamento no estado fundido. O oligoéster ITSABD foi o menos estável, apresentando aproximadamente 8% de perda de massa na temperatura de 170 °C. Este mesmo oligoéster apresentou 43% de perda de massa a 300 °C, indicando a presença de muitas moléculas pequenas (monômeros ou dímeros). O maior número de monômeros nesta composição dificultou a síntese e materiais mais heterogêneos de menor massa molar foram obtidos. A Tabela 9 compila os dados referente as propriedades térmicas dos oligoésteres obtidos por DSC e TGA.

Tabela 9. Resultados de DSC e TGA para os oligoésteres.

	DSC (°C)	TGA (°C)	
	$T_g$	$T_{d10\%}$	$T_{dmáx}$
<b>MABD</b>	-12	290	376
<b>ITBD</b>	-13	275	373
<b>SABD</b>	-44	244	370
<b>ITSABD</b>	-17	190	315

### 5.2.2 Caracterização das misturas

O PLA foi processado com 10% dos oligoésteres com o intuito de verificar o efeito da adição destes materiais nas suas propriedades térmicas e mecânicas. Um importante aspecto deste tipo de sistemas é que o processamento do PLA na presença de aditivos geralmente resulta em degradação, com decréscimo da massa molecular do polímero, comprometendo o desempenho mecânico do material [56]. Com base na literatura, este efeito é resultado da alta sensibilidade da matriz de PLA à presença de água, ao cisalhamento e à temperatura [94]. Além disso, a degradação do PLA durante o processamento ocorre também por reações de

transesterificação entre o PLA e plastificantes contendo grupos funcionais éster. A Tabela 10 mostra o efeito da adição de 10% dos oligoésteres na massa molar do PLA após o processamento, determinado por SEC.

Tabela 10. Massa molecular do PLA puro e plastificado com os oligoésteres.

	$M_n$ (g mol <sup>-1</sup> )	$M_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	$M_w/M_n$
<b>PLA</b>	54200	129000	2,38
<b>PLA processado</b>	59600	122000	2,04
<b>PLA – 10% MABD</b>	47800	94800	1,98
<b>PLA - 10% ITBD</b>	41900	83100	1,98
<b>PLA – 10% SABD</b>	37400	81000	2,17
<b>PLA – 10% ITSABD</b>	38100	79200	2,08

Observou-se que as condições de processamento empregadas afetaram ligeiramente a massa molar do PLA puro. Como as cadeias grandes são estatisticamente mais suscetíveis a quebra, o PLA processado apresentou maior  $M_n$  e menores  $M_w$  e polidispersão após o processamento. A adição dos oligoésteres causou uma redução na massa molar do PLA e este efeito parece estar correlacionado com a massa molar dos oligoésteres puros. A maior redução da massa molecular foi observada com a adição do oligoéster SABD, que foi o oligômero de menor massa molecular dentre a série dos oligoésteres sintetizados. Nesse caso, o  $M_n$  diminuiu de 54200 g mol<sup>-1</sup> para 37400 g mol<sup>-1</sup>. Esses resultados são coerentes uma vez que quanto menores forem as moléculas do oligômero, maior é a fração de grupos funcionais livres capazes de reagir por meio de reações de transesterificação. Assim, os oligoésteres de massa molar mais elevada foram os que causaram menor queda na massa molar do PLA.

O efeito da adição dos oligoésteres nas propriedades térmicas do PLA foi avaliado pela técnica de DSC. Os termogramas de aquecimento (segundo ciclo) do PLA e das misturas PLA/10% de oligoésteres são mostrados na Figura 40.

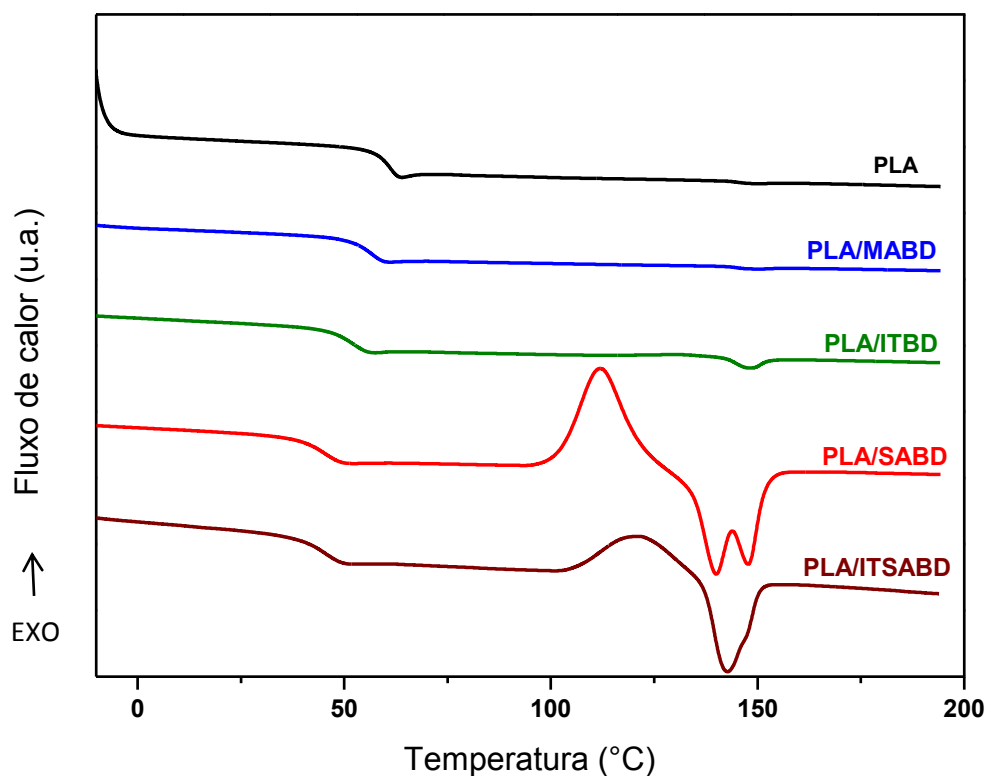


Figura 40. Curvas de DSC do PLA e das misturas PLA/oligoéster (segundo ciclo de aquecimento).

A  $T_g$  do PLA foi deslocada para temperaturas menores na presença de todos os oligoésteres, indicativo do processo de plastificação, conforme se pode observar nos termogramas acima e nos dados da Tabela 11.

Tabela 11. Dados de DSC e TGA do PLA e das misturas PLA/Oligoéster.

	$T_g^*$	$T_{cc}$	$\Delta H_{cc}$	$T_m$	$\Delta H_m$	$\Delta H_m - \Delta H_{cc}$	$T_{d10\%}$	$T_{dmax}$
	(°C)	(°C)	(J.g <sup>-1</sup> )	(°C)	(J.g <sup>-1</sup> )	(°C)	(°C)	(°C)
<b>PLA processado</b>	62	127	1,4	147	1,5	0,1	347	383
<b>PLA – 10% MABD</b>	57	128	1,3	148	3,3	2,0	337	381
<b>PLA - 10% ITBD</b>	52	124	4,9	148	6,7	1,8	327	379
<b>PLA – 10% SABD</b>	45	115	29,1	142	29,6	0,5	319	381
<b>PLA – 10% ITSABD</b>	45	116	19,5	141	24,4	4,9	323	381

\*segundo ciclo de aquecimento.



Os menores valores de  $T_g$  foram obtidos para os oligoésteres contendo SA e BD (amostras SABD e ITSABD), apesar dos diferentes valores de  $T_g$  dos plastificantes puros (-44 e -17°C, respectivamente). Esse comportamento reflete a maior flexibilidade das cadeias de poliéster contendo sequências de carbonos metilênicos presentes nos monômeros SA e BD, que aumentam seu efeito plastificante. Contudo, estes sistemas também apresentaram significativa redução da massa molar durante o processamento, o que também ocasiona uma diminuição da  $T_g$ . Quando o BD foi polimerizado com os monômeros contendo ligações duplas (anidrido maleico e ácido itacônico), a diminuição na  $T_g$  não foi tão acentuada. Esse comportamento pode ser atribuído a dois fatores: a maior rigidez das cadeias nas regiões das ligações duplas ou alguma reação envolvendo essas ligações duplas e a matriz de PLA.

No primeiro ciclo de aquecimento (Figura 41), além da  $T_g$ , todas as amostras apresentaram um pico exotérmico do processo de cristalização a frio e um pico endotérmico de fusão.

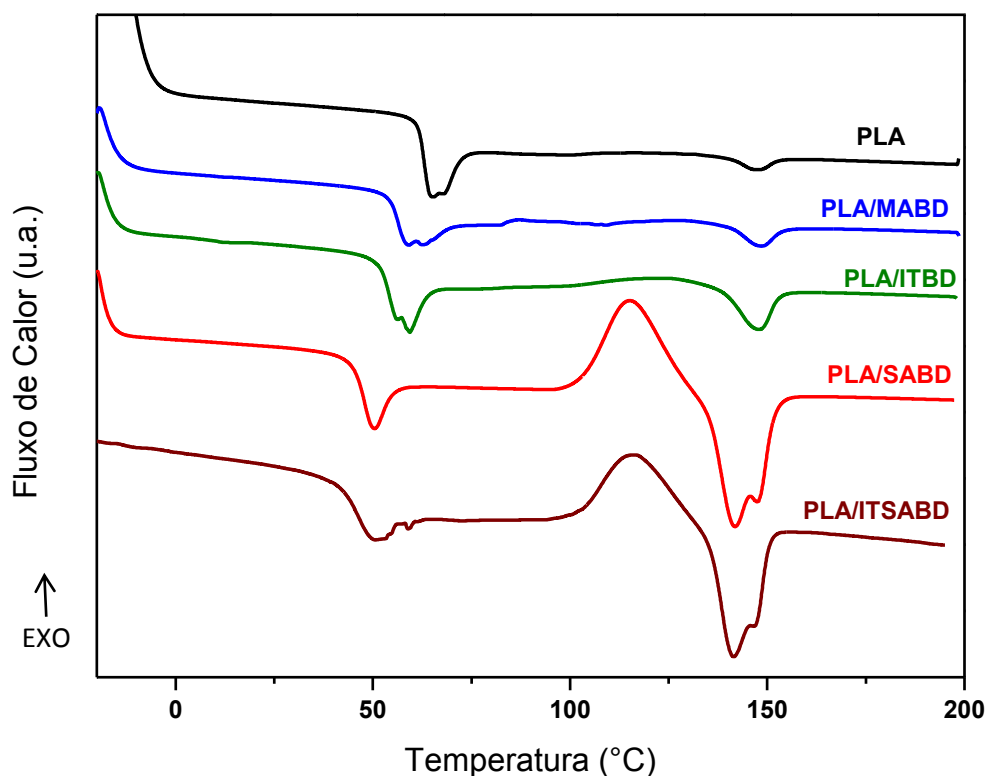


Figura 41. Curvas de DSC do PLA e das misturas PLA/oligoéster (primeiro ciclo de aquecimento).

No geral, a presença dos plastificantes na matriz de PLA promove uma maior cristalização durante o aquecimento ao mesmo tempo em que desloca a  $T_{cc}$  para temperaturas menores. Este comportamento é resultado da maior mobilidade das cadeias poliméricas na presença dos plastificantes, favorecendo o processo de cristalização. Com base nos resultados apresentados na Tabela 11, para todos os oligoésteres o processo de cristalização a frio foi favorecido, porém, somente as amostras plastificadas com SABD e ITSABD deslocaram significativamente a  $T_{cc}$  para temperaturas mais baixas. Contudo, este favorecimento na cristalinidade somente ocorre durante o aquecimento. As curvas de DSC das misturas contendo SABD e ITSABD apresentaram os picos exotérmicos correspondentes ao processo de cristalização a frio e picos endotérmicos de fusão mais acentuados. Estas amostras foram as que apresentaram maior quebra de cadeia durante o processamento e as menores temperaturas de transição vítrea, indicando que o aumento da mobilidade das cadeias e a presença de cadeias mais curtas efetivamente favoreceram a cristalinidade durante o aquecimento. Além disso, as amostras preparadas com SABD e ITSABD apresentaram duplo pico de fusão, os quais são relacionados com o fenômeno de cristalização a frio [67]. A natureza amorfa do PLA prevalece nas misturas como pode ser observado pelos valores similares das entalpias de cristalização a frio ( $\Delta H_{cc}$ ) e entalpias de fusão ( $\Delta H_m$ ).

Considerando a menor estabilidade térmica dos oligoésteres quando comparados ao PLA puro, esperava-se um decréscimo na estabilidade térmica da matriz com a adição dos plastificantes. Na tabela 11 são listados os valores de  $T_{d10\%}$  e  $T_{dmáx}$ , que correspondem, respectivamente, à temperatura de perda de 10% de massa e à temperatura na qual a taxa de degradação é máxima. O decréscimo na estabilidade térmica do PLA foi confirmado através da diminuição de  $T_{d10\%}$ . Contudo, estas temperaturas foram bem superiores àquelas encontradas para os oligoésteres puros. Por outro lado, a  $T_{dmax}$  do PLA foi pouco influenciada pela presença dos oligoésteres.

A Figura 42 apresenta as curvas de perda de massa para o PLA processado e as misturas PLA/oligoésteres. Nenhuma formulação apresentou perda significativa de massa abaixo de 300 °C, podendo-se concluir que a adição de 10% destes oligoésteres não causou grande impacto na estabilidade térmica da matriz de PLA. Para ambos os sistemas, as curvas de TGA demonstraram que há apenas uma perda de massa entre 290 °C e 400 °C durante a degradação térmica, o que indicou que o processo consistiu de uma única etapa.

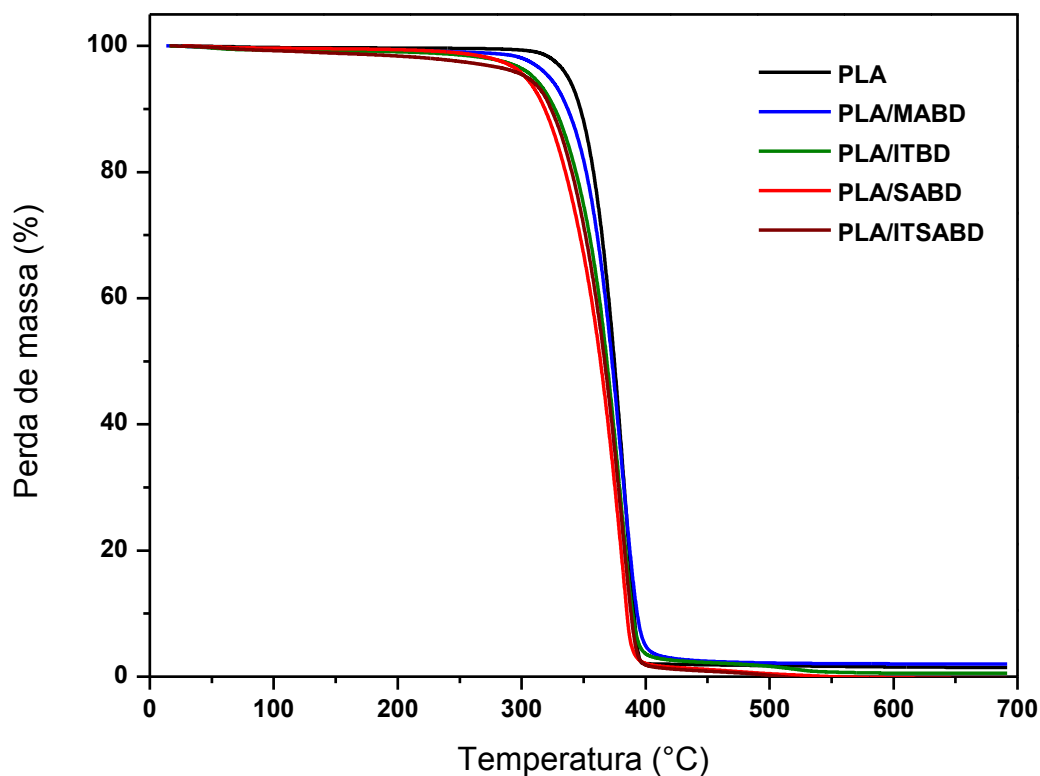


Figura 42. Curvas de TGA do PLA e das misturas PLA/oligoéster.

Para obter informações sobre o comportamento mecânico, relaxações moleculares bem como sobre as interações presentes nas misturas PLA/oligoésteres foram realizadas análises de DMA de filmes dessas amostras. A Tabela 12 apresenta os valores de  $E'$  para diferentes temperaturas, bem como as temperaturas do pico máximo das curvas de  $\tan \delta$ , que correspondem à  $T_g$ . Na região vítrea, em torno de  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , observou-se que todas as misturas apresentaram menor módulo de armazenamento que o PLA puro. Nesta região, a presença dos oligoésteres modifica o empacotamento e as interações das cadeias poliméricas resultando em menores valores de  $E'$ . O decréscimo no módulo é um indicativo de que estes filmes estão mais flexíveis devido ao processo de plastificação. Com o aumento da temperatura,  $E'$  decresce na região da transição vítrea. Seguindo a mesma tendência dos resultados de DSC, as análises de DMA mostraram que a presença dos oligoésteres aumentou a mobilidade das cadeias do PLA, pois os valores de  $T_g$  diminuíram. Na maior parte das amostras os valores de  $T_g$  determinados pelas curvas  $\tan \delta$  foram muito semelhantes aos determinados por DSC.

Tabela 12. Módulo de armazenamento ( $E'$ ) e  $T_g$  determinada pela curva  $\text{Tan } \delta$  do PLA e das misturas PLA/oligoésteres.

	Módulo de Armazenamento (MPa)		$T_g$ (°C)
	-30 °C	25 °C	
PLA	3871	3414	59
PLA – 10% MABD	1113	950	58
PLA - 10% ITBD	1790	1438	53
PLA – 10% SABD	1121	894	47
PLA – 10% ITSABD	3086	2063	46

A Figura 43 apresenta a evolução do módulo de perda ( $E''$ ) para o PLA e para as misturas contendo os diferentes oligoésteres.

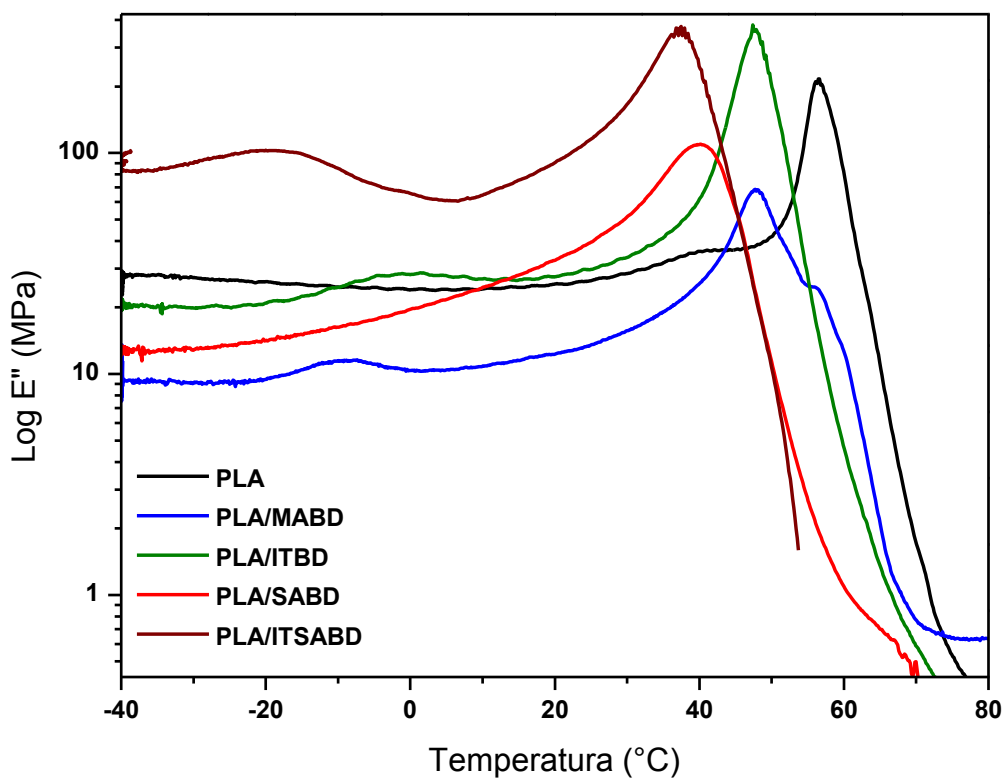


Figura 43. Evolução do  $E''$  em função da temperatura para o PLA e as misturas PLA/oligoésteres.

As curvas das misturas contendo os oligoésteres MABD, ITBD e ITSABD apresentaram um pequeno pico adicional em temperaturas consistentes com as  $T_g$ s dos oligoésteres puros. Esta observação indica a presença de uma fase rica no oligoéster, caracterizando miscibilidade parcial nesses sistemas. Porém, a mistura contendo ITSABD, mesmo apresentado problemas relacionados à separação de fases, possui uma baixa  $T_g$ .

O equipamento de DMA foi também utilizado para a realização de testes de tração das amostras. Utilizando o dispositivo para filmes e no modo “controlled-force” as amostras foram submetidas a uma rampa de força ( $2 \text{ N min}^{-1}$ ) e a tensão máxima suportada e a deformação foram obtidas (Figura 44).

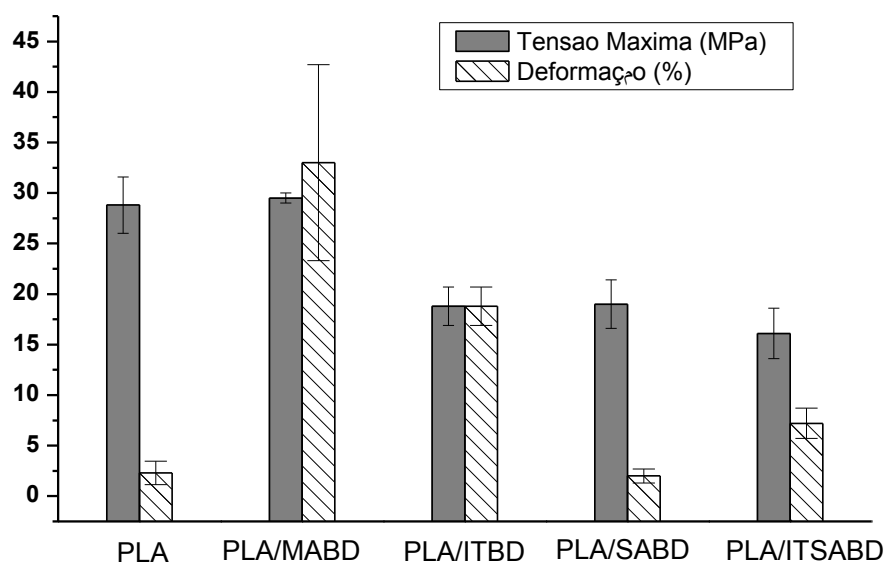


Figura 44. Tensão máxima e deformação do PLA e das misturas PLA/oligoésteres.

A tensão máxima do PLA diminuiu com a adição dos oligoésteres contendo ITA, sendo que a amostra contendo MABD não alterou a resistência do PLA, resultando em valores bem próximos ao PLA puro (29 MPa). Para os demais oligoésteres a tensão máxima ( $T_{máx}$ ) foi menor em todas as formulações. Apesar de ter apresentado a menor  $T_g$ , a formulação contendo SABD também apresentou a menor deformação, em torno de 3%, praticamente igual a deformação do PLA puro. Para esta mesma formulação, a massa molecular da mistura após o processamento foi a menor dentre a série realizada. Estes resultados indicam que a redução na massa molar causou impacto negativo nas propriedades mecânicas destas amostras, resultando em um material frágil. As demais deformações foram todas superiores ao PLA puro. A amostra

contendo 10% de MABD foi a que apresentou maior deformação (33%), seguido da amostra contendo ITBD (18%) e da amostra contendo ITSABD (7%).

A análise dos resultados obtidos na etapa de plastificação do PLA 1 em câmara de mistura serviram como base para dar continuidade ao trabalho, visando obter melhores propriedades dos materiais preparados. A partir da avaliação dos resultados obtidos até então, novas propostas de síntese e do modo de incorporação dos oligoésteres na matriz de PLA foram elaboradas.

### **5.3 PLASTIFICAÇÃO DO PLA2 COM BIO-OLIGOÉSTERES POR EXTRUSÃO**

Visando a utilização de uma forma de processamento do PLA mais semelhante aos processos industriais, foram preparados oligoésteres com os monômeros AZA, ITA, BD e LA em um reator autoclave, os quais foram adicionados ao PLA através de um processo de extrusão. Os oligoésteres foram sintetizados considerando os resultados obtidos na primeira parte do trabalho. Desta maneira, optou-se pela introdução, também, do diácido AZA, com o objetivo de sintetizar oligômeros com  $T_g$  mais baixa. Além disso, foram utilizados diferentes teores de LA visando aumentar a miscibilidade desses materiais com a matriz de PLA.

A combinação do PLA com oligômeros contendo insaturações carbono-carbono e um peróxido, através de processamento por extrusão reativa, teve como objetivo o desenvolvimento de uma nova tecnologia de plastificação do PLA, de modo a produzir materiais mais flexíveis e estáveis. Assim, a estratégia escolhida foi efetuar a enxertia dos oligoésteres reativos na cadeia do PLA. As propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas das misturas foram estudadas com o intuito de verificar o efeito do processamento reativo no desempenho final destes materiais.

#### **5.3.1 Considerações iniciais sobre a síntese dos oligoésteres**

Em uma primeira etapa, buscou-se adaptar as condições reacionais de síntese dos oligoésteres para a utilização de um reator específico para reações de policondensação. As primeiras sínteses realizadas tiveram condições semelhantes as preparadas pelo método 1 e foram utilizados os monômeros ITA, BD e LA. Sendo assim, quantidades equimolares dos monômeros utilizando o catalisador  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sob atmosfera inerte foram reagidas por 7 horas. Porém, os resultados não foram satisfatórios nestas condições, produzindo um material

com massa molar extremamente baixa. Dando sequência ao estudo, inúmeras sínteses para esta composição foram realizadas, onde em nenhum dos casos a síntese foi bem sucedida.

Visando melhor compreender os sistemas a serem estudados procedeu-se a síntese dos seguintes oligoésteres ITBD e AZABD sem a presença do monômero LA (85% de LA com 15% de H<sub>2</sub>O), o qual poderia estar interferindo na reação por conter água em sua composição. Para a formulação ITBD quantidades equimolares dos monômeros foram reagidos na presença do inibidor radicalar Ultrinox. A reação teve uma duração total de 7 h sendo 2 h na temperatura de 150 °C seguido de 5 h na temperatura de 190 °C. A mesma condição de síntese foi empregada para o oligoéster AZABD, porém sem a adição do inibidor radicalar. A Tabela 13 apresenta os dados de SEC, DSC e TGA para estes oligoésteres.

Tabela 13. Dados de SEC, DSC e TGA para os oligoésteres ITBD e AZABD.

	Composição na alimentação (mol %)			SEC (g/mol)			DSC (°C)	TGA (°C)
	AZA	BD	ITA	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>g</sub>	T <sub>d(10%)</sub>
AZABD	50	50	0	3500	7200	2,04	n.d*	381
ITBD	0	50	50	2000	7000	3,44	-25	364

Quando a síntese foi preparada contendo apenas os dois monômeros, diácido e diol, os produtos obtidos apresentaram massas molares mais elevadas e melhores propriedades térmicas quando comparados aos produtos contendo também o monômero LA. A análise dos termogramas para estes dois oligoésteres, apresentaram grandes diferenças no comportamento térmico das duas formulações (Figura 45). O oligoéster ITBD apresentou baixa T<sub>g</sub> e não foi observado pico de fusão para este produto, indicando que o material possui natureza amorfa. Porém, o oligoéster AZABD apresentou alta cristalinidade (temperatura de fusão cerca de 46 °C) e não foi possível detectar a T<sub>g</sub>.

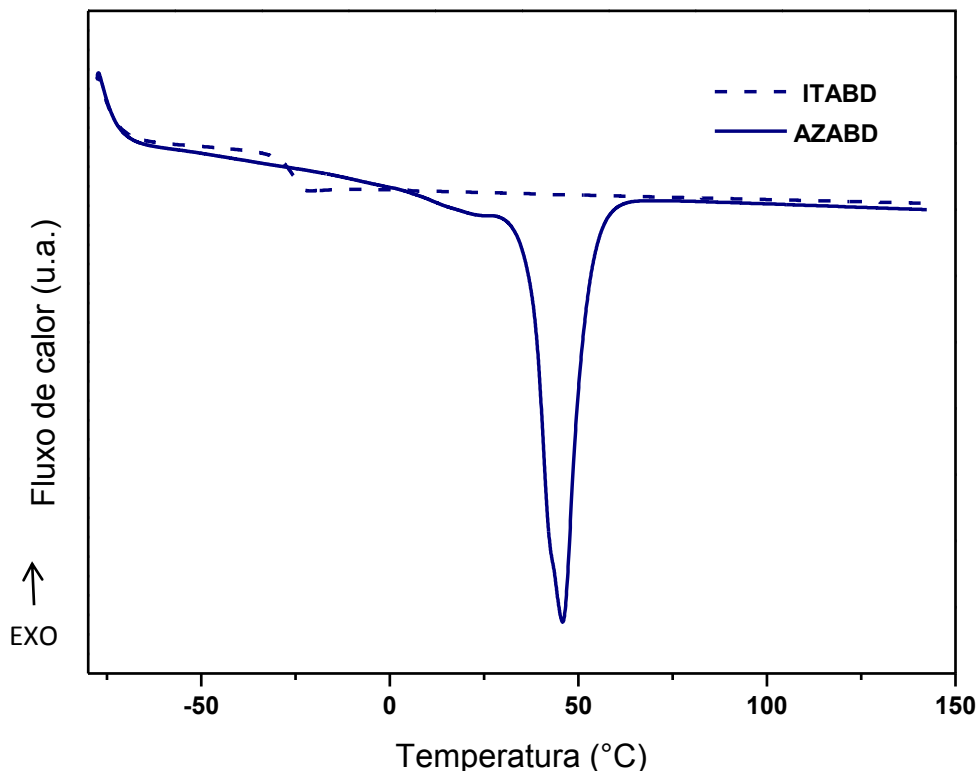


Figura 45. Curvas de DSC do ITBD e AZABD (segundo ciclo de aquecimento).

Para avaliar o efeito destes dois oligoésteres na matriz de PLA, filmes foram preparados pelo método de *Solvent casting* e caracterizados por DSC. Nestes experimentos, foram preparadas soluções de PLA em clorofórmio (5%) e 10% em massa dos oligoésteres foi adicionado sob agitação constante. Os termogramas dos materiais, PLA e PLA /oligoésteres (segundo ciclo de aquecimento) apresentaram uma única  $T_g$ , um pico exotérmico de cristalização a frio e um pico de fusão endotérmico (Figura 46). Adicionalmente, os termogramas de DSC obtidos com taxa de aquecimento de 20 °C/min, não apresentaram cristalização durante o resfriamento. Com 10% em peso de AZABD e ITBD a  $T_g$  das misturas de PLA diminuiu de 60 para 35 e 52 ° C, respectivamente. Os filmes de PLA/oligoésteres preparados forneceram informações importantes sobre o sistema e delinearam a sequência nas estratégias para produzir plastificantes adequados ao PLA. O oligoéster AZABD apresentou o melhor efeito plastificante como resultado da maior redução da  $T_g$  obtida. Contudo, em específico para esta formulação, a elevada cristalinidade do oligoéster AZABD pode vir a contribuir para uma possível separação de fases, comprometendo a estabilidade do produto final.



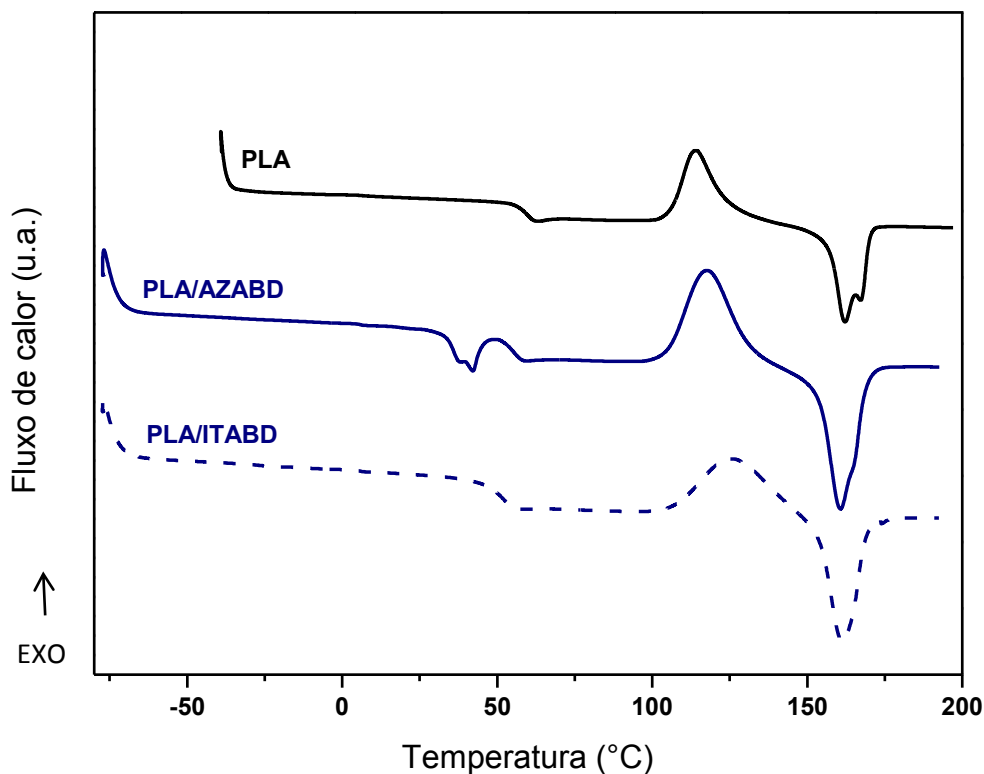


Figura 46. Curvas de DSC do PLA e das misturas PLA/oligoéster (segundo ciclo de aquecimento).

No que se refere ao oligoéster ITBD, a redução na  $T_g$  do PLA foi menor, indicando uma menor eficiência deste oligoéster como o plastificante. Com base nas propriedades dos filmes plastificados observadas, verificou-se a importância da inserção do monômero LA na preparação dos oligoésteres. No caso de inserir LA nas formulações, objetiva-se obter uma maior compatibilidade entre a matriz de PLA e o oligoéster, prevendo um aumento da ação plastificante e ocasionando maior redução na  $T_g$ .

Considerando os resultados obtidos até então, foi efetuada a síntese do oligoéster contendo os monômeros AZA, BD e LA. A síntese foi realizada nas mesmas condições descritas acima. Este oligômero como esperado, apresentou menor massa molar ( $1200 \text{ g mol}^{-1}$ ) que os descritos acima. A  $T_g$  obtida foi baixa como o desejado ( $-56 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e também, a inserção de LA nas formulações resultou em um oligômero de natureza predominantemente amorfa, que

é preferível para posterior aplicação como plastificante ao PLA (Figura 47).

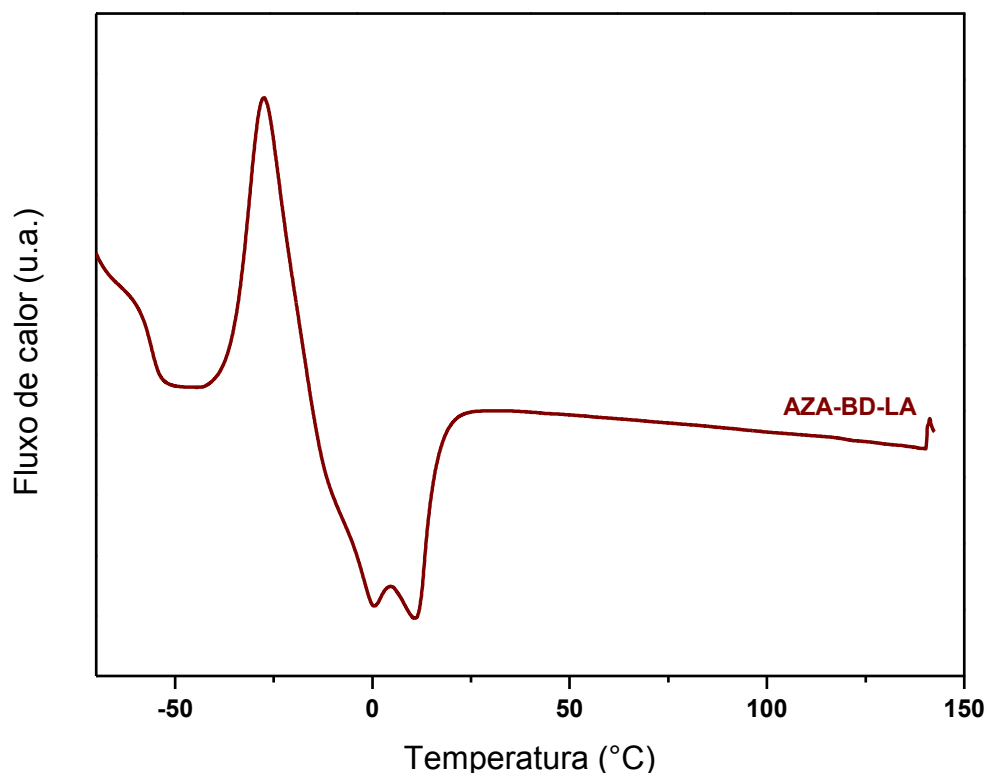


Figura 47. Curvas de DSC do oligoéster AZA-BD-LA (segundo ciclo de aquecimento).

A análise de  $^1\text{H}$  RMN para este oligoéster revelou a presença de terminação hidroxila dos monômeros LA e BD que são compatíveis para reagirem com os grupos carboxila do monômero ITA. Com base nisso, decidiu-se utilizar a técnica de extensão de cadeias que é um método bem conhecido para aumentar a massa molecular de polímeros e com isso, inserir o monômero ITA através de policondensação (Figura 48).

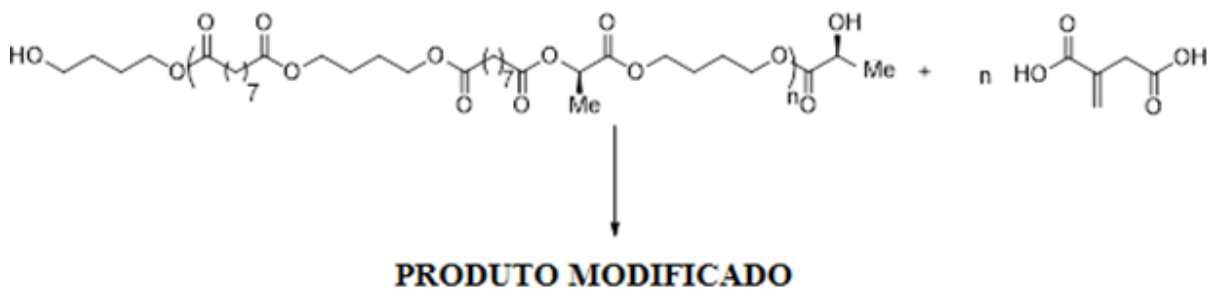


Figura 48. Esquema de modificação do oligoester AZA-BD-LA com ITA.

Nos espectros de  $^1\text{H}$  RMN (Figura 49) dois tipos de terminações de cadeia foram identificados no oligoéster: um pequeno dublete em 1,42 ppm do monômero LA e um pequeno triplete em 3,6 ppm das terminações do BD.

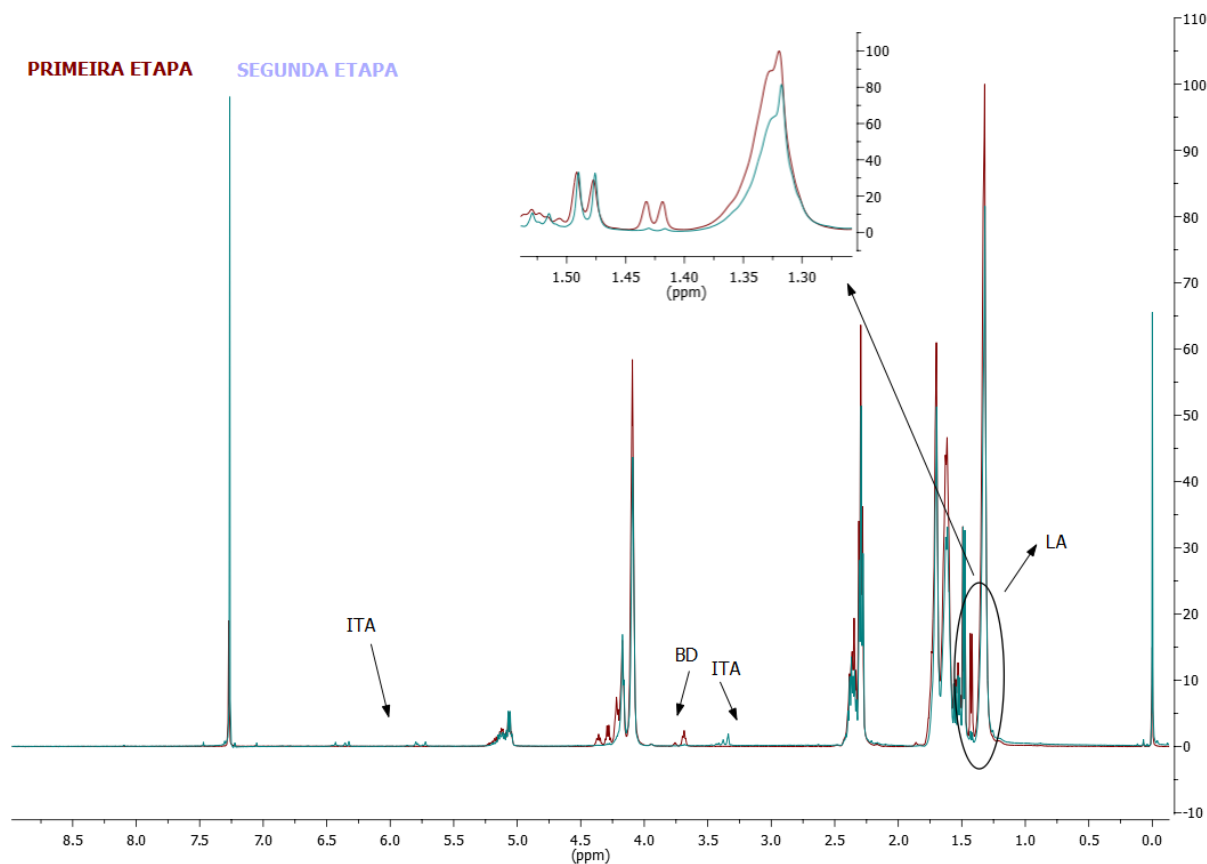


Figura 49. Espectros de  $^1\text{H}$  NMR do AZA-BD-LA e do AZA-BD-LA-ITA para as duas etapas da síntese.

Em uma segunda etapa, o monômero ITA foi adicionado ao oligoéster contendo AZA-BD-LA, uma vez que, para a posterior utilização em um processamento reativo não são necessárias altas quantidades de ITA. Após a adição do ITA, os picos das terminações de cadeia diminuíram e novos picos referentes ao ITA foram observados (3,3, 5,8 e 6,4 ppm), mostrando que os oligoésteres funcionalizados foram produzidos.

A massa molar do oligoéster modificado com ITA dobrou em relação ao oligoéster AZA-BD-LA, a qual passou de 1200 para 2400 g mol. Adicionalmente, este oligoéster apresentou baixa  $T_g$  e boa estabilidade térmica, propriedades adequadas para a aplicação como plastificantes para o PLA. Nas próximas sínteses foram preparados oligoésteres contendo uma menor quantidade do monômero ITA para que possa ser efetuado um posterior processamento reativo com o PLA.

### 5.3.2 Síntese e caracterização dos oligoésteres – Método 2

Foram preparados 3 oligoésteres em autoclave, conforme descrito na parte experimental. Os plastificantes OLIG1 e OLIG2 foram preparados em duas etapas. Na primeira etapa foram copolimerizados AZA, BD e LA e na etapa seguinte foi introduzido o monômero ITA. A diferença na preparação dos plastificantes OLIG1 e OLIG2 foi, basicamente, um maior teor de LA no segundo caso, que exigiu mudança no perfil de temperatura utilizado, de modo a evitar a destilação desse monômero com a água produzida durante a reação. Na preparação do plastificante OLIG3, contendo o maior teor de LA, todos os monômeros foram introduzidos de uma só vez no meio reacional e reagidos com elevação gradual da temperatura.

A estrutura dos oligoésteres foi avaliada através das análises de  $^1\text{H}$  NMR. Os espectros do OLIG 1, OLIG 2 e OLIG 3 são apresentados na Figura 50. Devido à similaridade das composições destes oligoésteres, os espectros foram bem semelhantes. Além dos picos característicos de cada resíduo monomérico, também são visíveis os picos das terminações de cadeia do LA e do BD em 1,42 ppm e 3,6 ppm, respectivamente. Esses picos foram menores no OLIG 1 e no OLIG 2, os quais foram sintetizados em duas etapas.

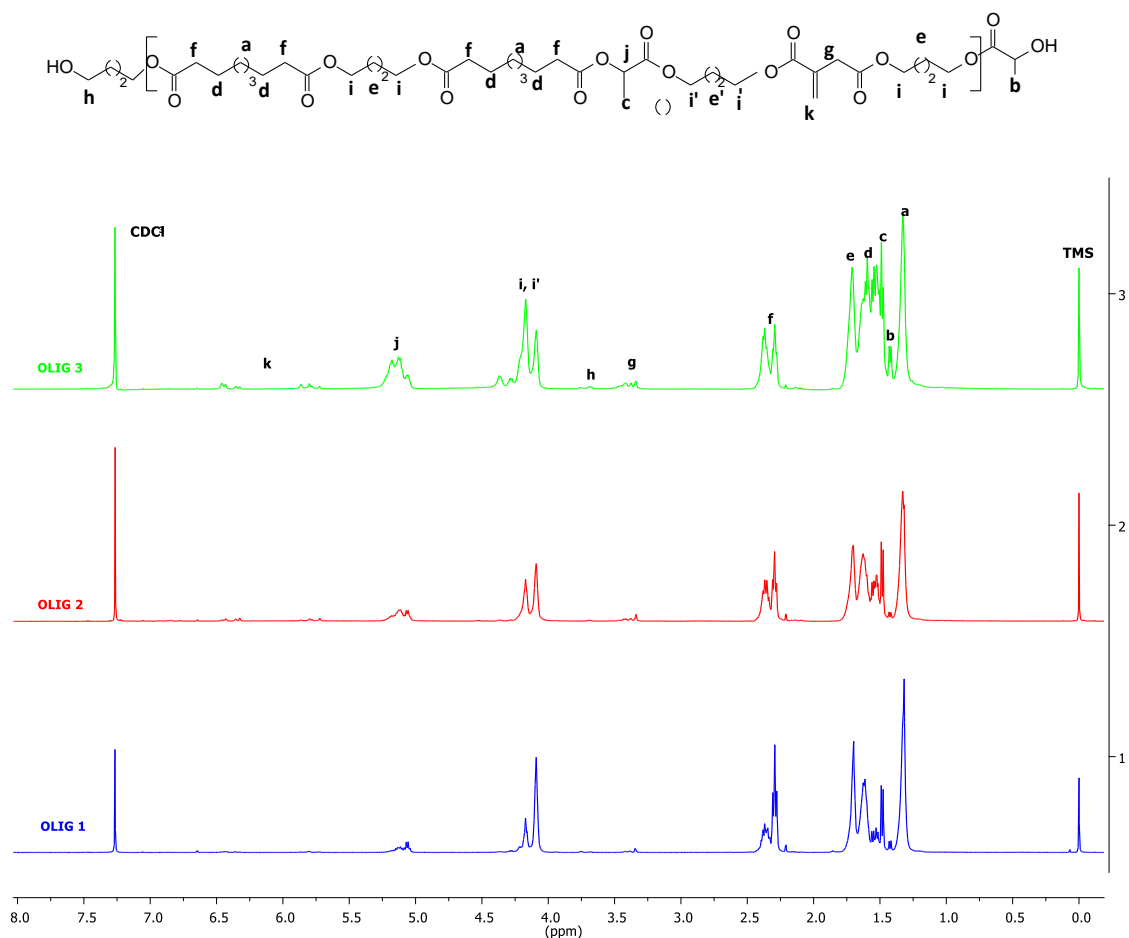


Figura 50. Espectros de  $^1\text{H}$  NMR dos oligoésteres preparados através do Método 2.

A partir dos espectros de  $^1\text{H}$  NMR foram calculadas as composições dos oligoésteres. Os picos e valores característicos usados para o cálculo das composições são apresentados no Anexo 1. A análise mostrou que a composição dos oligômeros reflete a composição do meio reacional, conforme mostrado na Tabela 14.

Tabela 14. Composição, massa molecular e propriedades térmicas dos oligoésteres sintetizados em autoclave.

	Composição do polímero $^1\text{H}$ NMR (mol %)				Massa molecular (g/mol)			DSC (°C)	TGA (°C)	
	ITA	AZA	BD	LA	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$	$T_g$	$T_{d10\%}$	$T_{dmax}$
OLIG 1	4	36	34	26	1600	4200	2,59	-53	324	417
OLIG 2	7	29	27	37	1100	2700	2,46	-41	285	425
OLIG 3	5	17	28	50	1100	2600	2,32	-33	243	424

Entretanto, pode-se observar que os teores de LA nos oligômeros foram um pouco inferiores ao previsto para todas as composições. Esses resultados podem ser devidos à maior reatividade das hidroxilas primárias do BD frente aos grupos hidroxilas secundários do LA. Além disso, uma parte do LA pode ter sido destilada juntamente com a água durante a reação.

Os resultados das análises de massa molecular obtidas por SEC são também mostrados na Tabela 14. Verifica-se que os oligoésteres possuem  $M_n$  entre 1100 e 1600  $\text{g mol}^{-1}$ . Essas massas molares são relativamente baixas, mas estão de acordo com o esperado para polímeros obtidos por condensação em um tempo não muito longo de reação.

Na Tabela 14 também são apresentados os valores de  $T_{d10\%}$  e  $T_{dmax}$  obtidos por TGA. Todos os oligoésteres apresentaram uma elevada estabilidade térmica. Os oligoésteres contendo maiores quantidades do monômero LA foram os menos estáveis e degradaram em uma faixa mais ampla de temperatura. Na temperatura de 190 °C, a qual foi utilizada para processar os oligoésteres com o PLA, todos os produtos apresentaram perda de massa inferior a 4%.

As análises de DSC mostraram que todos os oligômeros apresentaram uma  $T_g$  bastante baixa, como requerido para uso como plastificantes (Tabela 14). Um aumento no teor de AZA efetivamente diminuiu a  $T_g$  dos oligoésteres. A Figura 51 apresenta as curvas de DSC dos oligoésteres sintetizados.

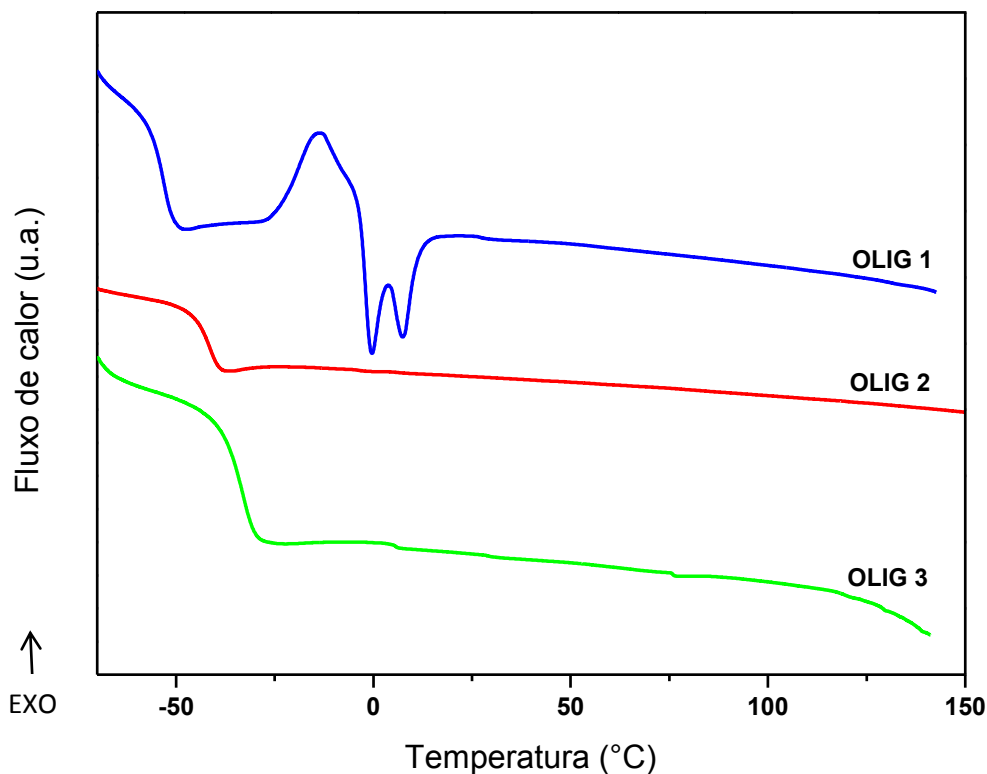


Figura 51. Curvas de DSC (segundo ciclo de aquecimento) dos oligoésteres sintetizados em autoclave.

Os oligoésteres contendo maiores quantidades de LA (OLIG2 e OLIG3) mostraram-se totalmente amorfos enquanto que o OLIG 1 apresentou um pico exotérmico de cristalização a frio (-14 °C), com posterior pico endotérmico de fusão em torno de 3 °C. Para este oligoéster, como observado para outros poliésteres lineares preparados com AZA, a cristalinidade foi favorecida [95]. Porém, os valores das entalpias de cristalização a frio e fusão foram muito próximos, revelando que o resfriamento rápido do primeiro ciclo de análise do DSC produziu somente material amorfo.

Os oligoésteres obtidos são líquidos viscosos amorfos, com baixa  $T_g$  e elevada estabilidade térmica, propriedades estas que são adequadas para o uso como plastificantes para o PLA.

### 5.3.3 Caracterização das misturas

A estabilidade temporal e a resistência mecânica dos polímeros plastificados são características muito importantes para sua utilização como filmes para embalagens. Nesse contexto, deve-se considerar que, quando os plastificantes possuem massas molares

relativamente pequenas, os mesmos tendem a migrar para a superfície dos filmes com o tempo. Recentemente, a utilização de processamentos reativos, os quais possibilitam a enxertia dos plastificantes na cadeia da matriz polimérica, tem sido descrita como uma eficiente maneira de reduzir a migração dos plastificantes, ao mesmo tempo em que confere melhores propriedades mecânicas aos materiais produzidos [69, 70, 96].

No presente trabalho, as misturas foram preparadas contendo concentrações de 10 e 20% em massa dos oligoésteres. Para o processamento reativo, as amostras foram extrudadas na presença de 0,5 g% do iniciador radicalar Luperox (L101). A Figura 52 descreve o possível mecanismo de enxertia dos oligoésteres na matriz de PLA quando processados na presença do iniciador radicalar.

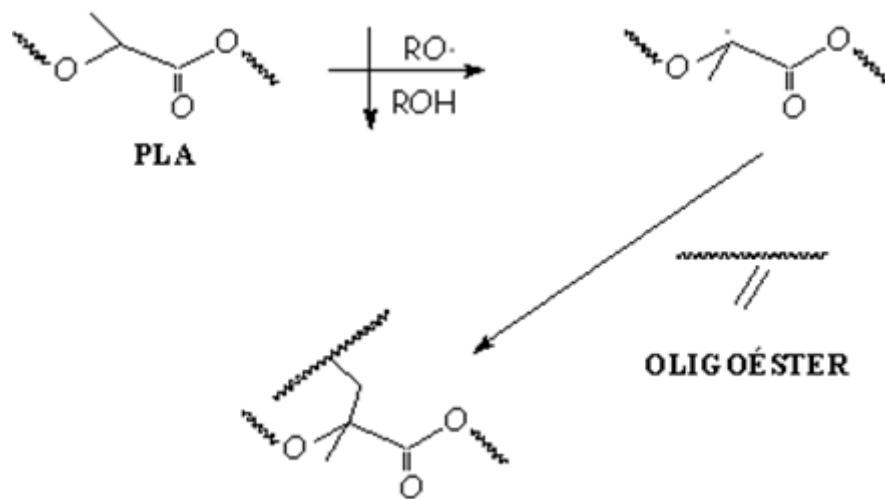


Figura 52. Mecanismo proposto para a enxertia dos oligoésteres na matriz de PLA.

A decomposição térmica do L101 produz radicais ( $RO\cdot$ ), os quais capturam o hidrogênio da cadeia do PLA gerando um sítio reativo. Uma vez formados, estes sítios reativos podem reagir com as ligações duplas do ITA, resultando na enxertia destes oligoésteres na matriz de PLA. Na presença de um peróxido também pode ocorrer a cisão das cadeias, a formação de ramificações e ligações cruzadas [97].

Nesta etapa do trabalho foi utilizada uma matriz de PLA com proporção específica do isômero D (1,4%) que possui elevada massa molar e é adequada para o processamento por extrusão.

A Figura 53 mostra as curvas de força vs. tempo registradas durante a etapa de mistura no “compounder”, onde o processamento reativo é comparado ao processamento convencional. Sabe-se que um aumento no torque durante o processamento é um indicativo de que reações estão ocorrendo [98]. Este aumento nos valores de torque pode ser resultado da formação de

ligações cruzadas, formação de estruturas ramificadas ou reações de enxertia durante o processamento. A presença do L101 não alterou os valores de força para o PLA puro durante a extrusão, como pode ser visualizado pela semelhança das curvas de força com e sem a presença de L101. Isso indica que a presença do peróxido não promove quebra nem entrecruzamento de cadeias em graus apreciáveis na matriz polimérica.

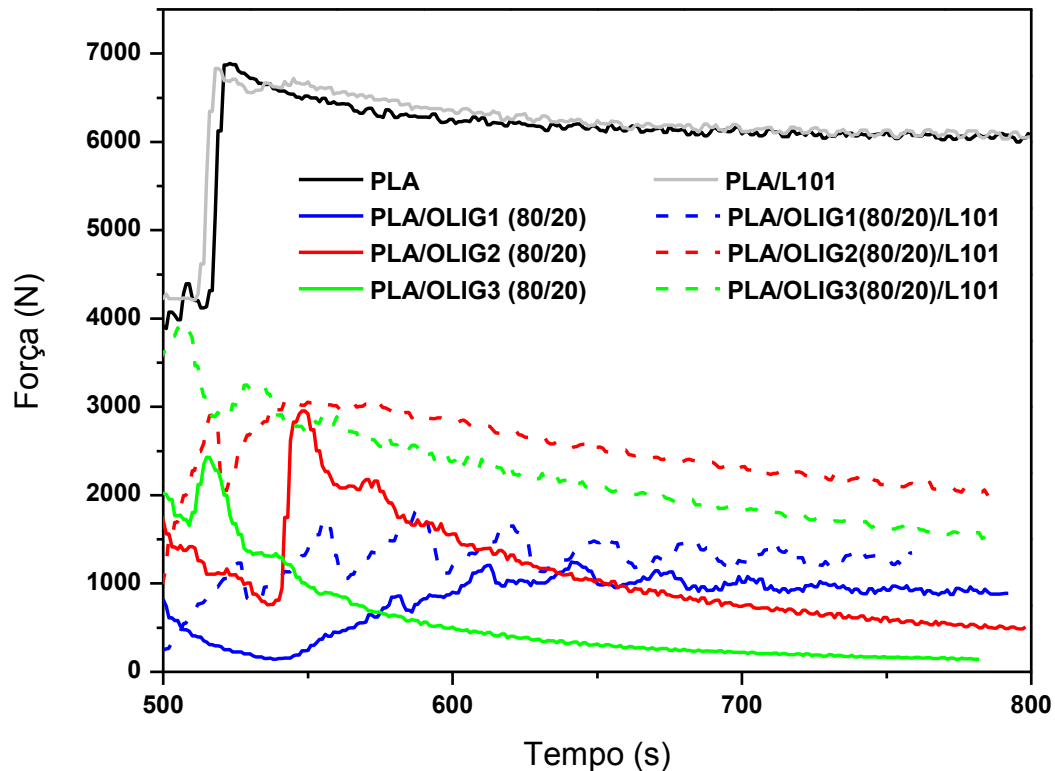


Figura 53. Curvas de força vs. tempo registradas durante o processo de extrusão.

Na presença dos oligoésteres todas as misturas apresentaram forças bem menores que o PLA puro durante todo o tempo de mistura, indicando uma menor viscosidade do fundido e uma melhora na processabilidade. Esta redução na força foi mais acentuada com a maior concentração dos oligoésteres. Contudo, os valores de força durante o processamento reativo, na presença do L101, foram superiores aos dos sistemas sem peróxido. Estes resultados sugerem a ocorrência de reações entre o PLA e os oligoésteres na presença do iniciador radicalar, conforme proposto. O maior aumento na força registrada durante o processamento reativo foi obtido para a formulação contendo o OLIG2, oligoéster este que possui a maior quantidade de ITA em sua composição. Adicionalmente, todas as misturas preparadas (reativas



ou não) foram solúveis em clorofórmio, o que indica que o número de ligações cruzadas formadas durante o processamento reativo deve ter sido baixo.

As curvas de DSC do PLA processado, PLA processado com L101 e misturas contendo 20% dos oligoésteres, obtidas no segundo ciclo de aquecimento, são mostradas na Figura 54.

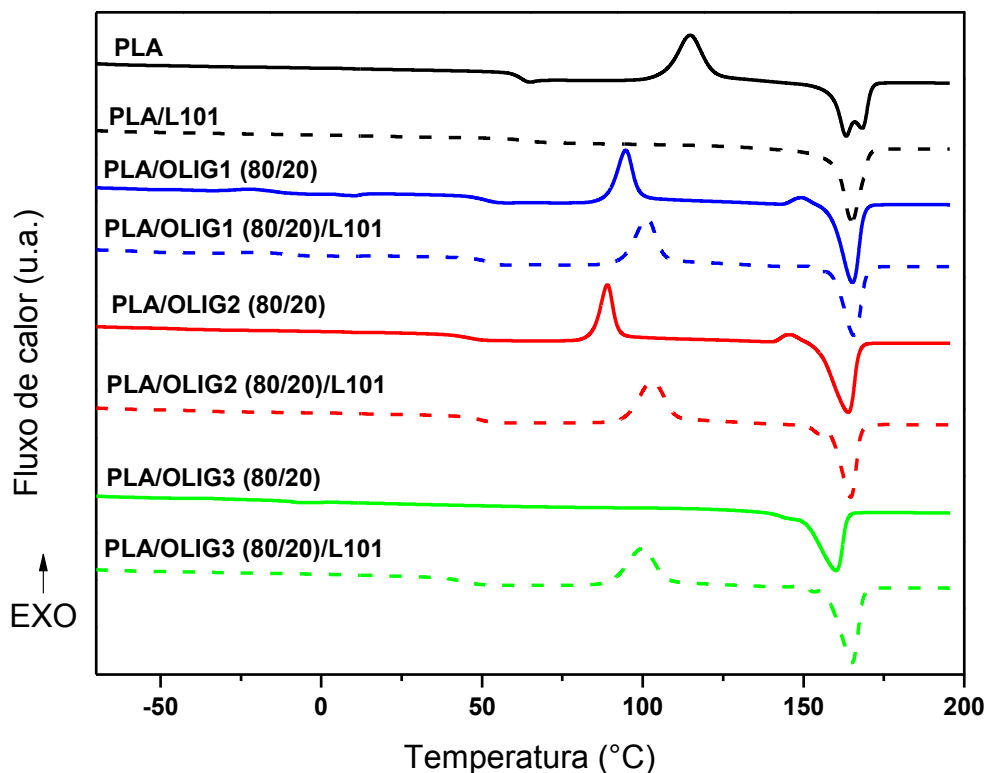


Figura 54. Curvas de DSC (segundo ciclo de aquecimento) do PLA e do PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) e PLA/OLIGS (80/20) /L101.

O PLA puro apresentou uma  $T_g$  bem definida em 63 °C, um pico exotérmico de cristalização a frio em 114 °C e um pico de fusão centrado em 168 °C. Comparando o PLA processado puro com o PLA processado na presença do Luperox L101 observa-se que o iniciador radicalar aumentou substancialmente a cristalinidade do material, pois não foi observada a relaxação referente à fase amorfa ( $T_g$ ), nem o processo de cristalização a frio na amostra de PLA processada com peróxido. Esta melhora na cristalinidade do PLA foi confirmada pela presença de um pico exotérmico de cristalização ( $T = 116$  °C) no termograma de resfriamento desta amostra (não mostrado).

A Tabela 15 apresenta as propriedades térmicas obtidas por DSC e TGA referentes ao PLA processado puro e às misturas.

Tabela 15. Dados de DSC e TGA para o PLA e as misturas PLA/OLIGS.

Amostra	DSC						TGA	
	T <sub>g</sub>	T <sub>cc</sub>	ΔH <sub>cc</sub>	T <sub>m</sub>	ΔH <sub>m</sub>	ΔH <sub>m</sub> -ΔH <sub>cc</sub>	T <sub>d10%</sub>	T <sub>dmax</sub>
	(°C)	(°C)	(J g <sup>-1</sup> )	(°C)	(J g <sup>-1</sup> )		(°C)	(°C)
PLA processado	63	114	29,2	168	34,3	5,1	331	369
PLA/L101	62	-	0	165	39,8	39,8	353	385
PLA/OLIG 1 (90/10)	54	99	29,9	167	35,9	6,0	329	375
PLA/OLIG 1 (90/10) /L101	55	101	29,3	166	34,1	4,8	331	375
PLA/OLIG 1 (80/20)	51	94	31,2	165	39,4	8,2	313	374
PLA/OLIG 1 (80/20) /L101	52	101	36,1	165	36,3	0,2	324	378
PLA/OLIG 2 (90/10)	52	97	26,6	166	38,8	12,2	320	373
PLA/OLIG 2 (90/10) /L101	54	102	28,8	166	35,2	6,4	323	372
PLA/OLIG 2 (80/20)	46	89	27,6	164	42,0	14,4	303	366
PLA/OLIG 2 (80/20) /L101	50	103	38,2	165	38,5	0,3	308	368
PLA/OLIG 3 (90/10)	49	97	31,6	166	42,1	10,5	297	365
PLA/OLIG 3 (90/10) /L101	54	109	35,5	167	39,7	4,2	305	367
PLA/OLIG 3 (80/20) *	37	-	0	163	46,8	46,8	277	314
PLA/OLIG 3 (80/20) /L101	45	100	34,1	165	42,3	8,2	291	324

\*T<sub>g</sub> obtida a partir do primeiro ciclo de aquecimento.

A adição dos oligoésteres à matriz de PLA reduziu a T<sub>g</sub> em todas as composições e este decréscimo foi mais acentuado com a maior quantidade dos oligoésteres, conforme mostrado na Tabela 15. Em termos de eficiência dos oligoésteres na redução da T<sub>g</sub> observou-se o seguinte comportamento: OLIG 3 > OLIG 2 > OLIG 1. Isso mostra que oligoésteres contendo maiores quantidades do monômero LA são os mais eficientes. Os resultados sugerem uma maior

miscibilidade dos oligoésteres preparados com maiores teores de LA na matriz de PLA, ocasionando maior redução na  $T_g$ .

A  $T_{cc}$  foi deslocada para temperaturas menores nas misturas, como resultado da menor  $T_g$  e da maior mobilidade das cadeias poliméricas nesses sistemas. Nas amostras processadas com o Luperox, a  $T_g$  e a  $T_{cc}$  foram levemente deslocadas para temperaturas superiores quando comparadas com as amostras processadas sem o iniciador radicalar. Este resultado indica que a mobilidade das cadeias foi restringida, possivelmente por estes oligoésteres estarem ligados covalentemente à matriz de PLA.

A presença dos oligoésteres teve pouco efeito sobre a  $T_m$  do PLA e produziu um aumento nos valores de entalpia de fusão. Com base na diferença entre a entalpia de cristalização a frio e a entalpia de fusão, observa-se que a fração cristalizável do PLA aumentou nas misturas, principalmente para as formulações contendo os oligoésteres. A amostra preparada com 20% de OLIG 3, sem peróxido, apresentou comportamento um pouco diferenciado. A técnica não permitiu visualizar a  $T_g$ , porque a fração amorfa foi muito pequena. Essa amostra apresentou os menores valores de força durante a extrusão, o que pode ser um indicativo de que ocorreu uma redução na massa molar durante o processamento. A baixa  $T_g$  dessa mistura, conferindo maior mobilidade às cadeias poliméricas, provavelmente favoreceu a cristalinidade. Por outro lado, os resultados mostram que a presença do peróxido durante o processamento ocasionou uma redução na cristalinidade, em todos os casos. Esse comportamento sugere a enxertia dos oligoésteres nas cadeias do PLA, dificultando seu empacotamento e o desenvolvimento das regiões cristalinas.

A influência dos oligoésteres e do processamento reativo na estabilidade térmica do PLA foi avaliado através de análises termogravimétricas. A Tabela 15 revela que todos os materiais foram estáveis na faixa de temperatura de interesse, em torno de 190 °C. Porém, tanto a  $T_{d10\%}$  quanto a  $T_{dmax}$  foram deslocadas para temperaturas inferiores na presença dos oligoésteres. Este deslocamento foi mais significativo para as amostras contendo 20% dos oligoésteres. Por exemplo, a redução mais drástica foi observada para a amostra contendo 20% do OLIG 3, onde a  $T_{d10\%}$  passou de 331 °C para 277 °C. Por outro lado, as curvas de degradação térmica das misturas são semelhantes à curva de degradação do PLA puro, indicando que o mecanismo de degradação não foi alterado na presença dos oligoésteres. O processamento reativo teve efeito positivo na estabilidade térmica dos materiais, aumentando a  $T_{d10\%}$  e a  $T_{dmax}$ . A Figura 55 apresenta as curvas de TGA e DTG do PLA processado, PLA processado com L101 e misturas contendo 20% dos oligoésteres, em ambos os processamentos.

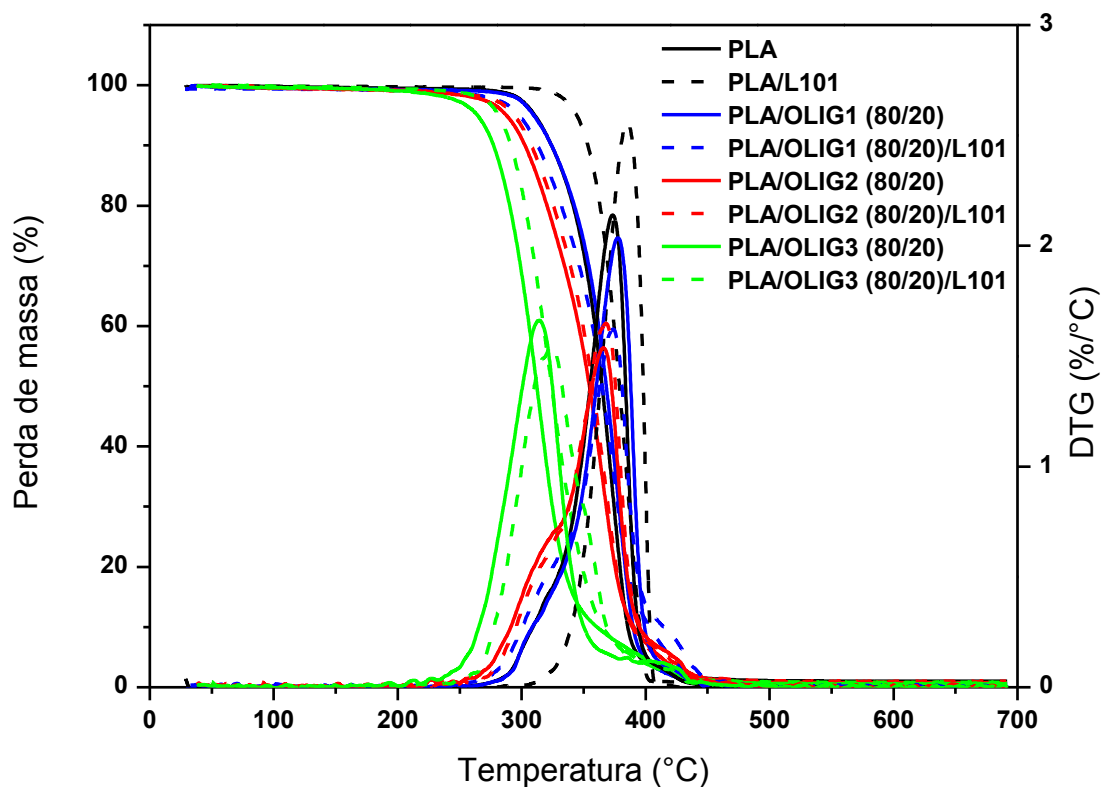


Figura 55. Curvas TGA e DTG do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) e PLA/OLIGS (80/20) /L101.

As análises dinâmico-mecânicas forneceram informações sobre o comportamento mecânico e as relaxações presentes nas misturas PLA/oligoésteres. O módulo de armazenamento ( $E'$ ) é um dos parâmetros mais importantes relacionado à rigidez do material e que permite avaliar a capacidade dos materiais plastificados de suportar determinado esforço [98]. As curvas de  $E'$  em função da temperatura do PLA puro e das misturas contendo 20 % dos oligoésteres são mostradas na Figura 56. O comportamento observado para todas as curvas foi similar ao das análises de DMA realizadas nos experimentos do PLA 1 plastificado. Para todas as amostras o  $E'$  diminui gradativamente com o aumento da temperatura e decai abruptamente na região da transição vítrea. Em temperaturas superiores um novo aumento nos valores de módulo é ocasionado devido ao processo de cristalização à frio da matriz de PLA. O efeito da adição dos oligoésteres no módulo do PLA foi mais acentuado na região da transição vítrea. A diminuição nos valores de módulo durante a transição vítrea claramente iniciou em temperaturas menores para as amostras plastificadas quando comparadas ao PLA puro, como resultado da maior mobilidade das cadeias plastificadas. O processo de cristalização à frio

também foi antecipado nas amostras plastificadas como já observado para sistemas similares [99]. Este comportamento está provavelmente relacionado com a criação de maior volume na presença das cadeias mais flexíveis dos oligoésteres, as quais facilitam a movimentação e cristalização das cadeias de PLA durante o aquecimento. As curvas das amostras contendo o L101 foram semelhantes as curvas das amostras obtidas no processamento convencional.

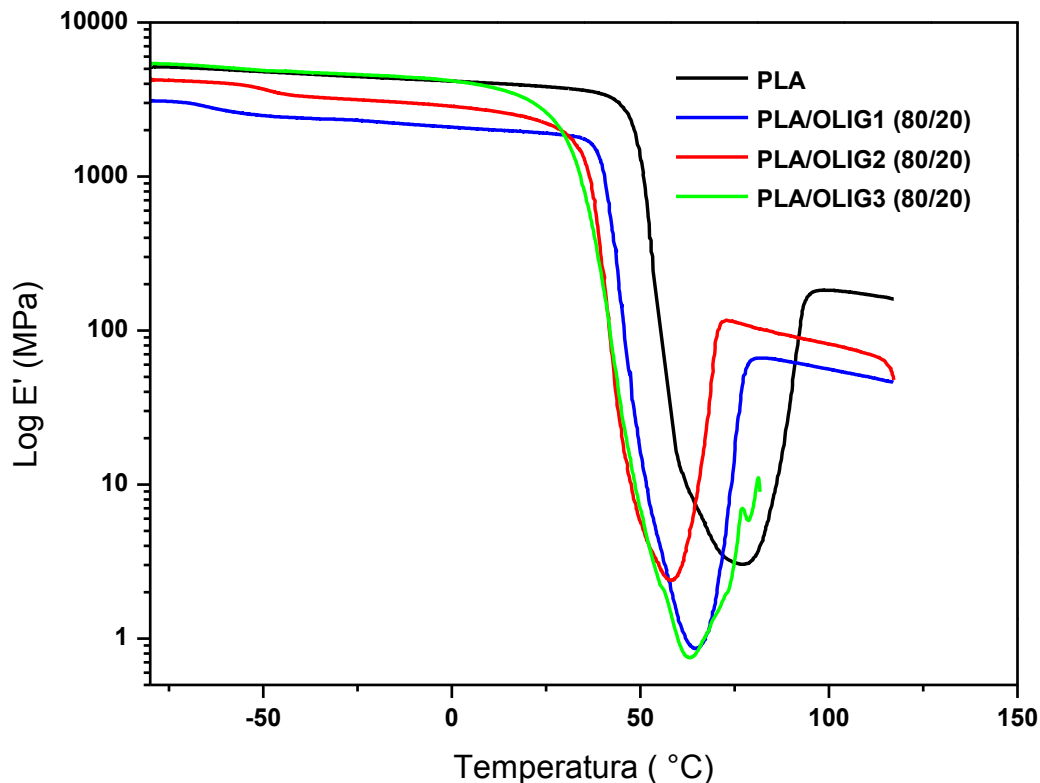


Figura 56. Evolução do E' em função da temperatura do PLA e das misturas PLA/OLIGS (80/20).

A Figura 57 apresenta a evolução do módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura do PLA e das misturas contendo os diferentes oligoésteres. Pode ser visto que o PLA puro e as misturas PLA/oligoésteres possuem um máximo nos valores de  $E''$  na região da transição vítrea. Consistente com os resultados obtidos por DSC, observa-se que a adição de todos os oligoésteres causaram redução na  $T_g$  do PLA. As análises de DMA estão entre os métodos mais comuns para avaliar a compatibilidade de sistemas multifásicos [100]. As curvas de  $E''$ , especialmente das misturas contendo OLIG 1 e OLIG 2 apresentaram um pico adicional em temperaturas bem baixas, indicando uma separação parcial de fases nesses sistemas. Estas transições adicionais são resultado da miscibilidade parcial que OLIG 1 e OLIG 2 possuem

com o PLA, uma vez que suas formulações contêm menor quantidade do monômero LA. Como esperado, a amostra processada com o OLIG 3 apresentou este comportamento menos acentuado, devido ao maior teor de LA que confere maior compatibilidade com a matriz de PLA. Como a adição de OLIG 1 e OLIG 2 causou certa plastificação na matriz de PLA, acredita-se que as cadeias menores de OLIG 1 e OLIG 2 induzem o efeito de plastificação enquanto que as maiores se tornam mais incompatíveis com a matriz de PLA e acabam ocasionando separação de fases.

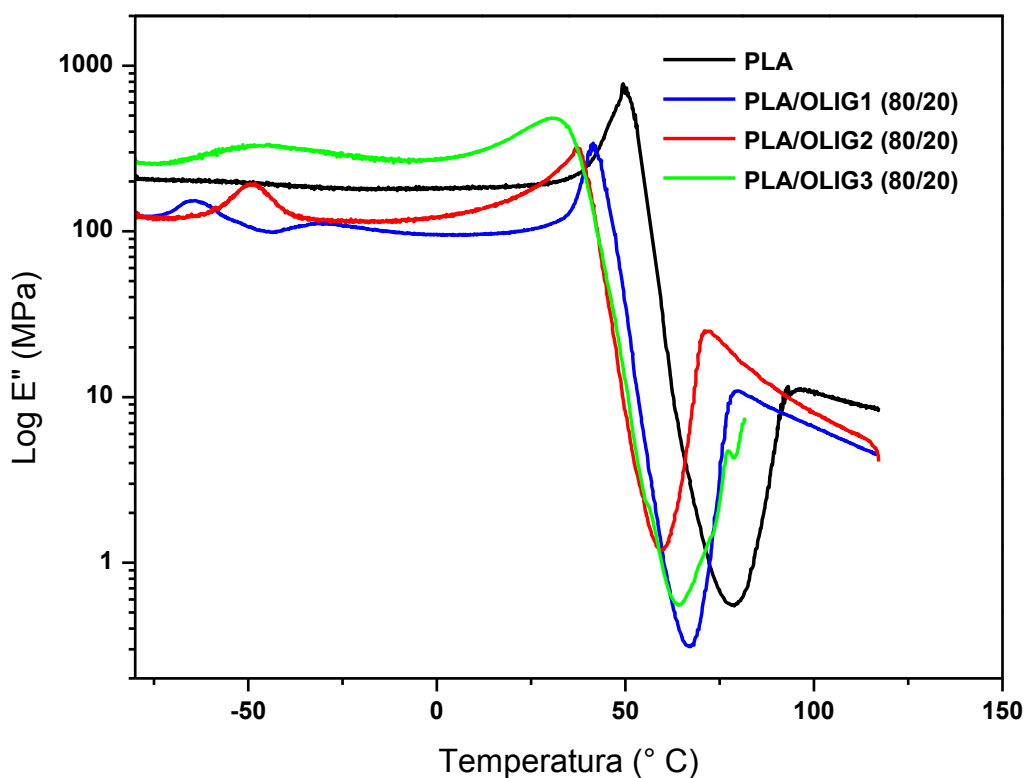


Figura 57. Evolução do E'' em função da temperatura do PLA e das misturas PLA/OLIGS (80/20).

A Figura 58 mostra as curvas de E'' das misturas contendo o OLIG 2 com e sem a presença do peróxido. Analisando as curvas de E'' para a amostra contendo L101, é possível verificar que a transição atribuída a fase rica do oligoéster ocorre em uma faixa mais ampla de temperatura. Este alargamento da transição pode ser resultado das reações que ocorreram durante o processamento e restringiram a mobilidade das cadeias ou segmento das cadeias na fase amorfa.

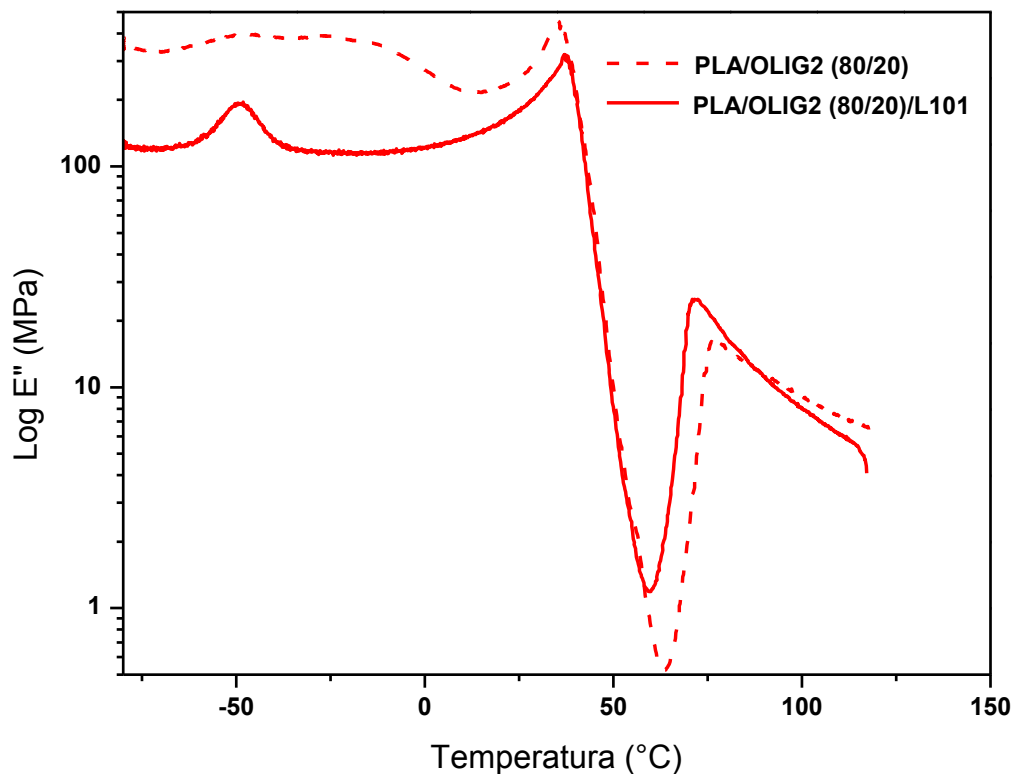


Figura 58. Evolução do E'' em função da temperatura das misturas PLA/OLIG2 (80/20) e PLA/OLIG2 (80/20)/L101.

As propriedades mecânicas dos materiais foram analisadas a partir de testes de tração realizados utilizando o equipamento de DMA. As amostras foram submetidas a uma rampa de força ( $2 \text{ N min}^{-1}$ ) utilizando o dispositivo para filmes e no modo “controlled-force”. A Figura 59 representa as curvas tensão *vs.* deformação do PLA puro processado, do PLA processado com o L101 e das misturas preparadas com e sem L101. O PLA puro apresentou o comportamento típico de um polímero rígido e frágil, não apresentando deformação plástica durante o teste. Além disso, tanto o PLA puro processado quanto o PLA processado com o L101 não romperam durante os testes, apresentando deformação de aproximadamente 3% na força máxima aplicada pelo equipamento (18 N). Por outro lado, as amostras plastificadas apresentaram um longo estágio de deformação plástica e romperam durante os testes, indicando a melhora na ductilidade desses materiais.

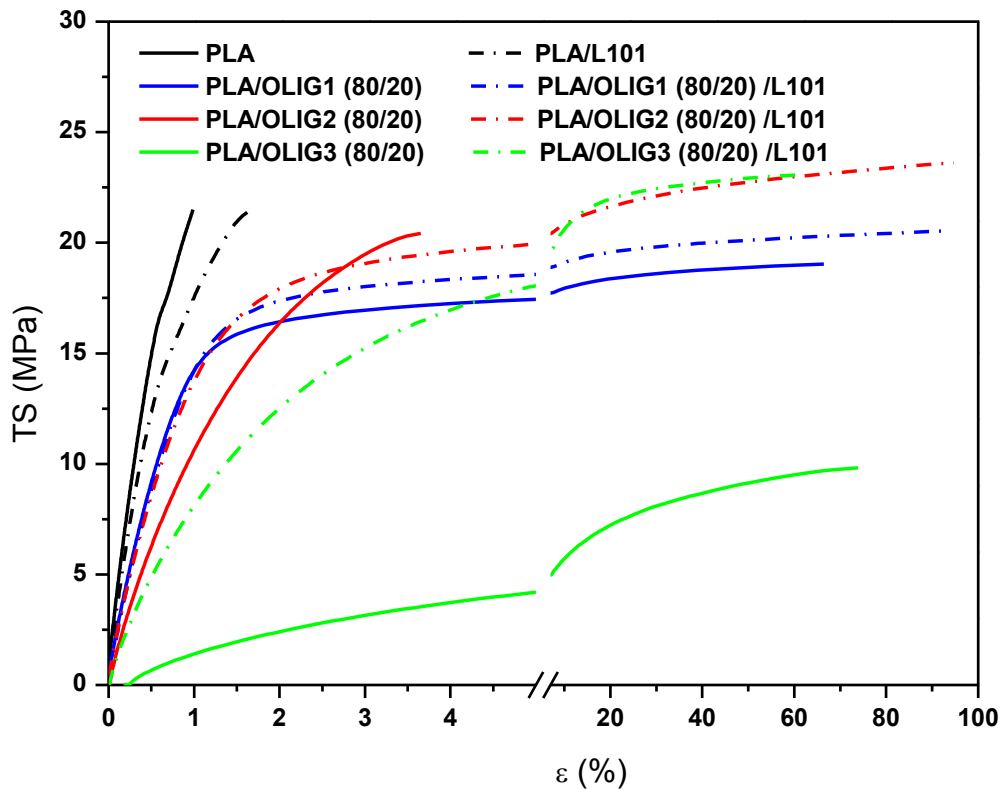


Figura 59. Curvas tensão vs. deformação do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) e PLA/OLIGS (80/20)/L101.

Para sistemas plastificados a energia aplicada pode ser dissipada através da reorganização estrutural das cadeias ou através da formação de microfissuras perpendiculares ao esforço aplicado [40]. Durante a deformação plástica os materiais se tornaram esbranquiçados e opacos, o que pode ser resultado tanto de mudanças conformacionais que conduzem a uma organização segmental como pela presença de fissuras durante os testes.

As médias dos valores de tensão máxima e de deformação foram calculadas e são plotadas na Figura 60.



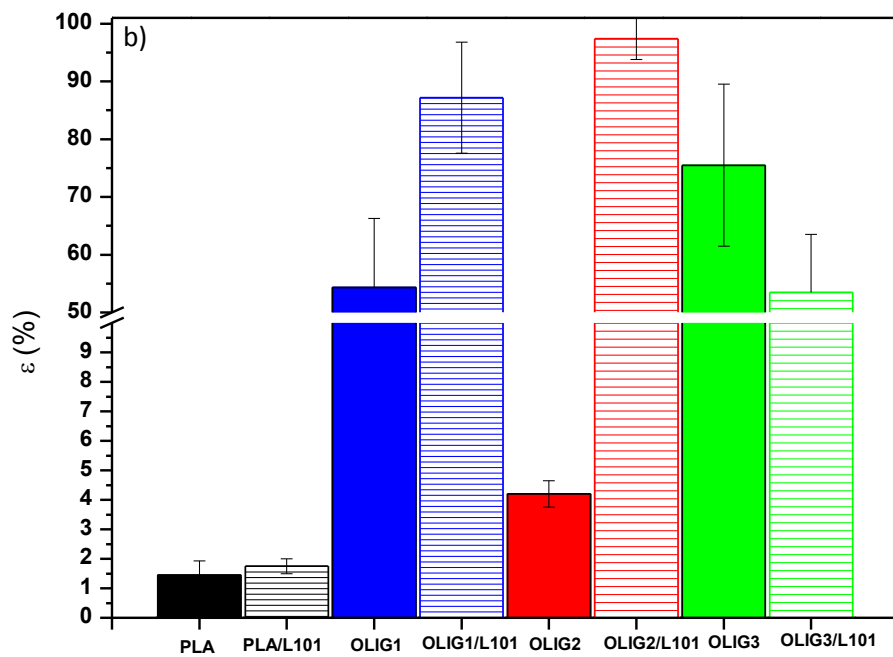
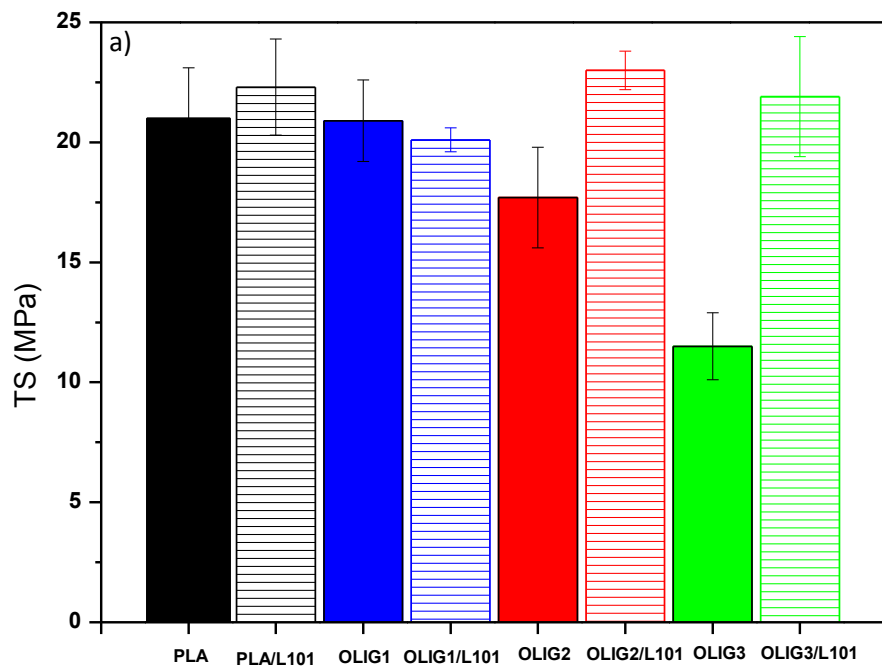


Figura 60. a) Tensão máxima e b) Deformação do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) e PLA/OLIGS (80/20) /L101.

Quando comparado ao PLA puro, as amostras contendo somente 20% dos oligoésteres apresentaram menores valores de tensão e maior deformação. A amostra preparada com o OLIG 3, sem a presença do L101, apresentou a menor tensão e a maior deformação dentre os sistemas. O efeito do processamento reativo, na presença de peróxido, foi bastante positivo, pois as amostras mantiveram elevada deformação e as tensões aumentaram. Ou seja, o processamento reativo resultou em materiais flexíveis e resistentes. Estes resultados mostram que a enxertia dos oligoésteres na matriz de PLA melhora o desempenho mecânico dos sistemas.

A Figura 61 apresenta a resistência ao impacto do PLA e suas misturas. A matriz de PLA apresentou uma resistência ao impacto de  $2,5 \pm 0,2 \text{ kJ m}^{-2}$ , e a adição dos oligoésteres provocou diferentes efeitos nessa propriedade. Como pode ser observado, a presença do OLIG 1 melhorou a resistência ao impacto ao diminuir a propagação das trincas. Este oligoéster apresenta a menor quantidade do monômero LA na sua estrutura, o que pode levar à formação de domínios na matriz de PLA, melhorando a resistência ao impacto. As amostras processadas com 20% do OLIG 2 e 20% do OLIG 3, sem peróxido, mantiveram os valores de impacto estáveis. Porém, na presença do L101, os valores foram superiores.

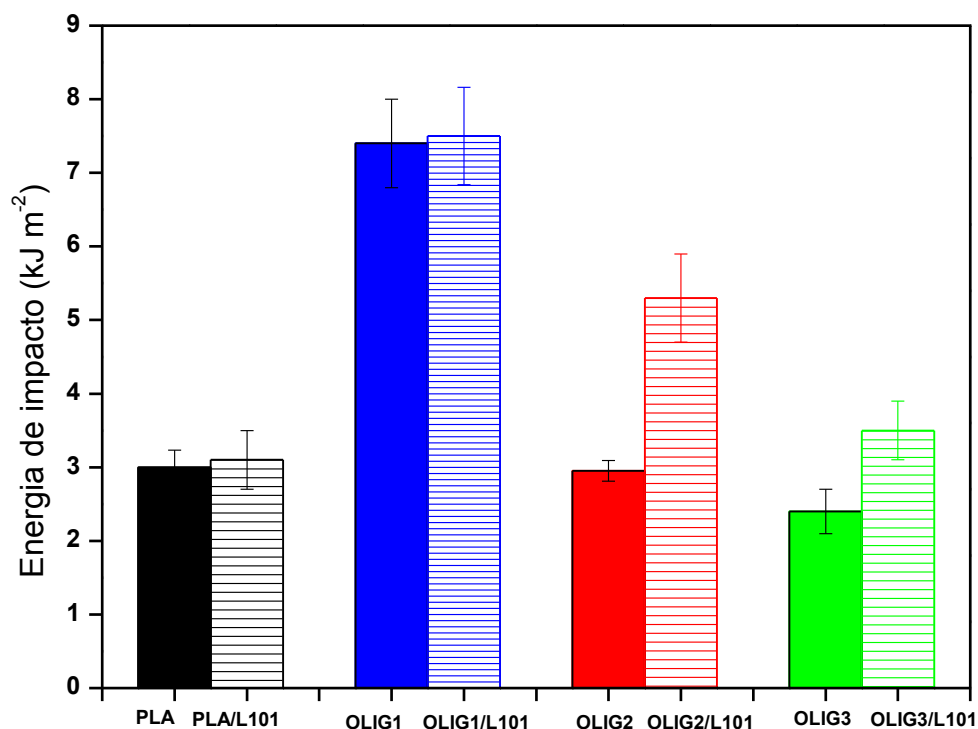
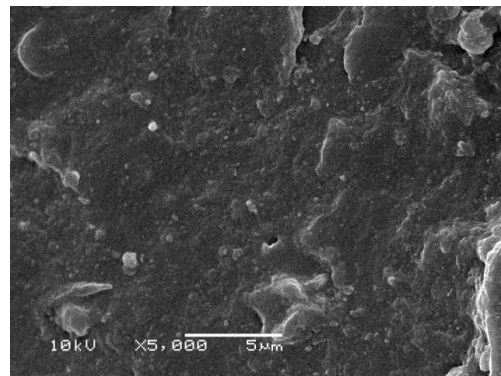
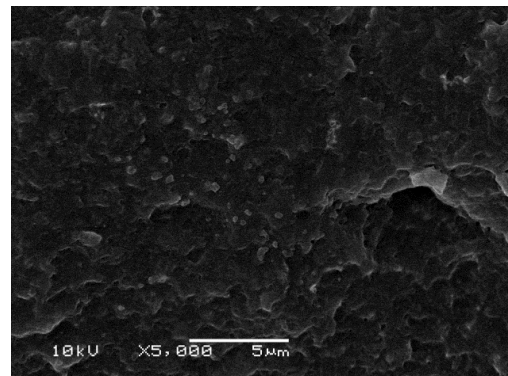


Figura 61. Energia de impacto PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) e PLA/OLIGS (80/20) /L101.

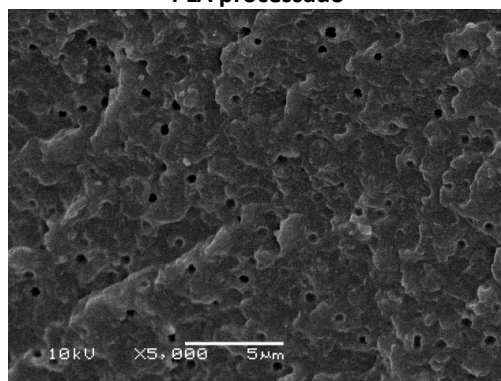
A Figura 62 apresenta as micrografias obtidas por SEM das amostras injetadas e criofaturadas.



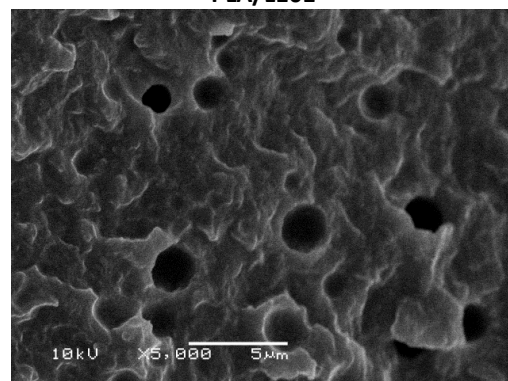
**PLA processado**



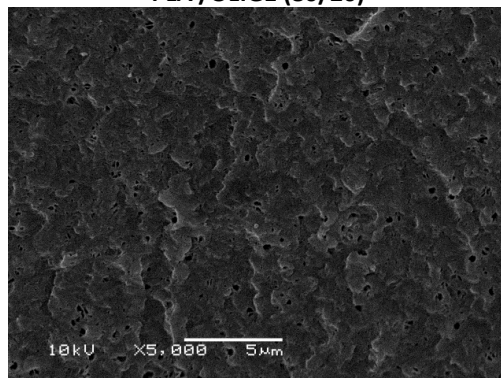
**PLA/L101**



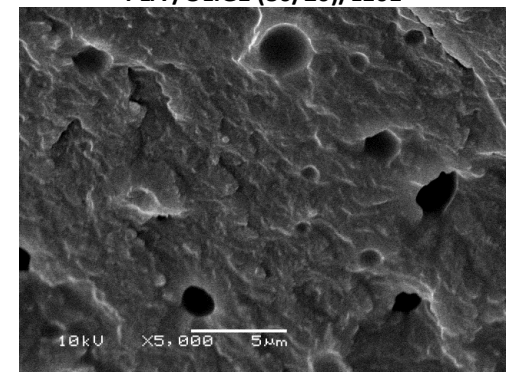
**PLA /OLIG1 (80/20)**



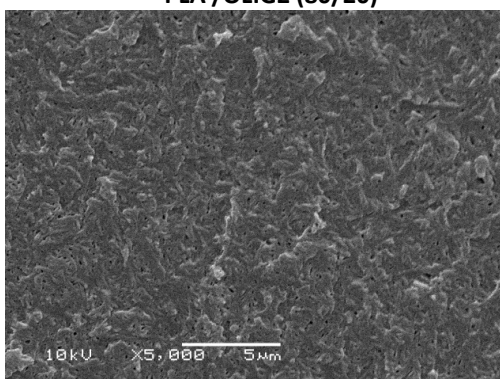
**PLA /OLIG1 (80/20)/L101**



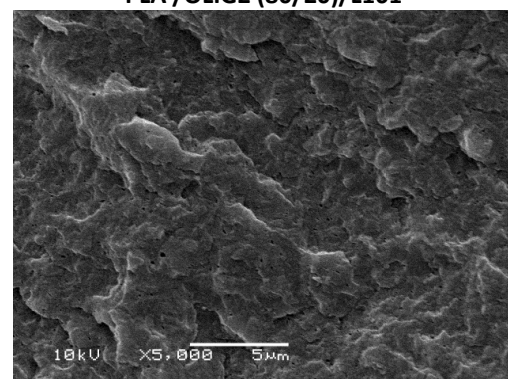
**PLA /OLIG2 (80/20)**



**PLA /OLIG2 (80/20)/L101**



**PLA /OLIG3 (80/20)**



**PLA /OLIG3 (80/20)/L101**

Figura 62. Micrografias do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) e PLA/OLIGS (80/20) /L101.

Comparando o PLA com as amostras contendo 20% dos oligoésteres observou-se que a adição do OLIG 1 e OLIG 2 apresentaram nítida separação de fases, evidenciada pela formação de pequenas cavidades esféricas dispersas sobre toda a superfície das amostras. Para as amostras contendo o iniciador radicalar esses orifícios apresentaram maiores diâmetros. O efeito diminuiu com o aumento do teor do monômero LA na composição do oligoéster, sendo que as amostras processadas com o OLIG 3 apresentaram superfícies mais homogêneas.

As morfologias observadas permitem explicar as propriedades de impacto que esses materiais apresentaram. A introdução de um componente imiscível ou parcialmente miscível à matriz de PLA, ocasionando sua dispersão como microdomínios na matriz polimérica, aumenta as propriedades de impacto dos materiais. Esses domínios atuam como dissipadores de energia, melhorando consideravelmente a propriedade. Comparando as imagens das misturas contendo 20% de OLIG1 e 20% de OLIG2, sem peróxido, verifica-se que o tamanho da fase dispersa no segundo caso é um pouco menor, o que pode explicar parcialmente a menor energia de impacto dessa composição, considerando que uma dimensão mínima da fase dispersa é requisito para o aumento na resistência ao impacto. Porém, somente a análise da morfologia não permite explicar todos os diferentes comportamentos encontrados.

A degradação hidrolítica do PLA é um processo já estabelecido e descrito na literatura [101, 102]. A matriz de PLA é degradada pela hidrólise das ligações éster e esta quebra de ligações ocorre preferencialmente nas regiões amorfas. No geral, a matriz de PLA é facilmente degradada por hidrólise, gerando oligômeros e o monômero ácido láctico, os quais são então consumidos por microrganismos. O mecanismo de degradação do PLA depende da massa molecular e de diversos outros fatores tais como, morfologia, estrutura química, cristalinidade e condições de hidrólise [103]. Por exemplo, matrizes amorfas sofrem hidrólise mais rapidamente do que matrizes cristalinas [104]. Desta maneira, torna-se essencial avaliar mudanças no comportamento da degradação do PLA quando são realizadas modificações ou aditivação da matriz. Esta parte do estudo buscou avaliar o efeito do processamento reativo dos oligoésteres na matriz de PLA durante a degradação hidrolítica. Para isso, as amostras contendo 20 % dos oligoésteres e peróxido foram comparadas ao PLA puro e ao PLA processado com o peróxido.

As alterações no aspecto visual das amostras submetidas aos testes de hidrólise permitem grosseiramente avaliar o efeito dos oligoésteres no grau de hidrólise das amostras. A Figura 63 apresenta as imagens ópticas das amostras antes ( $t_0$ ) e depois de 3 meses ( $t_{12}$ ) dos testes de hidrólise. Observou-se que as amostras contendo os oligoésteres sofreram alterações na aparência já durante o primeiro mês de teste, onde rapidamente se tornaram opacas e frágeis.

Para o PLA as amostras se tornaram opacas somente após 2 meses de análise. Como a degradação hidrolítica ocorre nas frações amorfas do PLA, este fenômeno acaba por aumentar a cristalinidade da matriz de PLA, ocasionando o aumento da opacidade das amostras [101, 105].

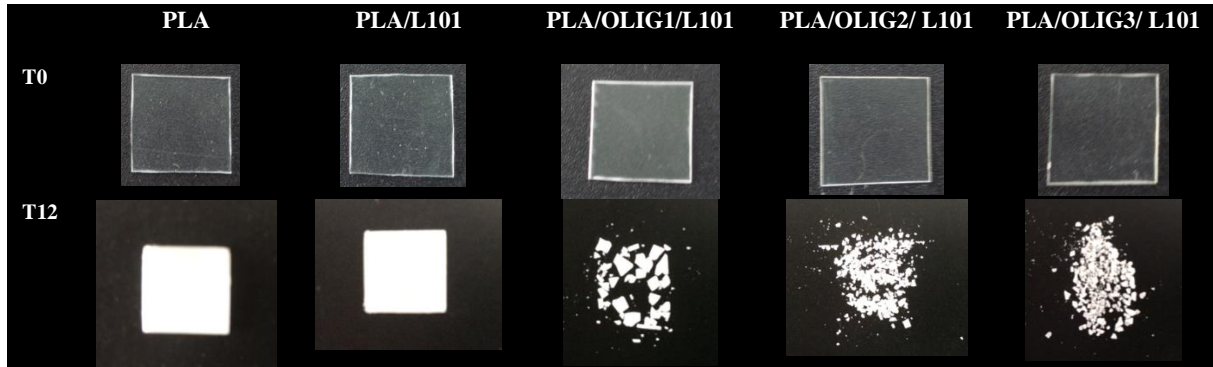


Figura 63. Aspecto visual no tempo zero (T0) e após 3 meses de degradação hidrolítica (T12) do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) /L101.

Após 3 meses em contato com a solução tamponada, todas as amostras contendo os oligoésteres se fragmentaram perdendo a forma inicial. Por outro lado, as amostras de PLA permaneceram inalteradas em sua forma, somente uma elevação na opacidade foi observada. Estas observações são um primeiro indício de que a presença dos oligoésteres acelera a degradação hidrolítica do PLA.

A perda de massa é um parâmetro relevante para descrever a habilidade de degradação do material. A variação da perda de massa das amostras submetidas à degradação hidrolítica são mostradas na Figura 64. A perda de massa de todas as amostras aumenta linearmente com o aumento no tempo da degradação. As misturas plastificadas apresentaram perda de massa substancialmente superior ao PLA puro e ao PLA processado com L101. Corroborando com as observações visualmente detectadas nas amostras, a maior perda de massa das misturas contendo os oligoésteres indica a antecipação na degradação da matriz de PLA plastificada.

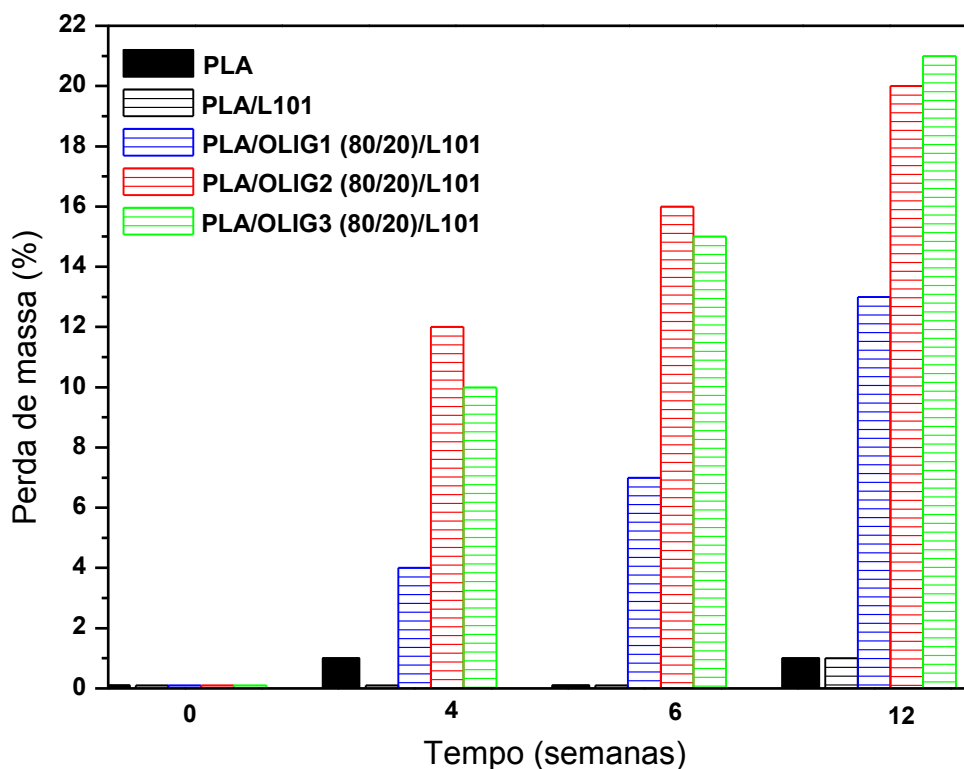


Figura 64. Perda de massa em função do tempo de degradação do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) /L101.

As mudanças nos parâmetros moleculares das amostras submetidas à degradação são mostradas nas Figuras 65 e 66. No geral, um substancial decréscimo em  $M_n$  ocorre nas primeiras 4 semanas de teste para as amostras plastificadas. Para o mesmo período não foram observadas mudanças significativas para a matriz de PLA. Estes resultados indicam que com o aumento no tempo de hidrólise a diminuição da massa molar ocorre de maneira bastante discreta para as amostras plastificadas e passa a aumentar gradativamente para as amostras de PLA puro. Durante o primeiro mês de teste a polidispersão aumentou para as amostras plastificadas como pode ser visualizado na Figura 66. As curvas de SEC foram visualmente mais largas devido à presença de cadeias menores. Ao analisar os valores de polidispersão para estas mesmas amostras nos meses seguintes, uma diminuição nos valores de dispersão foi verificada. Estes resultados não estão conforme o esperado, mas especialmente para estas amostras foi observada uma distribuição bimodal das massas molares, que pode levar a interpretação errônea deste parâmetro.

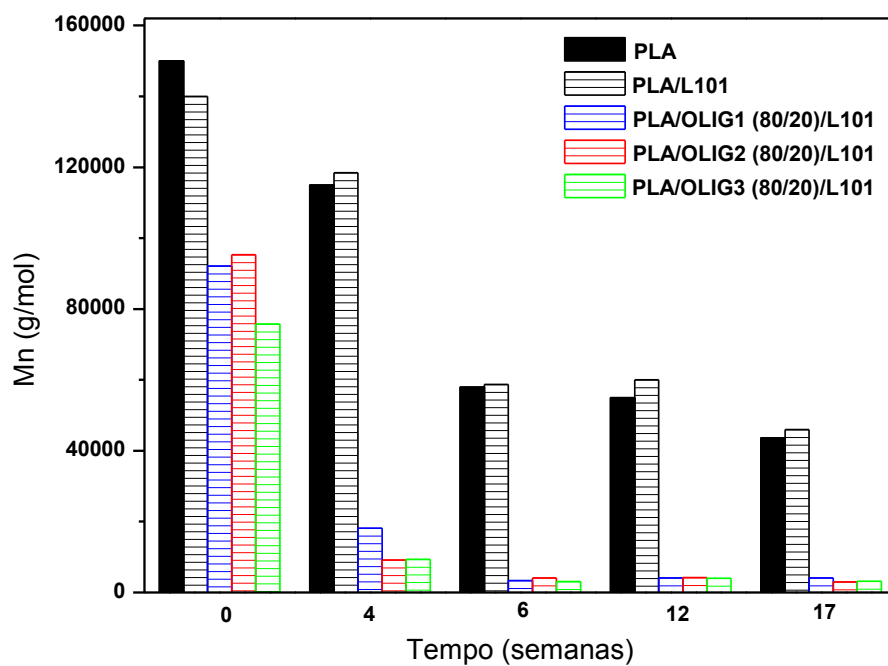


Figura 65. Massa molar em função do tempo de degradação do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) /L101.

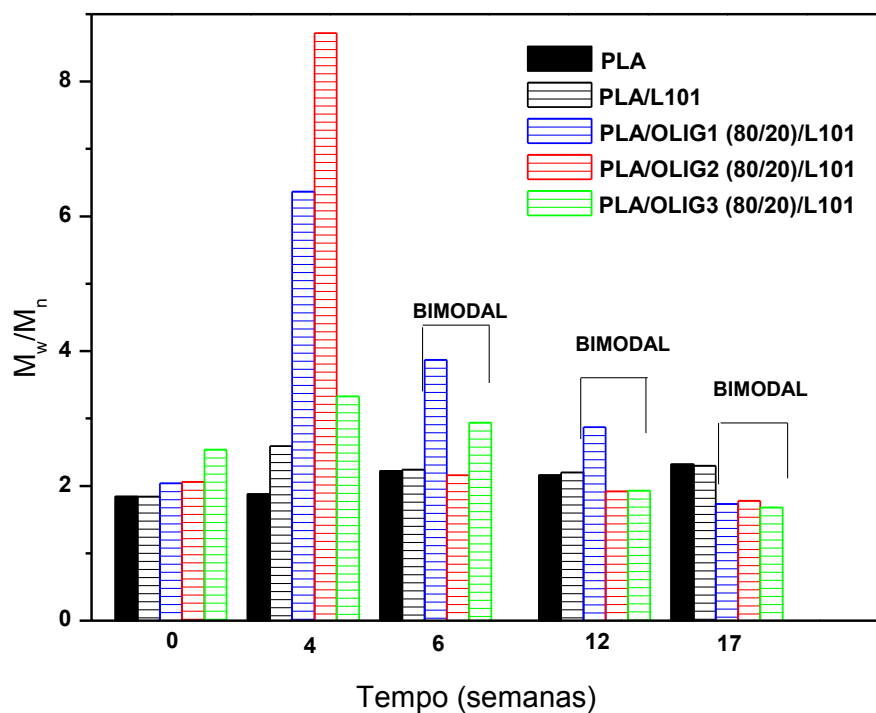


Figura 66. Polidispersão em função do tempo de degradação do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) /L101.

Analisando as propriedades térmicas para as amostras submetidas aos testes de degradação, nota-se primeiramente que a  $T_g$  é pouco afetada após os 4 meses de teste (Tabela 16). Por outro lado, a entalpia de fusão aumentou após a degradação ao mesmo tempo em que a  $T_m$  diminuiu. Ao analisar as curvas de DSC para as amostras não submetidas aos testes de hidrólise observa-se claramente presença do processo de cristalização à frio (conforme apresentado na Figura 50). Após os testes de hidrólise as curvas de todas as amostras plastificadas (não mostradas) apresentaram um único pico de fusão bem evidenciado. Resultados similares já foram observados e serviram para confirmar que após a hidrólise do PLA a cristalinidade é favorecida [106].

No geral, os resultados obtidos nos testes de degradação mostraram que ao longo do teste ocorreu a redução da massa molar e da  $T_m$  da matriz de PLA enquanto a cristalinidade foi favorecida. Estes resultados foram mais acentuados nas amostras plastificadas.

Tabela 16. Propriedades térmicas obtidas por DSC antes e após os testes de degradação hidrolítica do PLA, PLA/L101 e das misturas PLA/OLIGS (80/20) /L101.

Semana	$T_g$ (°C)					$T_m$ (°C)					$\Delta H_m$ (J/g)				
	0	4	6	12	17	0	4	6	12	17	0	4	6	12	17
PLA	63	65	68	68	67	168	166	166	166	165	34,3	43,5	44,9	44,3	45,1
PLA/L101	62	65	67	68	65	165	166	166	165	166	39,8	35,7	43,1	43,1	46,3
PLA/OLIG1	52	50	54	56	49	165	157	156	155	151	29,0	50,3	54,4	61,0	63,7
PLA/OLIG2	50	53	55	55	48	165	154	154	150	146	30,8	56,9	58,2	58,9	63,9
PLA/OLIG3	45	54	54	52	52	165	152	153	150	146	33,8	56,4	56,9	64,1	69,3



## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho um oligoéster derivado do biodiesel do óleo de girassol (PB) foi adicionado como plastificante ao PLA através de processamento no estado fundido. A adição e o teor de PB influenciaram as propriedades térmicas e mecânicas das misturas PLA/PB. Os sistemas plastificados apresentaram menor  $T_g$  que o PLA puro devido à maior mobilidade das cadeias na presença do oligoéster. Como resultado da maior flexibilidade das cadeias de PLA nesses sistemas, as amostras apresentaram maior teor de cristalinidade. Após um ano de envelhecimento as amostras aumentaram sua habilidade em cristalizar levando à um deslocamento da  $T_g$  para temperaturas superiores. Contudo, o módulo de armazenamento dos filmes plastificados manteve-se inferior ao do PLA puro em toda a faixa de temperatura analisada, confirmando a maior ductilidade dos materiais mesmo após o envelhecimento das amostras.

Dois métodos de polimerização em etapas foram utilizados para sintetizar novos oligoésteres visando o uso como plastificantes para o PLA. Um dos métodos consistia em uso de vidraria específica de laboratório e o outro utilizando um reator autoclave. Os dois métodos foram eficientes para a síntese dos plastificantes, resultando em materiais com as propriedades desejadas, ou seja, materiais amorfos, de baixa massa molar e baixa  $T_g$ .

A adição dos oligoésteres ao PLA diminuiu as interações entre as cadeias poliméricas da matriz, resultando em materiais mais flexíveis. O efeito plastificante foi mais acentuado nos sistemas contendo 20% dos oligoésteres. No geral, as misturas apresentaram uma menor  $T_g$  e uma maior deformação do que o PLA puro. A amostra contendo 20% do OLIG 3 preparado com os monômeros ITA, AZA, BD e LA causou um aumento superior a 200% na deformação da matriz de PLA. A realização do processamento reativo na presença do iniciador peróxido foi efetivo em promover a enxertia dos oligoésteres na matriz de PLA, gerando sistemas onde os plastificantes estão covalentemente ligados ao PLA. Este procedimento reativo teve efeito positivo nas propriedades dos filmes plastificados, os quais apresentaram melhor desempenho mecânico e maior estabilidade térmica.

As amostras preparadas com os oligoésteres de diferentes composições apresentaram propriedades distintas. Os oligoésteres de menor massa molar, com grande quantidade de terminações de cadeia ocasionaram degradação da matriz de PLA durante o processamento, resultando em sistemas de baixa massa molar. Com o aumento do teor do monômero LA na composição dos oligoésteres um maior efeito plastificante foi observado

como resultado da melhora na miscibilidade com a matriz de PLA, enquanto que um maior teor de AZA melhorou significativamente as propriedades de impacto da matriz. O aumento do teor de monômero AZA na composição dos oligoésteres resultou em filmes com menor miscibilidade, onde domínios destes oligoésteres dispersos na matriz de PLA puderam ser observados nas análises de microscopia. Porém, estes oligoésteres atuaram também como modificadores de impacto, melhorando a resistência ao impacto do PLA. As morfologias das amostras preparadas com oligoésteres contendo maior teor de LA na composição foram mais homogêneas, como resultado da melhora na miscibilidade.

Em suma, a adição desses novos bio-oligoésteres à matriz de PLA resultou em significativo efeito plastificante, produzindo materiais com menores  $T_g$  e propriedades mecânicas comparáveis ao PLA puro. A presença de LA nos oligoésteres sintetizados e a enxertia desses oligoésteres nas cadeias do PLA, via processamento reativo, foram ferramentas úteis para o aumento das propriedades dos materiais.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. <http://abiplast.org.br/>, acessado em 29/10/2014.
2. Pandey, A. K.; *Advanced Materials Letters* **2013**.
3. Pan, P.; Liang, Z.; Zhu, B.; Dong, T.; Inoue, Y.; *Macromolecules* **2009**, 42, 3374.
4. <http://ifbb.wp.hs-hannover.de/>, acessado em 14/03/2016
5. Imre, B.; Pukánszky, B.; *Eur. Polym. J.* **2013**, 49, 1215.
6. Shah, A.; Hasan, F.; Hameed, A.; Ahmed, S.; *Biotech. Adv.* **2008**, 26, 246.
7. Josef Petruš, J.; Kuc, F.; Petruj, J.; *Eur. Polym. J.* **2016**, 77, 16.
8. Liu, H.; Zhang, J.; *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2011**, 49, 1051.
9. Rasal, R. M.; Janorkar, A. V.; Hirt, D. E.; *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, 338.
10. Martino, V.P.; Jiménez, A.; Ruseckaite, R.A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 112, 2010.
11. Mincheva, R.; Raquez, J.M.; Lison, V.; Duquesne, E.; Talon, O.; Dubois, P.; *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 643.
12. Qi, F.; Tang, M.; Chen, X.; Chen, M.; Guo, G.; Zhang, Z.; *Eur. Polym. J.* **2015**, 71, 314.
13. Kang, H.; Qiao, B.; Wang, R.; Wang, Z.; Zhang, L.; Ma, J.; Coates, P.; *Polym.* **2013**, 54, 2450.
14. Pluta, M.; Piorkowska, E.; *Polym. Testing* **2015**, 46, 79.
15. Meng, B.; Deng, J.; Liu, Q.; Wu, Z.; Yang, W.; *Eur. Polym. J.* **2012**, 48,127.
16. Wojciechowska, P.; *Recent Advances in Plasticizers*; Intech Publishing: Shanghai, **2012**.
17. Vieira, M.G.A.; Silva, M.A.; Santos, L.O.; Beppu, M.M.; *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 254.
18. Murariu, M.; Ferreira, A.S.; Alexandre, M.; Dubois, P.; *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 19, 636.
19. Martino, V.P.; Jiménez, A.; Ruseckaite, R.A.; *J. Thermal Anal. and Calorimetry.* **2006**, 86, 707.
20. Emad, A.; Jaffar, A.M.; Wan, M.; Yunus, Z.W.; Ibrahim, N.A.B.; Rahman, M.Z.A.; *J. Mater. Sci.* **2010**, 45, 1942.
21. Sungsanit, K.; Kao, N.; Bhattacharya, S.N.; *Polym. Eng. Sci.* **2011**;

22. Burgos, N.; Martino, V.P.; Jiménez, A.; *Polymer Degradation and Stability* **2013**, 98, 651.
23. Feng, L.; Bian, X.; Chen, Z.; Li, G.; Chen, X.; *Polymer Degradation and Stability* **2013**, 98, 1591.
24. Kulinski, Z.; Piorkowska, E.; *Polym.* **2005**, 46, 10290.
25. Ljungberg, N.; Wesslén, B.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 94, 2140.
26. Kfoury, G.; Hassouna, F.; Raques, J-M.; Toniazzo, V.; Ruch, D.; Dubois, P.; *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, 299, 583.
27. Shah, A.; Hasan, F.; Hameed, A.; Ahmed, S.; *Biotech. Adv.* **2008**, 26, 246.
28. Zenkiewicz, M.; Malinowski, R.; Rytlewski, P.; Richert, A.; Sikorska, W.; Krasowska, K.; *Polym. Testing* **2012**, 31, 83.
29. Avérous, L.; *J. Macromolecular Sci. Part C* **2004**, 44 (3), 231.
30. Schwach, E.; Six, J-L.; Avérous, L.; *J. Polym. Environ.* **2008**, 16, 286.
31. Yu, L.; Dean, K.; Li, L.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 576.
32. Gupta, A. P.; Kumar, V.; *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 4053.
33. Sodergard, A.; Stolt, M.; *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 1123.
34. Pandey, A. K.; *Advanced Materials Letters* **2013**.
35. Lim, L-T.; Auras, R.; Rubino, M.; *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 820.
36. Nampoothiri, K.M.; Nair, N.R.; Pappy, J.R.P.; *Bioresource Technol.* **2010**, 101, 8493.
37. Henton, D. E.; Gruber, P.; Lunt, J.; Randall, J.; *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, **2005**.
38. Carrasco, F.; Pagès, F.; Gámes-Pérez, J.; Santana, O. O.; Maspoch, M. L.; *Polymer Degradation and Stability* **2010**, 95, 116.
39. Auras, R.; Harte, B.; Selke, S.; *Macromol. Biosci.* **2004**, 4, 835.
40. Kfoury, G.; Raquez, J-M.; Hassouna, F.; Odent, J.; Toniazzo, V.; Ruch, D.; Dubois, P.; *Frontiers in Chemistry* **2013**, 1, 32.
41. Wypych, G.; *Handbook of Plasticizers*; ChemTec Publishing: Nova Iorque, **2004**.
42. <https://www.ihs.com>, acessado em 14/03/2016.
43. Rahman, M.; Brazel, C.S.; *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 1223.
44. Brostow, W.; Chiu, R.; Kalogeras, I. M.; Vassilikou-Dova, A.; *Materials Letters* **2008**, 62, 3152.
45. Feldstein, M. M.; Shandryuk, G. A.; Platé, N. A., *Polym.* **2001**, 42 (3), 971.

46. Vieira, M.G.A.; Silva, M.A.; Santos, L.O.; Beppu, M.M.; *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 254.
47. <http://www.marketsandmarkets.com>; acessado em 22/07/2015.
48. Chua, S-C.; Xu, X.; Guo, Z.; *Process Biochemistry* **2012**, 47, 1439.
49. Chavan, A. P.; Gogate, P. R.; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015, 21, 842.
50. Espinosa, L. M.; Meier, M.A.R.; *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 837.
51. Nicolau, A.; Mariath, R.M.; Martini, E.D.; Martini, D.S.; Samios, D.; *Mater. Sci. Eng. C* **2010**, 30, 951.
52. Martini, D.S.; Braga, B.A.; Samios, D.; *Polym.* **2009**, 50, 2919.
53. Zawadzki, S. F.; Tiago H. Pedrozo, T. H.; Ramos, L. P.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2009**, 19 (4), 263.
54. Silva, M. A.; Vieira, M. G. A.; Maçumoto, A. C. G.; Beppu, M. M.; *Polymer Testing* **2011**, 30, 478.
55. Greco, A.; Maffezzoli, A.; *Polym. Degrad. And Stability* **2016**, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.020.
56. Courgneau, C.; Domenek, S.; Guinault, A.; Avérous, L.; Ducruet, V.; *J. Polym. Environ.* **2011**, 19 (2), 362.
57. Martin, O.; Avérous, L.; *Polym.* **2001**, 42, 6209.
58. Martino, V.P. ; Jiménez, A. ; Ruseckaite, R.A. ; *Polym. Int.* **2009**, 58, 437.
59. Arrieta, M. P.; López, J.; Ferrándiz, S.; Peltzer, M. A.; *Polymer Testing* **2013**, 32, 760.
60. Yang, Y.; Xiong, Z.; Zhang, L.; Tang, Z.; Zhang, R.; Zhu, J.; *Materials and Design* **2016**, 91, 262.
61. Ljungberg, N.; Andersson, T.; Wesslen, B. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 3239.
62. Ljungberg, N.; Colombini, D.; Wessle'n, B.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 96, 992.
63. Kowalczyk, M.; Pluta, M.; Piorkowska, E.; Krasnikova, N.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 125, 4292.
64. Piorkowska, E.; Kulinski, Z.; Galeski, A.; Masirek, R.; *Polym.* **2006**, 47, 7178.
65. Okamoto, K.; Ichikawa, T.; Yokohara, T.; Yamaguchi, M.; *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 2304.
66. Gui, Z. ; Xu, Y. ; Gao, Y. ; Lu, C. ; Cheng, S. ; *Polym. Bull.* **2013** 70:325–342 DOI 10.1007/s00289-012-0810-2.

67. Lemmouchi, Y.; Murariu, M.; Santos, A.M.; Amass, A.J.; Schacht, E.; Dubois, P.; *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 2839.
68. Lebarbé, T.; Grau, E.; Alfos, C.; Cramail, H.; *Eur. Polym. J.* **2015**, 65, 276.
69. Hassouna, F.; Raquez J.M.; Addiego, F.; Toniazzo, V.; Dubois, P.; Ruch, D.; *Eur. Polym. J.* **2012**, 48, 404.
70. Choi, K.; Choi, M.; Han, D.; Park, T., Ha, C.; *Eur. Polym. J.* **2013**, 49, 2356.
71. Hassouna, F.; Raquez, J.M.; Addiego, F.; Dubois, P.; Toniazzo, V.; Ruch, D.; *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 2134.
72. Kfoury, G.; Hassouna, F.; Raques, J-M.; Toniazzo, V.; Ruch, D.; Dubois, P.; *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, 299, 583.
73. Fang, H.; Jiang, F.; Wu, Q.; Ding, Y.; Wang, Z.; *Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 13552.
74. Marsilla, K. I. K.; Verbeek, C. J. R.; *Eur. Polym. J.* **2015**, 67, 213.
75. Reiznautt, Q.B.; Garcia, I.T.S.; Samios, D.; *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, 29, 2302.
76. Dhamaniya, S.; Jacob, J.; *Polym.* **2010**, 51, 5392.
77. Erytropel, H. C.; Maric, M.; Cooper, D. G.; *Chemosphere* **2012**, 86, 759.
78. Yin, B.; Hakkarainen, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119, 2400.
79. Miao, S.; Wang, P.; Su, Z.; Zhang, S.; *Acta Biomaterialia* **2014**, 10 (4), 1692.
80. Pillin, I.; Montrelay, N.; Grohens, Y.; *Polym.* **2006**, 47, 4676.
81. França, M.S.; Cardoso, F.A.; Pileggi, R.G.; *Ambient. Constr.* **2012**, 12.
82. Ljungberg, N.; Wesslén, B.; *Polym.* **2003**, 44, 7679.
83. Sander, M.M.; Nicolau, A.; Guzzatto, R.; Samios, D.; *Polym. Test.* **2012**, 31, 1077.
84. Wang, K.; Liang, S.; Deng, J.; Yang, H.; Zhang, Q.; Fu, Q.; Dong, X.; Wang, D.; Han, C.C.; *Polym.* **2006**, 47, 7131.
85. Saeidlou, S.; Huneault, M. A.; Li, H.; Park, C.B.; *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 1657.
86. Inkinen, S.; Stolt, M.; Sodergård, A.; *Biomacromol.* **2010**, 11, 1196.
87. Amarasekara, A.S.; A. Hawkins, S.A.; *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 2451.
88. Kassi, E.; Constantinou, M. S.; Patrickios, C.S.; *Eur. Polym. J.* **2013**, 49, 761.
89. US **2009/0253871 A1**.
90. Kassi, E.; Constantinou, M. S.; Patrickios, C.S.; *Eur. Polym. J.* **2013**, 49, 761.
91. Edlund, U.; Albertsson, A.C.; *Advanced Drug Delivery Reviews* **2003**, 55, 585.

92. Mehtiö, T.; Nurmi, L.; Rämö, V.; Harlin, A.; Ropponen, J.; *Eur. Polym. J.* **2012**, 48, 774.
93. Zhao, Y.; Wang, Z.; Wang, J.; Mai, H.; Yan, B.; Yang, F.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91, 2143.
94. Murariu, M.; Ferreira, A.S.; Pluta, M.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Dubois, P.; *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 3842.
95. Papageorgiou, G.Z.; Bikiaris, D.N.; Achilias, D.S.; Papastergiadis, E.; Docolis, A.; *Thermochimica Acta* **2011**, 515, 13.
96. Hassouna, F.; Raquez, J.M.; Addiego, F.; Dubois, P.; Toniazzo, V.; Ruch, D.; *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 2134.
97. Sirisinha, K.; Somboon, W.; J.; *Appl. Polym. Sci.* **2012**, 124, 4986.
98. Zhao, Y-Q.; Cheung, H-Y.; Lau, K-T.; Xu, C-L.; Zhao, D-D.; Li, H-L.; *Polymer Degradation and Stability* **2010**, 95, 1978.
99. Ljungberg, N.; Wesslén, B.; *Biomacromolecules* **2005**, 6, 1789.
100. Akrami, M.; Ghasemi, I.; Azizi, H.; Karrabi, M.; Seyedabadi, M.; *Carbohydrate Polymers* **2016**, 144, 254.
101. Paul, M. A.; Delcourt, C.; Alexandre, M.; Degée, P.; Monteverde, F.; Dubois, P.; *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 87, 535.
102. Gorrasi, G.; Pantani, R.; *Polymer Degradation and Stability* **2013**, 98, 1006.
103. Benali, S.; Aouadi, S.; Dechief, A-L.; Murariu, M.; Dubois, P.; *Nanocomposites* **2015**, 1, 51.
104. Zhang, X.; Espiritu, M.; Bilyk, A.; Kurniawan, L.; *Polymer Degradation and Stability* **2008**, 93, 1964.
105. Chandra, R.; Rustgi, R.; *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 1273.
106. Huang, Y.; Zhang, C.; Pan, Y.; Wang, W.; Jiang, L.; Dan, Y.; *J. Polym. Environ.* **2013**, 21, 375.

## ANEXO 1

### CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO MOLAR DOS MONÔMEROS NOS OLIGOÉSTERES POR <sup>1</sup>H NMR

<sup>1</sup>H NMR foi utilizado para analisar a composição dos oligoésteres. A proporção dos monômeros foi calculada a partir da integral da área dos picos característicos de cada monômero. Para isso, o valor da integral correspondente à 1 hidrogênio de cada monômero foi relacionada ao somatório das integrais correspondentes à 1 hidrogênio de todos os monômeros.

$$\% \text{ monômeros} = \int (1\text{H} / \sum \int 1\text{H ITA} + 1\text{H AZA} + 1\text{H BD} + 1\text{H LA}) \times 100$$

#### OLIG 1

Monômero	Deslocamento (ppm)	Número de Hidrogênios	∫	∫ 1H	%
ITA	5,8 e 6,4	2	2,15	0,93	4
	3,3	2	1,56		
AZA	2,3-2,4	4	35,70	9,08	36
	1,6	4	37,65		
	1,2	6	53,59		
BD	4,2-4,1	4	34,26	8,45	34
	1,7	4	33,06		
LA	5,1	1	6,48	6,45	26
	1,5	3	19,27		

#### OLIG 2

Monômero	Deslocamento (ppm)	Número de Hidrogênios	∫	∫ 1H	%
ITA	5,8 e 6,4	2	0,10	0,04	7
	3,3	2	0,06		
AZA	2,3-2,4	4	0,76	0,17	29
	1,6	4	0,72		
	1,2	6	1,00		
BD	4,2-4,1	4	0,66	0,16	27
	1,7	4	0,60		
LA	5,1	1	0,23	0,22	37
	1,5	3	0,63		

#### OLIG 3

Monômero	Deslocamento (ppm)	Número de Hidrogênios	∫	∫ 1H	%
ITA	5,8 e 6,4	2	3,31	1,37	5
	3,3	2	2,15		
AZA	2,3-2,4	4	17,91	4,48	17
	1,6	4	21,57		
	1,2	6	26,93		
BD	4,2-4,1	4	28,97	7,22	28
	1,7	4	28,79		
LA	5,1	1	14,01	13,04	50
	1,5	3	35,96		