



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Plastificação do poli (ácido láctico) por mistura reativa

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia dos Materiais na Especialidade de Engenharia de Superfícies.

Autor

Rosário de Fátima Simões da Cruz

Orientadores

Professor Doutor Jorge Fernando Jordão Coelho

Doutora Ana Clotilde Fonseca

Júri

Presidente	Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira Professora da Universidade de Coimbra Professor Doutor Arménio Coimbra Serra Professor da Universidade de Coimbra
Vogais	Professor Doutor Jorge Fernando Jordão Coelho Professor da Universidade de Coimbra

Coimbra, 11 de setembro de 2017

Agradecimentos

O meu primeiro agradecimento, e o mais expressivo, vai para a Doutora Ana Clotilde Fonseca, pela orientação, pelos ensinamentos amavelmente transmitidos, pela disponibilidade, por me ajudar a levar a bom porto este trabalho, mesmo nas alturas que o tempo disponível era escasso.

Agradeço também ao grupo de pesquisa de polímeros, do Departamento de Engenharia Química, pela forma calorosa e disponível com que me receberam, fazendo-me sentir como se aquele seu local de trabalho também fosse o meu.

À Nelinha, à Sté, ao Areias, companheiros de dias e de noites de trabalho, companheiros de casa e amigos que Coimbra me deu.

Porque este trabalho é o ponto final de uma caminhada de 2 anos, não posso deixar de agradecer à Dina, minha colega de curso favorita, por ter estado sempre lá e à Professora Doutora Teresa Vieira por todo o apoio e ajuda ao longo deste percurso.

Ao meu marido Nuno, por estar incondicionalmente sempre do meu lado.

Resumo

O poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero produzido com recurso a matérias-primas renováveis, sendo também biodegradável. Nos últimos anos, o PLA tem ganho lugar de destaque em algumas aplicações industriais, nomeadamente na indústria da embalagem. Contudo, o PLA é caracterizado por ser rígido e quebradiço à temperatura ambiente, o que não permite que este seja usado mais vastamente. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo central o melhoramento de algumas propriedades do PLA (térmicas e mecânicas) através da sua plastificação com recurso à mistura reativa. Foram utilizados diferentes plastificantes, nomeadamente, um monoéster derivado de um álcool ramificado (MONO_ISO), oligómeros de ácido láctico com ligações duplas terminais (OLA_HEMA), e oligómeros de ácido láctico funcionalizados com grupos -OH terminais (OLA_ISO e OLA_GL). Todos os plastificantes foram sintetizados no decorrer do trabalho e posteriormente empregues em duas concentrações, 4 e 20% (m/m). Após a mistura reativa, os materiais foram processados por prensagem a quente.

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) revelou a diminuição mais significativa na temperatura de transição vítrea (T_g) para os plastificantes do tipo OLA_HEMA, quando usados em percentagens de 20% (m/m). O plastificante OLA_HEMA (2.5K) foi o que mais se destacou, tendo promovido uma redução na T_g de 11 °C, face ao PLA puro. No entanto, é de salientar que a utilização de qualquer um dos plastificantes levou a uma redução da T_g face ao PLA puro, quando usados na proporção mássica 20% (m/m).

Os ensaios de DMTA, por sua vez, revelaram que todos os plastificantes foram efetivos em reduzir o módulo elástico (E') sendo que aquele que levou a resultados mais expressivos foi o MONO_ISO-4, com uma diminuição de 880 MPa do E' face ao PLA puro. No entanto, foi o OLA_HEMA (10K)-20 que levou à maior diminuição da T_g , em 8°C. Os testes de migração mostraram que todas as amostras plastificadas tinham uma perda de massa nula ou negligenciável, com a exceção das misturas PLA/OLA_HEMA (2.5K) e PLA/OLA_HEMA (10K) na proporção de 20% (m/m) de plastificante.

Palavras-chave: PLA, Plastificação, Mistura Reativa.

Abstract

Poly (lactic acid) (PLA) is a polymer produced using renewable raw materials, being also biodegradable. In recent years, PLA has gained prominence in some industrial applications, particularly in the packaging industry. However, PLA is characterized by being rigid and brittle at room temperature, which does not allow it to be used more widely. In this sense, the main objective of this work was the improvement of some of the properties (thermal and mechanical) of PLA, using its plasticization by reactive mixture. Different plasticizers were used, namely a monoester derived from a branched alcohol (MONO_ISO), lactic acid oligomers with double terminal bonds (OLA_HEMA), and lactic acid oligomers functionalized with terminal -OH groups (OLA_ISO and OLA_GL). All plasticizers were synthesized in the course of the work and then used in two concentrations, 4 and 20% (w/w). After the reactive mixture, the materials were processed by hot melt pressing.

Differential scanning calorimetry (DSC) revealed that the OLA_HEMA plasticizers were the most effective in reducing the T_g , for amounts of 20% (w/w). OLA_HEMA (2.5K) was the one that promoted the highest reduction in the T_g value (*ca.* 11°C), in comparison with pure PLA. However, it should be pointed out that the use of any of the plasticizers led to a reduction of T_g in comparison with pure PLA when used in the 20% (w/w) percentage.

The DMTA data showed that all plasticizers were effective in reducing the elastic modulus (E'), and the one that led to more expressive results was the MONO_ISO-4. MONO_ISO-4 presented a reduction of 880 MPa in the E' value, when compared with neat PLA. However, it was OLA_HEMA (10K) -20 that led to the greatest decrease in T_g values (*ca.* 8 °C). Migration tests revealed that all the plasticized samples had null or negligible mass loss, with the exception of PLA/OLA_HEMA (2.5K) and PLA/OLA_HEMA (10K) mixtures in the proportion of 20% (w/w) of plasticizer.

Keywords PLA, Plasticization, Reactive Mixture.

Índice

Índice de Figuras	vi
Índice de Tabelas	vii
Simbologia e Siglas	viii
1. Introdução	1
1.1. Motivação e Objetivos	1
2. Revisão da Literatura	3
2.1. Breve historial sobre o Poli (ácido láctico)	3
2.2. Ácido Láctico: o monómero do póli(acido láctico)	4
2.3. Produção do PLA	5
2.4. Propriedades do PLA	7
2.4.1. Cristalinidade	7
2.4.2. Solubilidade	8
2.4.3. Degradação	8
2.4.4. Permeabilidade	9
2.4.5. Propriedades Térmicas	10
2.4.1. Propriedades Físicas e Mecânicas	11
2.5. Processamento do PLA	12
2.6. Plastificação	14
2.6.1. Generalidades	14
2.6.2. Tipos de Plastificantes	17
2.6.3. Plastificação com reação	21
3. Parte Experimental	24
3.1. Materiais	24
3.2. Síntese dos Plastificantes	25
3.2.1. Preparação do monoéster derivado do álcool ramificado (MONO-ISO)	25
3.2.2. Preparação dos oligómeros de LA usados como plastificantes	25
3.3. Preparação de misturas de PLA com os diferentes plastificantes	27
3.4. Avaliação da estrutura química dos plastificantes e das propriedades térmicas das amostras após mistura	28
3.4.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de protão (¹ H RMN)	28
3.4.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	28
3.4.3. Análise dinâmica termomecânica (DMTA)	29
3.4.4. Testes de migração	29
4. Resultados e Discussão	30
4.1. Síntese dos Plastificantes	30
4.1.1. MONO-ISO	30
4.1.2. OLA-ISO	32
4.1.3. OLA-GL	33
4.1.4. OLA-HEMA	35
4.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	36
4.3. Análise dinâmica termo-mecânica (DMTA)	42

4.4. Testes de migração.....	45
5. Conclusões e Perspectivas Futuras	47
6. Referências Bibliográficas.....	48
ANEXO A	51
Traços de DMTA de 1 Hz e 10 Hz.....	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Evolução da capacidade mundial da produção de PLA (adaptado [2]).....	4
Figura 2.2 – Estereoisómeros do ácido láctico (adaptado de [8])	4
Figura 2.3 - Estereoisómeros do ácido láctico (adaptado de [7])	5
Figura 2.4 - Vias de polimerização para a produção de PLA [1].	7
Figura 2.5 – Permeabilidade do PLA em comparação com outros polímeros comuns [2]. ..	9
Figura 2.6. Comparação da T_g e T_m do PLA com outros termoplásticos [19].	10
Figura 2.7 - Plastificantes monoméricos (ésteres de citrato e adipato) [22]	17
Figura 2.8 - Plastificantes Oligoméricos [22].....	18
Figura 2.9 – Plastificantes poliméricos [22].....	18
Figura 2.10 - Possíveis misturas de plastificantes [22].	19
Figura 3.1 - Sistema reacional do monoéster [36].....	25
Figura 3.2 - Sistema reacional de síntese dos oligómeros do ácido láctico [36].....	26
Figura 4.1 - Reação de síntese do MONO-ISO.	31
Figura 4.2 - Espectro de ^1H RMN do MONO-ISO.....	31
Figura 4.3 - Reação do LA com o álcool ramificado para obtenção do OLA-ISO.	32
Figura 4.4 - Espectro de ^1H RMN do OLA-ISO.....	32
Figura 4.5 - Reação de síntese do OLA_GL.	33
Figura 4.6 – Possíveis estruturas obtidas pela reacção do glicerol ao LA.	34
Figura 4.7 - ^1H RMN do OLA-GL	34
Figura 4.8 - Reação de síntese do OLA-HEMA.....	35
Figura 4.9 - Espectros de RMN H^1 dos OLA-HEMA.....	36
Figura 4.10 - Curvas de fluxo de calor do 1º ciclo de aquecimento das misturas com (a) MONO-ISO, (b) OLA-ISO, (c) OLA-GL e (d, e, f) OLA-HEMA.	37
Figura 4.11 - Curvas de fluxo de calor dos ciclos de arrefecimento e 2º ciclo de aquecimento das misturas com (a) MONO-ISO, (b) OLA-ISO, (c) OLA-GL e (d, e, f) OLA-HEMA.	40
Figura 4.12 – Curvas de módulo elástico e correspondente $\tan \delta$ em função da temperatura a 1 Hz, para (a) MONO-ISO, (b) OLA-GL e (c, d, e) OLA-HEMA.	43
Figura A.1- Curvas de módulo elástico em função da temperatura a 1 Hz e a 10 Hz, para (a) MONO-ISO, (b) OLA-GL e (c, d, e) OLA-HEMA.....	51
Figura A.2 - Curvas da $\tan \delta$ em função da temperatura a 1 Hz e a 10 Hz, para (a) MONO-ISO, (b) OLA-GL e (c, d, e) OLA-HEMA.....	52

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I -Resumo de do estudo da permeabilidade do PLA [2].....	9
Tabela II - Características gerais do PLA amorfo, de uso comercial, processado por injeção de molde (adaptado de [2])......	11
Tabela III - Comparação das propriedades típicas do PLA com as de termoplásticos de base química mais usados (adaptado de [22])......	12
Tabela IV - Propriedades térmicas e mecânicas do PLA plastificado com ésteres de citrato [29].	20
Tabela V - Quantidades de reagentes utilizadas na preparação dos oligômeros de LA.....	26
Tabela VI - Formulação das misturas de PLA por mistura reativa	27
Tabela VII - Dados de interesse retirados das curvas de fluxo de calor do 1º ciclo de aquecimento. (T _g - temperatura de transição vítrea; T _m -temperatura de fusão; T _{cc} -temperatura de cristalização a frio; ΔH _m -entalpia de fusão; ΔH _{cc} -entalpia de cristalização e χ-percentagem de cristalinidade ($\chi = (\Delta H_m - \Delta H_{cc})/93,4*100$).	38
Tabela VIII - Dados de interesse retirados das curvas de fluxo de calor do ciclo de arrefecimento e do 2º ciclo de aquecimento. (T _g - temperatura de transição vítrea; T _m -temperatura de fusão; T _{cc} -temperatura de cristalização a frio; ΔH _m -entalpia de fusão; ΔH _{cc} -entalpia de cristalização e χ-percentagem de cristalinidade ($\chi = (\Delta H_m - \Delta H_{cc})/93,4*100$).	41
Tabela IX - Temperaturas de transição vítrea (T _g) e módulo elástico (E') determinadas por DMTA.	44
Tabela X - Resultados dos testes de migração, comparando o PLA puro com as restantes misturas plastificadas.	45

SIMBOLOGIA E SIGLAS

- AR- Álcool Ramificado
AM- Anidrido Maleico
ATbC- Citrato de Tributílaceto
DCP- Peróxido de Dicumilo
DMTA- Análise Dinâmica Termomecânica
DSC- Calorimetria Diferencial de Varredura
FDA- *US Food and Drugs Administration*
HEMA- Metacrilato de 2-Hidroxietilo
HIPS – Poliestireno de alto impacto
HQ- Hidroquinona
LA – Ácido Láctico
M_n- Peso Molecular Numérico
M_w- Peso Molecular Ponderal
PEG- Poli(Etileno Glicol)
PET- Poli(Teraftalato de Etileno)
PP – Polipropileno
PLA – Poli (ácido láctico)
PLLA – Poli (L-lactídeo)
PS – Poliestireno
REx – Extrusão Reativa
RMN- Ressonância Magnética Nuclear
ROP – Polimerização por abertura de anel
TbC – Citrato de Tributílo
T_g- Temperatura de Transição Vítrea
T_m- Temperatura de Fusão
UR – Unidades de Repetição
WVTR- rácio de transmissão de vapor de água

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação e Objetivos

O extraordinário interesse e crescimento da utilização de biopolímeros deve-se a diversos fatores, entre eles, o aumento da procura de produtos ambientalmente sustentáveis, o desenvolvimento de matérias-primas de base bio, e, essencialmente pelo aumento da restrição do uso de polímeros de origem petroquímica com uma elevada “carbon footprint” [1]. A consciencialização da preservação do ambiente, aliada a regulamentações governamentais cada vez mais severas, levaram a que os cientistas tentassem preparar polímeros tendo por base monómeros de origem renovável. [2]. De entre estes polímeros, o poli(ácido láctico) (PLA) tem merecido lugar de destaque. O PLA é um poliéster alifático produzido a partir do ácido láctico (LA) que, por sua vez é obtido a partir de matérias-primas renováveis (p.e., cana do açúcar) [3].

O PLA é biodegradável, podendo ser facilmente processado nas maquinarias convencionais de produção de peças plásticas [1,2,4]. Para além disso, estudos recentes apontam para uma redução da energia de produção do PLA entre os 25-55% face à produção de polímeros de base petroquímica, e estima-se que, no futuro, se consiga reduzir em mais 10%. Esta poupança energética torna-o promissor no que concerne aos custos de produção [2].

Ao longo dos últimos anos, o PLA tem sido visto como um potencial substituto dos polímeros de base petroquímica, em diversas indústrias, nomeadamente na indústria alimentar (fabrico de embalagens rígidas e filmes) e indústria têxtil [4]. Uma das razões que o torna ambientalmente interessante é o facto do balanço final da quantidade de CO₂ gerado durante a sua biodegradação ser equilibrado pela retirada de CO₂ durante o crescimento das matérias-primas vegetais que lhe deram origem.

No entanto, o PLA apresenta algumas desvantagens que impedem a expansão da sua utilização. O PLA é um material muito quebradiço, com menos de 10% de alongamento à rotura, e embora a sua resistência à rotura seja comparável à do

poli(tereftalato de etileno) (PET), a sua baixa tenacidade limita a sua utilização em aplicações que requerem deformação plástica, para níveis de tensão mais elevada [5].

No sentido de tentar ultrapassar as lacunas do PLA no que respeita às propriedades termomecânicas, neste trabalho irá recorrer-se à plastificação através da mistura reativa do PLA com vários plastificantes, nomeadamente um monoéster derivado de um álcool ramificado e diferentes oligómeros de ácido láctico. Após mistura reativa do PLA com os plastificantes e posterior prensagem a quente serão analisadas as propriedades do PLA através de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), análise dinâmica termomecânica (DMTA), ensaios de tração e ensaios de migração.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Breve historial sobre o Poli (ácido láctico)

O primeiro registo de polimerização do PLA é datado de 1845, por Théophile-Jules, por policondensação do LA. [6]. Em 1932, Carothers (DuPont), desenvolveu a polimerização através do lactídeo [2], mas apenas se conseguiu obter um PLA de baixo peso molecular, sem propriedades interessantes. Em 1954, a DuPont produziu e patenteou um polímero com peso molecular superior. Em 1968, Santis e Kovacs relataram o desenvolvimento de PLLA (poli(L-lactídeo)) pseudo-ortorrômbico com estrutura de cristal [2]. No final da década de 70, o PLA e os seus copolímeros foram desenvolvidos essencialmente para aplicações biomédicas, e devido às suas características de biocompatibilidade e bioabsorção foram utilizados em muitas aplicações farmacêuticas, tais como, sistemas de libertação de fármacos, encapsulamento e libertação de proteínas, desenvolvimento de microesferas e hidrogéis [2]. Nos dias de hoje, as aplicações biomédicas do PLA foram estendidas à engenharia de tecidos, incluindo aplicações em material ósseo, assim como na utilização em suturas e próteses. Em meados da década de 90, às mãos da Cargill Inc. (EUA), deu-se um enorme desenvolvimento, e no sentido de ultrapassar a questão do baixo peso molecular foi desenvolvida a polimerização por abertura de anel (ROP), que possibilitou sintetizar PLA com alto M_w [4]. Nos dias de hoje, existem várias vias para fabricar PLA, sendo que nenhuma delas é simples ou fácil de executar, pois requerem um controlo rigoroso das condições, como a temperatura, a pressão e o pH, o uso de catalisadores e longos períodos de polimerização

O mercado dos biopolímeros está em franca ascensão e a expectativa, em termos comerciais e ambientais, é cada vez maior. Em 2014 foi publicado um estudo, da BCC Research, com a estimativa, em relação à utilização global de bioplásticos, na ordem dos 1400 kt (toneladas métricas), e com uma previsão de aumento para 6000 kt, para 2019, traduzindo-se num aumento da capacidade global de produção, em 2019, de 7,8 milhões de toneladas [2]. Particularizando para o PLA, prevê-se um crescimento rápido nos próximos anos, rondando os 800 kt/ano, (Figura 2.1) [2].

Evolução da capacidade mundial de produção de PLA

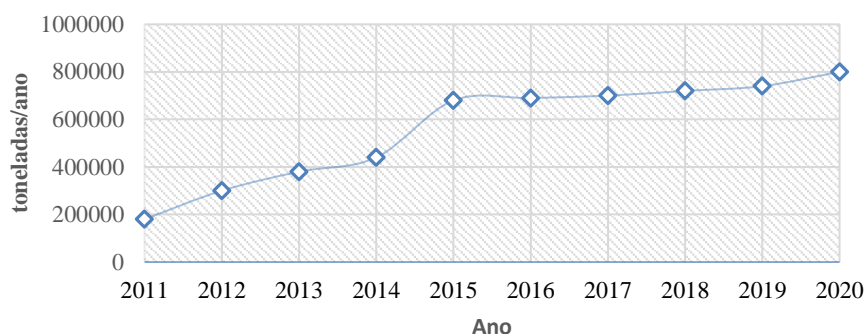


Figura 2.1 - Evolução da capacidade mundial da produção de PLA (adaptado [2])

Os principais produtores de PLA estão localizados na Alemanha, na Holanda, nos EUA, entre outros. Os fabricantes com maior peso no mercado são a *DuPont and Plantic Alliance* (EUA), *Galactic* (Bélgica), *ADM* (EUA), *NatureWorks LLC* (EUA), *Mitsui Chemicals* (Japão), *Cargill Dow Polymers LLC* e *Shimadzu Corp* (Japão) [2,4].

A *US Food and Drug Administration* (FDA) e as autoridades regulamentares europeias aprovaram as resinas de PLA para todo o tipo de aplicações, na área alimentar, e para algumas aplicações médicas, como sistemas de libertação de fármacos [4].

2.2. Ácido Láctico: o monómero do póli(ácido láctico)

O ácido láctico (ácido 2- hidroxipropanóico, LA) é o constituinte unitário do PLA. Uma vez que é uma molécula quiral existe na forma de dois estereoisómeros (Figura 2.2), L- e D- ácido láctico, sendo o “L” a forma natural e mais comum, muito embora a forma “D” possa ser produzida por microorganismos ou por via da racemização [2].

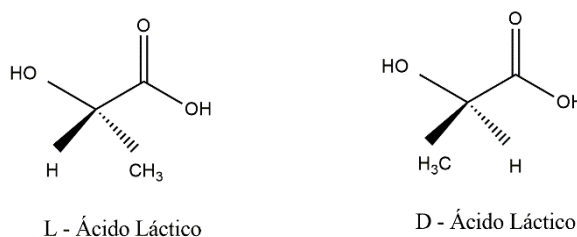


Figura 2.2 – Estereoisómeros do ácido láctico (adaptado de [8])

O LA é um ácido orgânico que pode ser produzido por síntese química ou por fermentação. O processo por fermentação usa fontes 100% renováveis, como o milho, a cana de açúcar, o trigo, facto que torna este monómero tão atractivo [2,4]. Este método de processamento é muito específico, levando à produção de LA constituído por, cerca de, 99.5% *L*-LA e 0.5% *D*-LA (Figura 2.3).

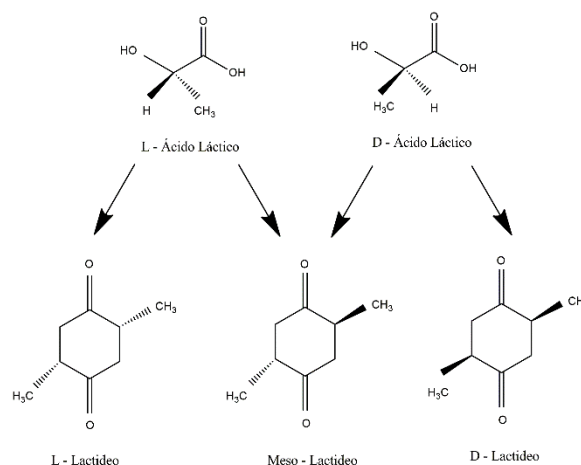


Figura 2.3 - Estereoisómeros do ácido láctico (adaptado de [7])

A síntese química do LA, que é baseada principalmente na hidrólise do lactonitrilo por ácidos fortes, resulta numa mistura racémica, ou seja, 50% de *D*-LA e 50% de *L*-LA [4]. Enquanto que o estereoisómero “D” só pode ser produzido por sistemas bacterianos, o estereoisómero “L” pode ser produzido em humanos e outros mamíferos, assim como por sistemas bacterianos. A maioria do LA para fins comerciais é obtido através de fermentação bacteriana de hidratos de carbono. Os organismos usados para a obtenção do isómero “L” são, maioritariamente, *Lactobacilli amylophilus*, *L. bavaricus*, *L. casei*, *L. maltaromicus* e *L. salivarius*. Para produzir isómeros “D”, ou mistura de ambos, são usadas as estirpes, tais como, *L. delbrueckii*, *L. jensenii*, ou *L. acidophilus* [8].

2.3. Produção do PLA

O PLA é produzido essencialmente por duas vias (Figura 2.4) [9]:

- a) policondensação direta do LA;
- b) ROP do dímero cíclico.

A primeira via (a) envolve a remoção de água, por condensação, sob alto vácuo e temperatura [10]. Do emprego deste método resulta, predominantemente, PLA de peso molecular baixo a intermédio, principalmente devido à dificuldade da remoção de água e impurezas. Contudo, é de referir, que a Mitsui Toatsu Chemicals patenteou uma destilação azeotrópica, usando um solvente com alto ponto de ebulição, para remover a água no processo de esterificação direta, resolvendo o problema da viscosidade no meio reacional e assim, obter PLA de alto peso molecular [11]. Dos estudos feitos nesta matéria, foi relatado que, de entre as desvantagens desta técnica destacam-se o facto de ser necessária a recuperação do solvente, a mudança de cor do produto final e a racemização [12].

A maneira mais comum para obter PLA de alto peso molecular é através da ROP do L-lactídeo (via b), que permite obter PLA de alto peso molecular. A grande vantagem deste processo face à esterificação direta reside no facto de na ROP não se formar qualquer sub-produto de reação que tenha de ser removido. A polimerização do lactídeo pode ocorrer no **estado fundido, na massa, em solução** ou **em suspensão**. No **estado fundido**, a primeira fase ocorre a uma temperatura abaixo do ponto de fusão dos polímeros resultantes da reação. Ao longo da reação, verifica-se um aumento da viscosidade e quando esta atinge um valor que impossibilita uma agitação eficaz a temperatura é aumentada para valores acima do ponto de fusão do polímero, sendo frequente a ocorrência de reações secundárias que comprometem o desempenho do produto final. A **polimerização na massa** é realizada a temperaturas abaixo do ponto de fusão do polímero, permitindo obter polímeros com pesos moleculares mais elevados do que os alcançados na polimerização no estado fundido, pois na gama de temperatura a que se dá a reação não é favorável à ocorrência de reações secundárias. Na **polimerização em solução** é usado um solvente, que promove a eliminação dos problemas de transferência de calor resultantes da viscosidade, presentes nos dois tipos de polimerização anteriores. Tem a vantagem de ser um método mais reprodutível que os anteriores, porém tem o problema de ser necessário remover o solvente no final da polimerização [7].

A produção de PLA, através do lactídeo, resulta em 3 potenciais formas (Figura 2.3): PDLA (também conhecido como poli(*D*-lactídeo)), PLLA (também conhecido como poli(*L*-lactídeo)) e PDLLA (também conhecido como poli(*D,L*-lactídeo)) [2].

Isostáticos e opticamente ativos, o PLLA e o PDLA são cristalinos. O PDLLA é relativamente atáctico e opticamente inativo, e amorfo [4].

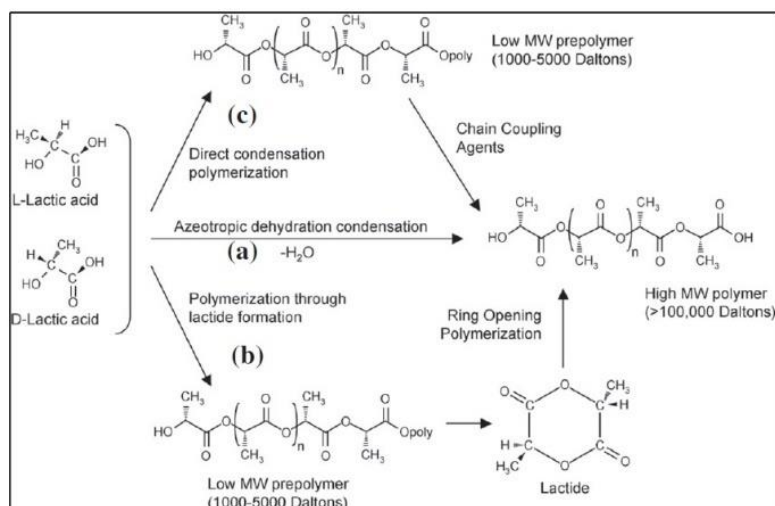


Figura 2.4 - Vias de polimerização para a produção de PLA [1].

Comparando com o ROP, a polimerização direta tem menos passos de fabricação, com custos menores e é mais fácil de manusear e comercializar. Contudo a sua principal desvantagem reside no facto do polímero resultante ser de baixo peso molecular, em grande parte devido à dificuldade de remoção de água do sistema [13].

2.4. Propriedades do PLA

2.4.1. Cristalinidade

As propriedades do PLA dependem da quantidade relativa de cada estereoisómero presente na sua estrutura, do tipo de processamento, tempo de têmpera e peso molecular. Uma propriedade importante nos polímeros é o rácio de cristalinidade, que corresponde à porção da área cristalina em função da região amorfa. A cristalinidade influencia muitas propriedades dos polímeros, nomeadamente, a dureza, tensão de rotura, rigidez e ponto de fusão.

O PLA que contenha uma quantidade de isómero L superior a 90% tende a ser cristalino. A temperatura de fusão (T_m) e a temperatura e transição vítrea (T_g) tendem a diminuir com a diminuição da quantidade de isómero L na estrutura [2].

2.4.2. Solubilidade

Na generalidade, o PLA é solúvel em dioxano, acetonitrilo, clorofórmio, cloreto de metileno, 1,1,2- tricloroetano, ácido dicloroacético. À temperatura ambiente o etilbenzeno, o tolueno, a acetona e o tetrahidrofurano só conseguem dissolver uma pequena parte de PLA, contudo quando aquecidos até à temperatura de ebulição passam a ser solventes eficazes deste material. Os polímeros à base de LA não são solúveis em água, em álcoois, como o metanol, etanol e propilenoglicol, e hidrocarbonetos lineares, como o hexano e o heptano [2].

2.4.3. Degradação

A degradação do PLA ocorre em dois estágios. Numa primeira fase dá-se a hidrólise, após vários meses de exposição à humidade, com a cisão aleatória os grupos éster da cadeia primária sem presença de enzimas, levando à redução do peso molecular. Na segunda fase, o peso molecular é reduzido até ao ácido láctico e os oligómeros de baixo peso molecular são naturalmente metabolizados por microrganismos produzindo dióxido de carbono e água.

A taxa de degradação dos polímeros é, principalmente, determinada pela reatividade do polímero com a água. Qualquer fator que influencie a reatividade, tais como o tamanho e a forma das moléculas, temperatura, humidade, cristalinidade, % de isómero, concentração residual de ácido láctico, peso molecular e difusão de água, irá afetar a taxa de degradação do polímero [2]. Uma das características que torna o PLA ambientalmente interessante é a sua taxa de degradação, na ordem dos 6 meses a 2 anos, ser largamente inferior comparando com os polímeros convencionais, de base petroquímica, que rondam os 500-1000 anos [14].

2.4.4. Permeabilidade

Um dos fatores mais importantes nos polímeros para embalagem de comida é o efeito barreira contra vapor de água e moléculas aromáticas [2]. As propriedades de permeabilidade de gases do PLA (L:D com um rácio de 96:4) foram estudadas por Lehermeier [14] estando resumidas na Figura 2.5. O autor concluiu que a ramificação da cadeia principal e pequenas mudanças no rácio L:D não tem interferência na capacidade de barreira a gases, mas a cristalinidade do filme alterou significativamente e de forma positiva, a impermeabilidade do polímero. Por exemplo, devido à alta cristalinidade dos filmes de PLA biaxialmente orientados, a permeabilidade aos CH₄ é 4,5 vezes mais baixa que nos outros filmes.

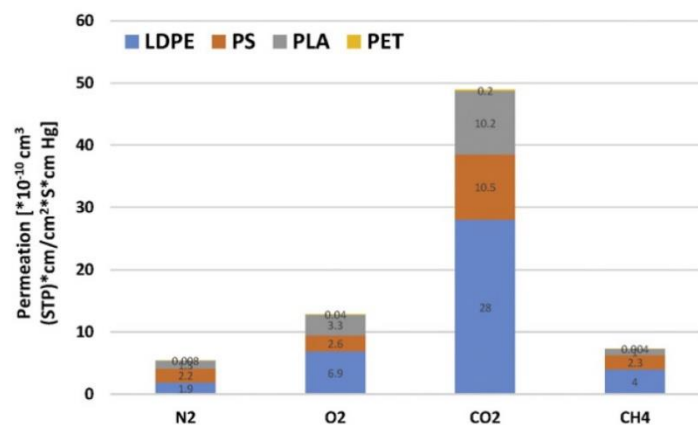


Figura 2.5 – Permeabilidade do PLA em comparação com outros polímeros comuns [2].

A tabela I resume os resultados, obtidos durante um dia, de um estudo recente de Shogren [15] sobre o rácio de transmissão de vapor de água (WVTR), para polímeros cristalinos e amorfos, sendo que é visível que o PLA cristalino, apresenta melhores resultados ao nível do WVTR.

Tabela I -Resumo de do estudo da permeabilidade do PLA [2]

Temperatura (°C)	WVTR _{PLA cristalino} (g/m ²)	WVTR _{PLA amorfo} (g/m ²)
6	27	54
25	82	172
49	333	1100

Foi estudado com mais detalhe, por Tsuji [16], o efeito da % de D-lactídeo, o grau de cristalinidade e o peso molecular, no WVTR. Foi observado que o WVTR, nos filmes de PLA, diminui com o aumento da cristalinidade, dos 0% até os 20%, estabilizando para cristalinidade superior a 30%. O autor sugeriu que esta mudança era devido à maior resistência à permeação do vapor de água das regiões amorfas nos polímeros com maior grau de cristalinidade em comparação com as regiões amorfas dos polímeros com menor grau de cristalinidade.

Num estudo elaborado por Auras [17] foram comparados os comportamentos de PLA orientado (OPLA), PET e poliestireno orientado (OPS), no que diz respeito a propriedade físicas, mecânicas e de barreira de gases. Do estudo foi concluído que, em termos de barreira de vapor de água, o PET obteve melhores resultados, seguido pelo OPS e OPLA. No que concerne à barreira de oxigénio, o PET apresenta um coeficiente de permeabilidade de oxigénio mais baixo, seguido pelo OPLA e pelo OPS, que apresenta um comportamento de permeabilidade ao oxigénio muito pobre. Estes estudos corroboram o facto de o PLA ser adequado para a embalagem de comida, num vasto leque de aplicações, tais como para a embalagem de carne fresca, caixas para comida *take away*, e garrafas de água.

2.4.5. Propriedades Térmicas

Semelhante a muito polímeros termoplásticos, o PLA semi-cristalino, exhibe T_g e T_m . Acima do T_g ($\sim 58^\circ\text{C}$) o PLA tem comportamento de borracha, enquanto que abaixo do T_g , tem comportamento de vidro [18].

Na Figura 2.6 são apresentados os valores de T_g e T_m do PLA e outros polímeros comuns, onde se pode ver que os valores de T_g e T_m são relativamente elevados comparando com os outros materiais.

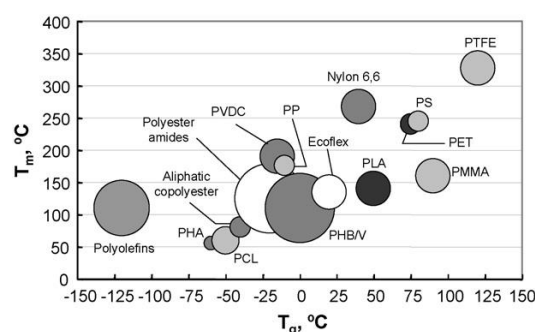


Figura 2.6. Comparação da T_g e T_m do PLA com outros termoplásticos [19].

A T_g do PLA é dependente do peso molecular, da pureza ótica e da história térmica do polímero. Este valor também depende da proporção de estereoisómeros; assim, PLA com um maior teor de L-LA tem valores de T_g maiores do que o mesmo polímero com a mesma quantidade de D-LA [20].

2.4.1. Propriedades Físicas e Mecânicas

As propriedades físicas e mecânicas são muito importantes para a escolha de um material a usar, para um determinado fim. Na Tabela II estão apresentadas as características gerais do PLA amorfo.

Tabela II - Características gerais do PLA amorfo, de uso comercial, processado por injeção de molde (adaptado de [2]).

Característica	Unidade	Quantidade
Físicas:		
M_w	g/mol	66.000
T_g	°C	55
T_m	°C	165
Calor específico a 55 °C	J/kg.°C	1590
Condutividade Térmica a 48°C	W/m. °C	0,111
Óticas:		
Transmissão da luz UV		
190 até 200 nm		< 5%
225 até 250 nm		85%
>300 nm		95%
Transmissão da luz visível		
		95%
Mecânicas:		
Resistência à tração	MPa	59
Alongamento à rotura	%	7
Modulo de Elasticidade/Módulo de Young	GPa	3,5/1,3
Módulo de corte	GPa	1,3
Coefficiente de Poisson	--	0.36

Quando comparando com mais rigor as propriedades do PLA com os polímeros de base petroquímica mais usados entende-se o porquê este biopolímero ser tão promissor. O PLA tem resistência à tração, módulo e alongamento à rotura semelhante ao PS, que é um polímero de base petroquímica comum, em muitos produtos industriais e domésticos [22]. Apesar da sua elevada rigidez, quando comparado com termoplásticos comuns, como o PET, PS, HIPS e PP, corroborado pelos dados da Tabela III, o PLA tem uma fragilidade intrínseca, que pode levar a um condicionamento nas suas aplicações, em especial onde é requerida resistência mecânica, como a deformação plástica a taxas elevadas de impacto e de alongamento [22].

Tabela III - Comparação das propriedades típicas do PLA com as de termoplásticos de base química mais usados (adaptado de [22]).

Propriedades	PLA	PET	PS	HIPS	PP
T _g (°C)	55	75	105	-	10
Resistência à tração (MPa)	59	54	45	23	31
Alongamento à rotura (%)	7	130	7	45	120
Resistência de impacto Izod (J/m)	13	59	27	123	27 (i-PP)
Custo (€)	1,14-1,70	0,79-0,82	1,12-1,15	1,15-1,17	1,31-1,33

2.5. Processamento do PLA

Dentro das vantagens já conhecidas do PLA, soma-se o facto do processamento ser feito, na generalidade, na maquinaria usada para processar os polímeros convencionais evitando, por isso, o investimento em larga escala, para a introdução deste material de uma forma mais expressiva no mercado. Seguem-se alguns métodos de processamento industriais comumente usados para processar o PLA [19].

- **Secagem e extrusão**

Antes de se proceder ao processamento do PLA, o polímero deve ser devidamente seco, numa gama de temperaturas entre os 80-100°C, para prevenir uma hidrólise excessiva, com conseqüente diminuição acentuada do peso molecular. A extrusão

é a técnica mais comum e usualmente o PLA é fundido juntamente com diversos aditivos [23].

- **Moldagem por injeção**

A moldagem por injeção é uma técnica amplamente usada quando o produto final são peças, especialmente de formas mais complexas e com controlo dimensional mais exigente, em material polimérico termoplástico [24].

- **Moldagem por Sopro**

Esta técnica é usada, por excelência, para a produção de garrafas. O PLA é especialmente interessante, no que diz respeito ao armazenamento de líquidos em garrafas. Há que ter em atenção que, no ponto de evolução da formulação atual do PLA, este apenas é viável para líquidos que não são sensíveis ao oxigénio, como a água ou o leite pasteurizado [24].

- **Extrusão de filme por sopro**

Na extrusão de filme por sopro, o PLA fundido em forma de filme ou folha, é transportado por um sistema de tubos giratórios, até que chega a uma parte da produção onde é inflado dando lugar, assim, a tubos de paredes muito finas e com um valor de diâmetro que corresponderá ao diâmetro final do saco plástico em produção [23]. Este método é o mais usado na produção de sacos plásticos.

- **Termoformagem**

A termoformagem é comumente usada para a produção de embalagens que não possuam características muito exigentes, tais como copos, pratos e talheres descartáveis, recipientes para comida *take-away* e tampas de garrafas [19].

2.6. Plastificação

2.6.1. Generalidades

A plastificação, genericamente, é definida como o processo que leva à alteração das propriedades mecânicas e térmicas de um dado polímero. Este processo resulta numa redução da rigidez à temperatura ambiente, numa diminuição da T_g , num aumento da resistência ao, e num aumento do alongamento à rotura à temperatura ambiente [25]. Os aditivos que conferem a plastificação de polímeros são chamados de plastificantes. Estes compostos apresentam uma volatilidade baixa e, quando adicionados aos polímeros, proporcionam uma diminuição do intervalo de temperaturas de amolecimento do material, enquanto que facilitam o seu processamento e aumentam a sua flexibilidade e ductilidade [26]. Existem dois grupos principais de plastificantes: os **plastificantes internos** e os **plastificantes externos**.

Os **plastificantes internos** são parte integrante do material polimérico, sendo que, a molécula responsável pela plastificação é ligada à estrutura polimérica por ligações covalentes, por intermédio de reações de copolimerização. A inclusão destas moléculas impede que as cadeias empacotem de forma eficaz, levando a que se tornem mais desordenadas, consequentemente levando ao aumento do volume livre entre as cadeias. Os sistemas poliméricos com adição de plastificantes internos resultam, preferencialmente, em co-polímeros aleatórios simples. No entanto, a plastificação interna pode também incluir a introdução de cadeias laterais, sejam elas substituintes ou ramos enxertados.

Os **plastificantes externos** são compostos com baixa pressão de vapor e interagem com o polímero, sem que ocorra qualquer reação química, especialmente a temperatura elevada, por via da sua capacidade solvente e poder de inchaço [25]. Estes compostos são amplamente usados na indústria, pois permitem a obtenção de combinações de propriedades mais satisfatórias e permitem ao fabricante uma flexibilidade de formulações maior em comparação com os plastificantes internos. Os plastificantes externos podem ser divididos em plastificantes solventes, ou plastificantes primários, e plastificantes não-solventes, também conhecidos como plastificantes secundários.

A cristalinidade do polímero afeta a atuação do plastificante. Perante um polímero amorfo, qualquer plastificante tem um comportamento semelhante a um solvente, sendo que, com condições adequadas, eventualmente, o polímero é solubilizado pelo

plastificante. O plastificante que leva a este comportamento é designado por plastificante secundário. Na presença de um polímero cristalino ou semi-cristalino, os plastificantes primários penetram tanto nas regiões amorfas como nas regiões cristalinas [25].

Existem factores que devem ser tidos em conta pois promovem uma oposição à plastificação. As **forças intermoleculares** (forças de dispersão, forças de indução, ligações de hidrogénio) não devem ser esquecidas, pois sendo a principal função do plastificante interpor-se entre as cadeias de polímero, um dos principais obstáculos são as forças atrativas entre as moléculas do polímero, que dependem da estrutura química e física do polímero. No entanto, também é importante considerar as forças intermoleculares entre as próprias moléculas de plastificante e entre plastificante e polímero. Todas as interações, ou seja, plastificante-plastificante, plastificante-polímero e polímero-polímero, devem ser da mesma ordem de grandeza, sob pena de poder não haver ação plastificante. A **crystalinidade** é outro dos fatores a ter em conta. As cadeias de polímeros que possuem uma estrutura regular, não apenas quimicamente, mas também estereamente, são capazes de cristalizar em condições adequadas, quer a partir da massa fundida, quer da solução. Isso significa que as moléculas da cadeia mudam de um estado desordenado para um estado ordenado [25].

Se por um lado é necessário ter em conta quais são os factores que promovem uma oposição à plastificação também há requisitos, que devem ser considerados, para otimizar a eficiência da plastificação, tais como **capacidade solvente**, **compatibilidade**, **eficiência** e **permanência** do plastificante. Para além disso, também deve ter baixa volatilidade, estabilidade térmica e estabilidade à luz e pouco odor [25].

Capacidade solvente: o plastificante deve, genericamente, ter um elevado grau de solubilidade para o polímero. Para polímeros cristalinos os plastificantes primários vão ser capazes de penetrar nas regiões ordenadas e desordenadas, enquanto que os plastificantes secundários só têm a capacidade de penetrar as regiões amorfas. Contudo, deve ser considerado que, quando um plastificante de baixo peso molecular penetra nas regiões cristalinas, algumas propriedades dependentes da cristalinidade podem ficar comprometidas, tais como a resistência à tração e módulo de elasticidade. Em casos onde

estas propriedades sejam relevantes será importante que seja usado um plastificante secundário [25].

Compatibilidade: o plastificante deve ser compatível com o sistema polimérico tanto à temperatura de processamento, como na gama de temperaturas de utilização. A exposição posterior do artigo plastificado a substâncias ou condições comuns, tais como água, óleo, oxigénio, ou a luz solar, não deve condicionar o equilíbrio de compatibilidade. Existem outros factores que perturbam o grau de compatibilidade, tais como, a polaridade, o tamanho e a estrutura química do plastificante [25].

Eficiência: o termo “eficiência plastificante” é utilizado para relacionar uma modificação desejável das propriedades de um determinado produto com a quantidade de plastificante necessária para conseguir este efeito. Por exemplo, a eficiência de vários plastificantes na "plastificação" de um dado polímero pode ser expressa em termos da depressão da T_g por moles, ou fração em volume de plastificante. Assim sendo, não existe um valor absoluto para a eficiência de um determinado agente plastificante, e a eficiência relativa de diferentes plastificantes vai depender da propriedade de polímero que é utilizada para medir a eficiência plastificante. Para além do tamanho e do peso molecular, um dos factores mais importantes que determina a eficiência plastificante é a taxa de difusão do agente plastificante na matriz polimérica. Do ponto de vista da dinâmica de solvatação-dessolvatação entre as moléculas do plastificante e as cadeias do polímero, quanto maior for a taxa de difusão, maior será a eficiência do composto como agente plastificante. No entanto, as altas taxas de difusão correspondem geralmente a pequenas moléculas que, infelizmente, também estão sujeitas a uma maior tendência de migração [25].

Permanência: a permanência de um plastificante, isto é, a sua tendência para permanecer no material plastificado, depende do tamanho da molécula de plastificante e da sua taxa de difusão através da matriz polimérica. Quanto maior for a molécula de plastificante, menor será a sua pressão de vapor, ou volatilidade e, portanto, maior será a sua permanência. Isso explica a popularidade de certos plastificantes poliméricos, tais como poliésteres, apesar do seu preço relativamente elevado. Outros factores, tais como a polaridade e pontes de hidrogénio, também, evidentemente, afetarão a pressão de vapor do

plastificante. A taxa de difusão das moléculas de plastificante no seio da matriz do polímero também vai determinar a permanência do plastificante. Apesar de plastificantes com alta taxa de difusão proporcionarem uma maior eficiência de plastificação, estes tendem também a exibir um baixo tempo de permanência [25].

2.6.2. Tipos de Plastificantes

Como já foi amplamente referido o PLA, apesar das suas promissoras características, é frágil à temperatura ambiente, tornando-o inapto para aplicações que exijam uma boa resistência mecânica. Para colmatar esta desvantagem é comum fazer a sua plastificação. Para um plastificante ser interessante, do ponto de vista do processo, deve ter um peso molecular adequado para permitir uma boa miscibilidade com o polímero, ser não-tóxico e não-volátil, reduzir a T_g até aos valores pretendidos de serviço e apresentar valores de migração baixos, e para ser aliciente, do ponto de vista ambiental, deve ser de origem renovável e ser biodegradável [27].

As classes de plastificantes são delimitadas pelo número de unidades de repetição (UR). Assim, os plastificantes elementares são os chamados plastificantes monoméricos, e apresentam um baixo peso molecular (Figura 2.7).

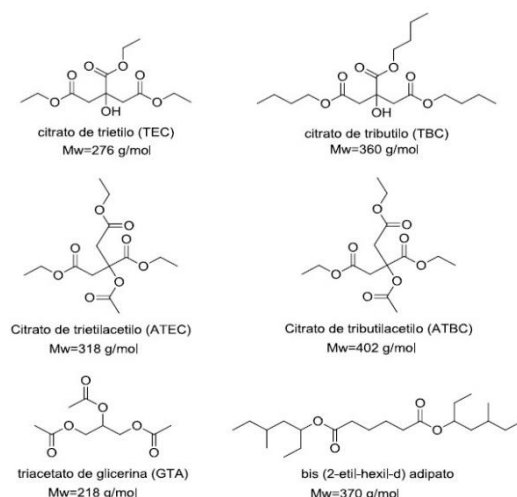
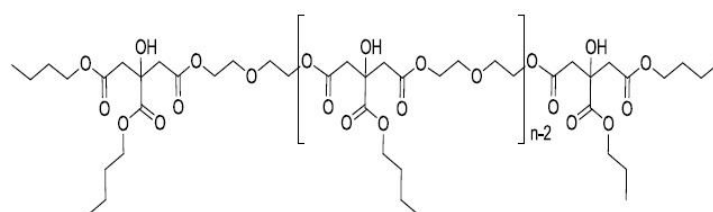
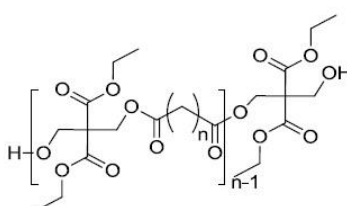


Figura 2.7 - Plastificantes monoméricos (ésteres de citrato e adipato) [22]

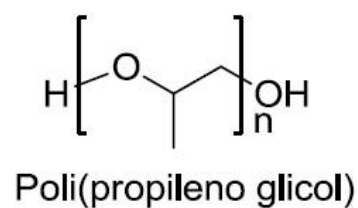
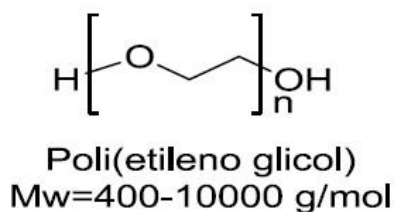
Os plastificantes oligoméricos, apresentam um maior número de UR, comparando com os monoméricos, mas ainda assim têm uma quantidade limitada de UR (Figura 2.8).



Oligomero baseado em TBC

oligoéster baseado em malonato de dietilo *bis* (hidroximetil) (DBM)**Figura 2.8 - Plastificantes Oligoméricos [22].**

Os plastificantes que apresentam um peso molecular mais elevado são chamados de poliméricos (Figura 2.9).

**Figura 2.9 – Plastificantes poliméricos [22].**

Por forma a melhorar o resultado final, também pode ser útil utilizar plastificantes que consistam na mistura de diferentes tipos de plastificantes atrás mencionados (Figura 2.10).

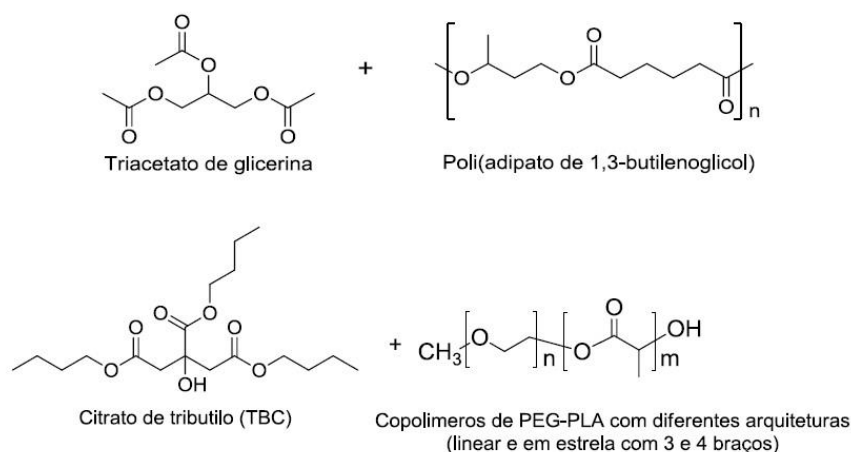


Figura 2.10 - Possíveis misturas de plastificantes [22].

Nos últimos anos somaram-se estudos no sentido de identificar e desenvolver plastificantes e técnicas que colmatem as lacunas do PLA, no que toca às suas propriedades térmica e mecânicas.

Em 1996, Sinclair *et al.* [21] publicaram um estudo que demonstrava como o lactídeo é um agente plastificante eficaz para o PLLA, mas com a desvantagem de exibir uma taxa de migração rápida, muito por conta do seu baixo peso molecular [28]. Com 19,2%, em peso do lactídeo no PLA, o alongamento do PLA plastificado aumentou para 536%, e o módulo de elasticidade diminuiu para 0,66 GPa assim como a tensão de rotura para 29,2 MPa. Os valores característicos de T_g , que rondam os 55-60°C, representaram o maior avanço, neste estudo, diminuindo para 32°C, perante a concentração de 20%, em peso de lactídeo. Contudo, verificou-se a volatilização do lactídeo durante o processamento, em consequência do seu baixo ponto de ebulição. Os autores também recorreram à plastificação do PLA usando oligómeros de LA, levando a um decréscimo da T_g inferior ao obtido com o uso do lactídeo.

Em 1997, Labrecque *et al.* [29] demonstraram boa miscibilidade do PLA com vários ésteres de citrato até 20-30% em peso de plastificante. A tensão de rotura, o alongamento à rotura, a T_g e a T_m são apresentados na Tabela IV, verificando-se alterações significativas nas propriedades em estudo. Com a adição dos plastificantes a tensão de rotura diminuiu significativamente, em torno de 50%, mesmo em concentrações pequenas de plastificante, sendo a descida maior verificada para percentagens superiores de

plastificante. Por outro lado, o alongamento à rotura não mostrou qualquer alteração significativa para percentagens mais baixas, mas aumentou em todos os casos para percentagens mais elevadas. Todos os 4 ésteres de citrato investigados se revelaram eficazes na redução da T_g e da T_m , sendo que a maior eficácia de plastificação foi mais relevante para plastificantes de peso molecular intermédio.

Tabela IV - Propriedades térmicas e mecânicas do PLA plastificado com ésteres de citrato [29].

Composto	T_g (°C)	T_m (°C)	Resistência à tração (MPa)	Elongamento à rotura (%)
PLA	59,1	145,2	51,7	7
Citrato de trietilo (% m/m)				
10	42,1	134,1	28,1	21,3
20	32,6	130,9	12,6	382
30	22,0	126,8	7,2	610
Citrato de tributilo (% m/m)				
10	40,4	143,1	22,4	6,2
20	17,6	139,0	7,1	350
Citrato de trietilacetilo (% m/m)				
10	50,8	141,7	34,5	10
20	30,0	138,1	9,6	320
30	14,2	131,6	7,6	228
Citrato de tributilacetilo (% m/m)				
10	25,4	139,2	17,7	2,3
20	17,0	138,9	9,2	420

Em 2003, Ljungberg *et al.* [30] estudaram, por DMTA, as características do PLA plastificado com citrato de tributilo (TbC) e citrato de tributilo oligomérico, obtidos pela transesterificação do TbC com dietilenoglicol, com três (TbC-3) e sete unidades de repetição (TbC-7). Os resultados de DMTA mostraram a evolução do módulo de armazenamento e de perda, em função da temperatura, para filmes prensados de PLA puro e misturas contendo 15% em peso de plastificante. A queda do módulo de armazenamento sucedeu para temperaturas mais baixas para o material plastificado, comparando com o PLA puro. A mesma tendência foi observada nas curvas de módulo de perda, onde a T_g é expressivamente reduzida para todos os materiais plastificados, sendo que a maior diminuição é obtida para o plastificante com menor peso molecular.

Em 2009, Lemmouchi *et al.* [31] observaram a plastificação do PLA usando uma combinação de TbC e do co-polímero poli(D,L-LA)-b-poli(etileno glicol), PLA-b-PEG, com diversas arquiteturas (di-bloco, tri-bloco e estrela). O TbC, só por si, foi o mais competente na redução da T_g e no aumento do alongamento à rotura, do PLA, comparando com o PLA-b-PEG ou, mesmo, com a mistura de plastificantes. Quando analisado o comportamento do PLA-b-PEG, só por si, verificou-se que os co-polímeros do tipo “dibloco” apresentam uma maior eficácia na diminuição da T_g do que os co-polímeros do tipo “tribloco” ou os co-polímeros em estrela. Quando combinado o TbC com o PLA-b-PEG, do tipo “dibloco”, verificou-se um decréscimo da T_g e das propriedades mecânicas, comparando com o emprego individual do plastificante.

Em 2016, Martin e Avérous [32] estudaram a plastificação do PLA recorrendo ao polietileno glicol (PEG). Concluíram que o PEG, com um peso molecular de 400 g/mol, reduz o módulo de Young (E), do PLLA puro, de 2050 MPa para 1488 MPa, quando está a uma concentração de 10% (m/m), e para 976 MPa, quando está a uma concentração de 20% (m/m). O alongamento à rotura passou de 9% (PLLA puro), para 26% (PEG-10%) e 160% (PEG-20%). No que toca à T_g , é de 67°C (PLLA puro), e diminui com o aumento da quantidade de plastificante, para 54°C (PEG-10%) e para 46°C (PEG-20%).

2.6.3. Plastificação com reação

O emprego da mistura reativa na plastificação surge como um meio de ligar covalentemente os plastificantes à estrutura do polímero, tentando minimizar os problemas de migração quando perante plastificantes de baixo peso molecular e os problemas de separação de fases, quando se utilizam plastificantes oligoméricos ou poliméricos [33].

Na última década foram publicados vários estudos de interesse relevante para o desenvolvimento da plastificação do PLA por mistura reativa. Em 2012, Hassouna, que é uma investigadora com vários artigos publicados no que concerne à mistura reativa e ao estudo do PLA, e colegas [34] ligaram covalentemente citratos à estrutura do PLA. Numa primeira fase, foi ligado o anidrido maleico (AM), à estrutura do PLA, recorrendo a um iniciador radicalar, o Lupersol 101. A este composto foram adicionados os citratos (TbC e ATbC), decorrendo a mistura até que se desse a ligação efetiva destes à cadeia de AM-PLA. A ligação do AM ao PLA foi avaliada por FTIR e quantificada por titulação, após a

eliminação do AM que não reagiu. Com a análise dos resultados de FTIR comprovou-se uma diminuição da banda correspondente ao grupo anidrido, provando assim a ligação dos citratos às funcionalidades anidrido presentes na cadeia de PLA [34]. Comparando os valores do PLA puro com a mistura de PLA+10% AM-PLA com os citratos: a T_g baixa de 60,5°C para um mínimo de 26°C, a T_{cc} passa de 126°C para 89°C e a T_m diminui de 154°C para 149°C. Numa tentativa de compreender se o plastificante se manteria na estrutura, com o passar do tempo, foram analisadas a amostra que apenas tinham na sua composição o PLA e o citrato, passados 6 meses. Nas amostras de PLA-TbC não foi verificado qualquer alteração da T_g condizente com a ausência de migração do plastificante, evento explicado pelo facto do TbC apresentar um grupo hidroxilo livre que poderia estabelecer ligações, por pontes de hidrogénio, com os grupos éster, retardando assim a migração do plastificante. Quanto às amostras de PLA-ATbC, verificou-se um decréscimo da T_g em 10°C, podendo ser explicado pelo facto de que à temperatura a que se deu o envelhecimento, 20°C, as cadeias de PLA terem uma mobilidade considerável, permitindo que estas se rearranjassem, facilitando o processo de migração do plastificante.

Em 2013, Kfoury *et al.* [33] modificaram quimicamente a matriz de PLA, recorrendo a mistura reativa, utilizando derivados de PEG insaturados e de baixo peso molecular, tais como o metacrilato do éster metílico (MAPEG) e acrilato do éster metílico do PEG (AcrylPEG), na presença do iniciador radicalar, Lupersol 101. Os autores, de forma a terem um ponto de comparação no que concerne à eficácia da plastificação, fizeram as misturas sem reacção, do PLA com os derivados do PEG. Os resultados indicaram que a diminuição da T_g , para ambos os plastificantes, por mistura reativa não foi tão surpreendente como o verificado para as amostras plastificadas com recurso à via convencional. Quanto ao alongamento à rotura, o resultado mais expressivo foi da mistura PLA/MAPEG, sem mistura reactiva, com um valor de 313%.

Em 2015, os autores do estudo anteriormente apresentado, Kfoury *et al.* [35] decidiram escrutinar o desempenho do PLA ligado covalentemente com o AcrylPEG, na presença do iniciador radicalar Lupersol 101. Assim, os resultados mostraram que o PLA enxertado com 20% (m/m) de AcrylPEG apresentava melhorias importantes tanto na resistência ao impacto, passando de 2,9 kJ/m² para o PLA puro para 102 kJ/m² para o PLA com AcrylPEG, como no alongamento à rotura, passando de 4% para o PLA pura para 150% para o PLA enxertado. Foi revelado, por DMTA, a imiscibilidade do PLA com o

plastificante, através da existência de dois valores para T_g , -55°C e 44°C , sendo que o valor mais baixo corresponde aos domínios do PEG e a mais alta aos domínios do PLA.

No presente trabalho, tentou-se plastificar o PLA com recurso à mistura reativa tendo sido usados como plastificantes para o PLA, um monoéster derivado de um álcool ramificado e oligómeros de LA com ligações duplas e grupos OH pendentes. Os plastificantes foram depois misturados com o PLA, na presença de peróxido de dicumilo como iniciador radicalar. No caso do OLA com grupos OH pendentes, foi adicionado à mistura o anidrido maleico.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

No decorrer deste trabalho experimental, foram usados diversos materiais. A listagem dos mesmos é apresentada de seguida.

- PLA 2500 HP em *pellets* ($M_n=80000$ g/mol), da NatureWorks LLC;
- L(+) ácido láctico (90%, $M_w = 90,08$ g/mol), da Acros Organics;
- Peróxido de Dicumilo (DSP, 98%, $M_w = 270,37$ g/mol), da Sigma-Aldrich;
- Dimetil Sulfóxido (DMSO, 99,9%, $M_w = 84,17$ g/mol), da Sigma-Aldrich;
- Anidrido Maleico (MA, 99%, $M_w = 98,06$ g/mol), da Riedel-de Haën;
- Álcool Ramificado (AR), da Sasol Germany;
- Clorofórmio (99,2%, $M_w = 119,38$ g/mol), da VWR Chemicals;
- Clorofórmio Deuterado ($CDCl_3$, 99,8%, $M_w = 120,38$ g/mol), da Euriso-top;
- Tolueno (99,99%, $M_w = 92,14$), da Fisher Chemicals;
- Metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA, >95%, $M_w = 130,14$ g/mol), da Tokyo Chemicals Industry;
- Hidroquinona (HQ, >99%, $M_w = 110,11$ g/mol), da BDH Chemicals Ltd;
- Glicerol, ($M_w = 92,09$ g/mol), da José Manuel Gomes dos Santos, Lda.

Os materiais referidos foram usados nas condições de fornecimento, significando que não foram sujeitos a nenhum tratamento, com a exceção dos *pellets* de PLA que foram mantidos numa estufa até à sua utilização.

3.2. Síntese dos Plastificantes

3.2.1. Preparação do monoéster derivado do álcool ramificado (MONO-ISO)

Num balão de fundo redondo foram colocadas 0.09 moles de álcool ramificado e 0.09 moles de anidrido maleico. Adicionaram-se de seguida 150 ml de tolueno e 5.4 moles de hidroquinona. Ao balão foi acoplada uma montagem de *Dean-Stark* e um condensador, Figura 3.1. A reação decorreu durante 24 horas, a 130 °C. Finda a reação, o produto foi recuperado por precipitação em *n*-hexano.

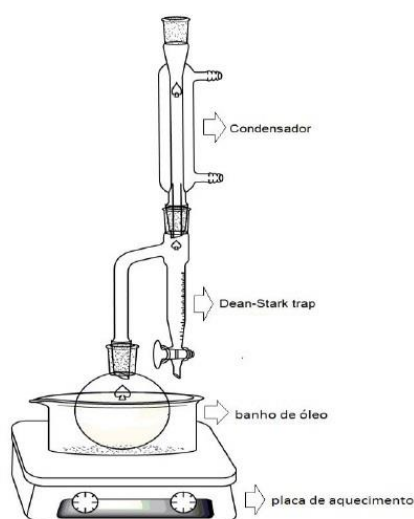


Figura 3.1 - Sistema reacional do monoéster [36]

3.2.2. Preparação dos oligómeros de LA usados como plastificantes

Os oligómeros de LA foram, sintetizados na massa, num reator de 250 ml, apetrechado com um agitador mecânico e um condensador ligado a um balão de recolha de água, sendo esta um produto secundário da reação. Durante toda a reação foi mantido o fluxo de azoto constante. O aquecimento da mistura reacional foi efetuado com uma manta de aquecimento e a temperatura controlada por meio de um termopar mergulhado na

mistura, Figura 3.2. A Tabela V apresenta as quantidades de reagentes, temperaturas e tempos de reação empregues.

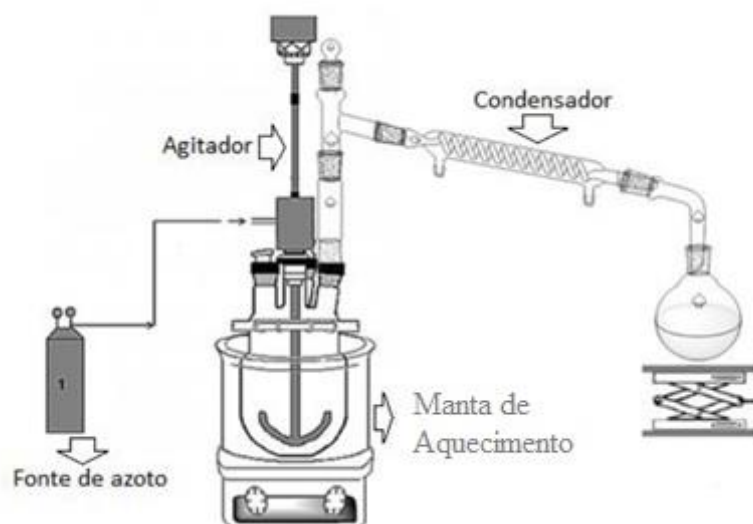


Figura 3.2 - Sistema reacional de síntese dos oligómeros do ácido láctico [36]

Tabela V - Quantidade de reagentes utilizadas na preparação dos oligómeros de LA

Experiência	$M_{n,th}$ (g/mol)	n (LA)	$V_{90\%}$ (LA) (ml)	m(HEMA) (g)	m(ISO) (g)	m(GL) (g)	m(HQ) (g)	Temperatura e Tempo de reação (°C, h)
OLA_ISO	5000	1,2	100,089	-	7,719	-	-	150-4 + 180-6
OLA_GL	5000	1,2	100,089	-	-	1,622	-	150-5 + 180-6
OLA_HEMA (2,5K)	2500	1,2	100,089	4,747	-	-	1,128	150-4 + 180-5
OLA_HEMA (10K)	10000	1,2	100,089	1,139	-	-	1,092	150-4 + 180-6

Neste trabalho também foi usado o OLA/HEMA (5K), que foi sintetizado no decorrer de um trabalho anterior [36].

3.3. Preparação de misturas de PLA com os diferentes plastificantes

A mistura de PLA com os diferentes plastificantes foi levada a cabo por meio de mistura reativa. Numa misturadora do modelo *Brabender Plastograph EC*, apoiada pelo *software WinMix Brabender Mixer Program*, foram colocados os componentes que compunham as diferentes formulações, conforme indica a Tabela VI. Os parâmetros definidos para as misturas foram idênticos para todas as formulações, com uma temperatura de 180°C, a velocidade dos parafusos de 50 rotações por minuto e com um tempo de mistura dependendo dos componentes das mesmas, mas que variaram entre 15 e 20 minutos.

Tabela VI - Formulação das misturas de PLA por mistura reativa

Designação das misturas	Componentes usados em massa e respetivas percentagens													
	PLA Puro		ISOFOL		OLA-ISO		OLA-GL		OLA-HEMA		AM		DCP	
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
PLA Puro	20	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PLA/MONO-ISO-4	19,1	95,5	0,8	4	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,5
PLA/MONO-ISO-20	15,9	79,5	4	20	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,5
PLA/OLA_ISO-4	18,7	93,5	-	-	0,8	4	-	-	-	-	0,4	2	0,1	0,5
PLA/OLA_ISO-20	15,5	77,5	-	-	4	20	-	-	-	-	0,4	2	0,1	0,5
PLA/OLA_GL-4	18,7	93,5	-	-	-	-	0,8	4	-	-	0,4	2	0,1	0,5
PLA/OLA_GL-20	15,5	77,5	-	-	-	-	4	20	-	-	0,4	2	0,1	0,5
PLA/OLA_HEMA(2,5k)-4	19,1	95,5	-	-	-	-	-	-	0,8	4	-	-	0,1	0,5
PLA/OLA_HEMA(2,5k)-20	15,9	79,5	-	-	-	-	-	-	4	20	-	-	0,1	0,5
PLA/OLA_HEMA(5k)-4	19,1	95,5	-	-	-	-	-	-	0,8	4	-	-	0,1	0,5
PLA/OLA_HEMA(5k)-20	15,9	79,5	-	-	-	-	-	-	4	20	-	-	0,1	0,5
PLA/OLA_HEMA(10k)-4	19,1	95,5	-	-	-	-	-	-	0,8	4	-	-	0,1	0,5
PLA/OLA_HEMA(10k)-20	15,9	79,5	-	-	-	-	-	-	4	20	-	-	0,1	0,5

A fim de serem testadas várias propriedades, depois da mistura dos componentes ter sido efetuada, era imprescindível que fossem processadas em provetes. Para tal foi usada uma prensa hidráulica da marca *Carver*. De um modo geral, os moldes foram preenchidos por pedaços da mistura, que tinham sido previamente cortados de modo a ficar com, cerca de, 2 mm de diâmetro e iniciou-se o aquecimento. Após fusão, a cerca

de 170°C, que demorou em média 15 minutos, as amostras foram comprimidas, cerca de 3 minutos a, cerca de 0,5 toneladas métricas, para garantir o preenchimento de todo o molde com material polimérico. Os provetes foram arrefecidos em água à temperatura ambiente, e posteriormente desenformados.

3.4. Avaliação da estrutura química dos plastificantes e das propriedades térmicas das amostras após mistura

3.4.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (¹H RMN)

Os espectros de RMN de próton foram corridos num espectrómetro *Bruker Avance III* 400 MHz, com uma sonda de deteção tripla TIX 5mm. O DMSO-*d*₆ foi usado como solvente deuterado.

3.4.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

As análises de DSC foram realizadas utilizando o equipamento da marca *TA Instruments*, do modelo Q100, e equipado com uma unidade e arrefecimento RSC90.

As amostras foram analisadas em três ciclos:

- 1º ciclo de aquecimento: de 25°C a 200°C
- Ciclo de arrefecimento: de 200°C a -80°C
- 2º ciclo de aquecimento: de -80°C a 200 ou 220°C, dependendo das amostras.

A taxa de aquecimento foi de 10°C min⁻¹, sob uma atmosfera de azoto. O *software TA Instruments version 4.2E Build 4.2.0.38* foi usado para o tratamento dos dados. As massas das amostras variaram entre 7 e 13 mg.

3.4.3. Análise dinâmica termomecânica (DMTA)

As análises dinâmicas termomecânicas foram realizadas num equipamento Triton Technology, Ltd . Os provetes ($34 \times 10.25 \times 2.10 \text{ mm}^3$) foram analisados no modo *single cantilever bending*. As análises foram corridas a $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, de 20 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ em modo multifrequência (1,5,10 Hz). A T_g foi determinada pelo pico da $\tan \delta$, a 1Hz.

3.4.4. Testes de migração

De modo a testar permanência do plastificante na matriz polimérica foram realizados testes de migração. Os provetes ($34 \times 10.25 \times 2.10 \text{ mm}^3$) foram secos até peso constante e depois imersos em 50 ml de água destilada, à temperatura ambiente. O teste teve a duração de 2 meses. Findo o tempo de ensaio, os provetes foram retirados da água, secos e levados à estufa, a 50°C , até peso constante, e por fim a sua massa foi registada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho tem por objetivo a plastificação do PLA com recurso a vários plastificantes, tais como um monoéster derivado de um álcool ramificado, oligómeros de LA funcionalizados com ligações duplas terminais e com grupos –OH pendentos. A mistura reativa ocorre na presença de um iniciador radicalar, o peróxido de dicumilo, que na sua decomposição origina radicais na estrutura do PLA capazes de quebrarem as ligações duplas. Para ligar covalentemente um plastificante com grupos hidroxilo livres, tais como o monoéster do álcool ramificado, o OLA-GL e o OLA-ISO, adiciona-se o anidrido maleico, que se liga através da sua ligação dupla à cadeia de PLA, deixando livre o anidrido succínico. O grupo hidroxilo dos plastificantes reage com o grupo anidrido, levando à formação de uma ligação éster entre o plastificante e o PLA. No caso do plastificante ter já na sua estrutura uma ligação dupla, não é necessário introduzir o anidrido maleico na formulação, pois o plastificante vai-se ligar diretamente à cadeia do PLA pela ligação dupla.

No decorrer de uma tese de mestrado no ano letivo de 2015/2016 [36], os resultados indicaram que derivados do álcool ramificado e oligómeros de LA com ligações duplas pendentos atuavam como plastificantes efetivos do PLA. Tendo por base esses resultados, optou-se neste trabalho por preparar um monoéster derivado do álcool ramificado (MONO-ISO) e diversos oligómeros de base LA, com diferentes estruturas e pesos moleculares.

4.1. Síntese dos Plastificantes

4.1.1. MONO-ISO

O MONO-ISO foi obtido a partir da reação do AM com o álcool (Figura 4.1), onde ocorre a abertura do anel do AM, formando-se uma ligação éster. O produto de reação apresenta também uma ligação dupla pendente.

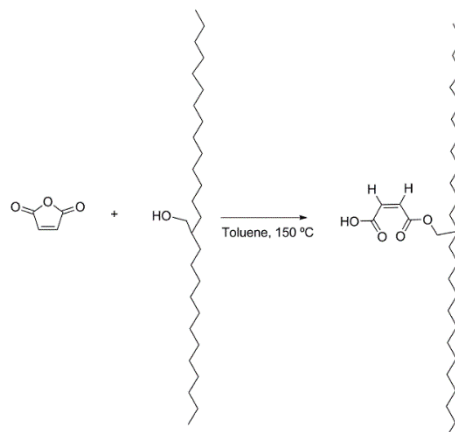


Figura 4.1 - Reação de síntese do MONO-ISO.

Após a síntese do MONO-ISO, para avaliar o sucesso da reação, este foi analisado por ^1H RMN (Figura 4.2).

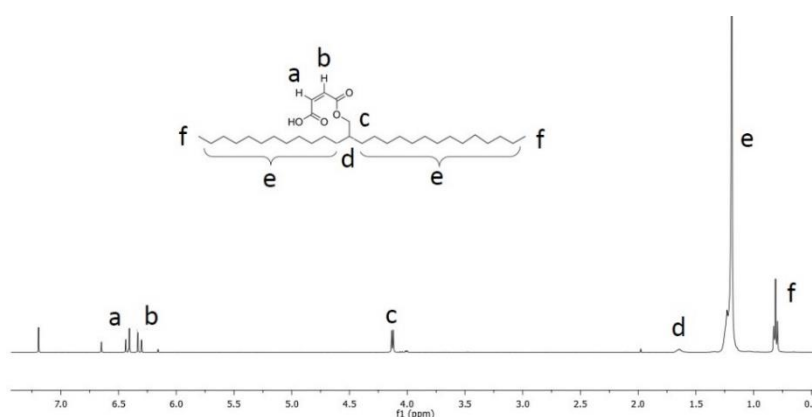


Figura 4.2 - Espectro de ^1H RMN do MONO-ISO.

A ausência de pico a *ca.* 3.5 ppm, que pertence aos prótons do grupo $-\text{CH}_2$ ligado a um grupo $-\text{OH}$, indica a ausência de álcool ramificado não reagido. É possível observar um pico a *ca.* 4 ppm (c), que corresponde aos prótons do grupo $-\text{CH}_2$ ligado a um éster, sendo que a presença deste pico indica o sucesso da reação. O pico a *ca.* 6.25 ppm (a,b) corresponde aos prótons da ligação $\text{CH}=\text{CH}$.

Foi calculado o peso molecular do produto final, usando os valores dos integrais correspondentes às unidades de LA e do álcool ramificado, tendo sido obtido o valor de 4185 g/mol.

4.1.2. OLA-ISO

O álcool ramificado foi também utilizado na preparação de um oligômero de base LA. Este foi preparado por reacção do álcool ramificado com o LA, numa policondensação na massa. Este oligômero foi preparado com o intuito de aliar as boas propriedades plastificantes do álcool ramificado com as características da cadeia oligomérica de LA (p.e., biodegradabilidade).

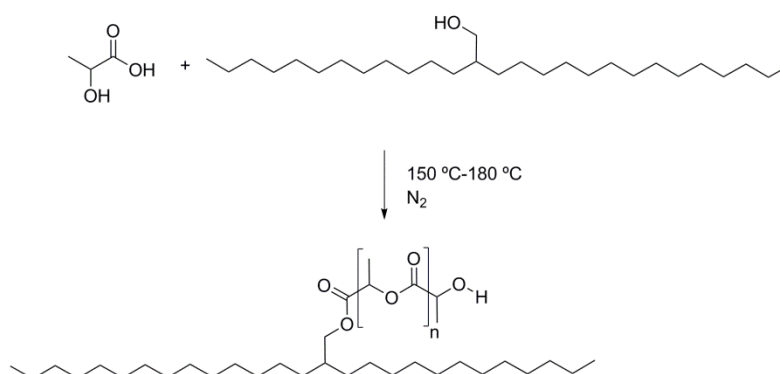


Figura 4.3 - Reacção do LA com o álcool ramificado para obtenção do OLA-ISO.

A estrutura do OLA-ISO foi estudada por ¹H RMN, sendo o espectro apresentado na Figura 4.3.

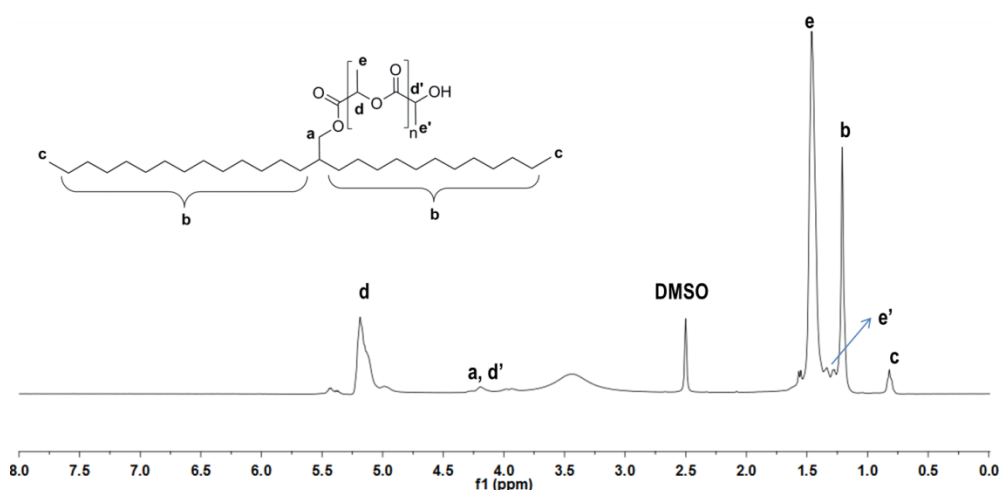


Figura 4.4 - Espectro de ¹H RMN do OLA-ISO.

No espectro da figura 4.4 é possível identificar as ressonâncias dos prótons das unidades centrais de LA, a *ca.* 5.2 ppm (**d**) (-CH) e a *ca.* 1.5 ppm (**e**) (-CH₃), assim como os prótons pertencentes às unidades terminais de LA, a *ca.* 4.2 ppm (**d'**) (-CH) e a *ca.* 1.3 ppm (**e'**) (-CH₃). As ressonâncias (**a**), (**b**) e (**c**) correspondem aos prótons do álcool ramificado. O ressonância representada por (**a**), correspondente aos prótons do grupo -CH₂ ligado a um grupo éster, indicam que o álcool ramificado está efectivamente ligado à estrutura oligomérica de LA. O peso molecular calculado a partir do espectro de RMN foi de 4270 g/mol.

4.1.3. OLA-GL

O OLA-GL foi obtido por policondensação na massa do LA com o glicerol (Figura 4.5). A síntese deste plastificante teve como principal objectivo avaliar se um oligómero de LA com estrutura em pente permitia uma plastificação efectiva do PLA.

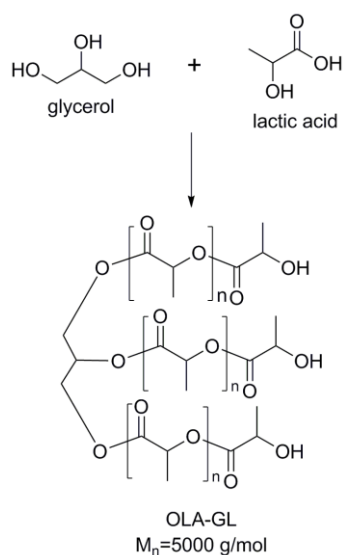


Figura 4.5 - Reação de síntese do OLA_GL.

Tendo o glicerol três grupo -OH terminais, existe a possibilidade de se obterem diferentes estruturas no decorrer da síntese, tal como apresentado na Figura 4.6.

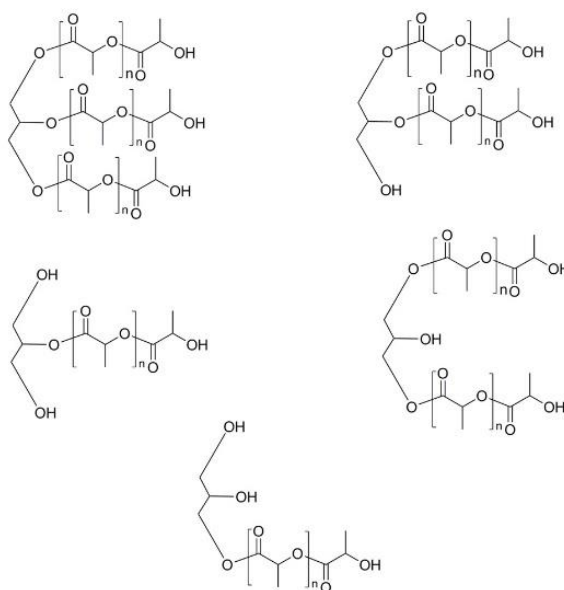


Figura 4.6 – Possíveis estruturas obtidas pela reação do glicerol ao LA.

A estrutura do OLA-GL obtida no decorrer deste trabalho foi determinada por ^1H RMN.

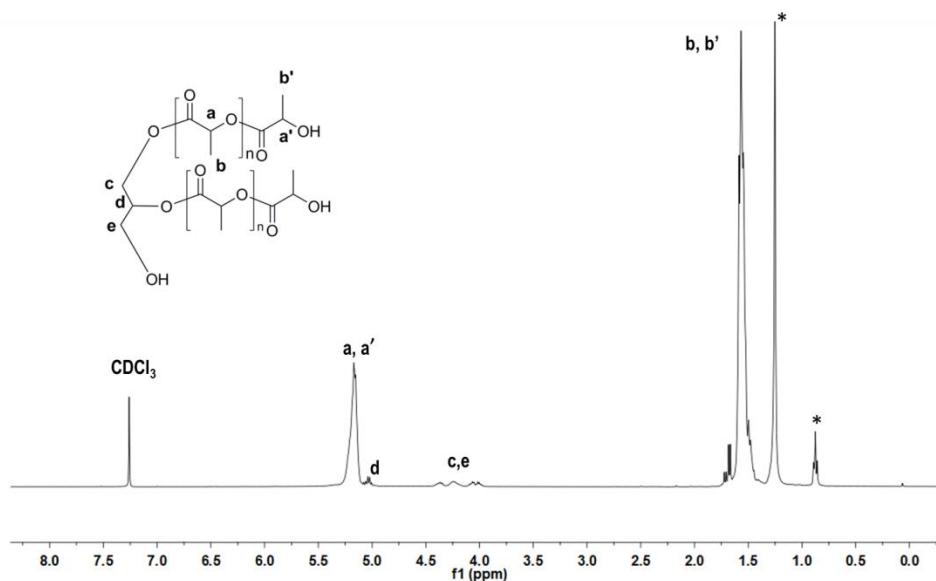


Figura 4.7 - ^1H RMN do OLA-GL

O espectro representado na figura 4.7 revelou que a estrutura obtida para o OLA-GL consiste num diacilglicerídeo de base OLA. O peso molecular estimado para o OLA-GL foi de *ca.* 3690 g/mol.

4.1.4. OLA-HEMA

O OLA-HEMA foi sintetizado pela policondensação na massa do LA com o HEMA (Figura 4.8). À mistura reaccional foi adicionada hidroquinona para evitar a polimerização das ligações duplas do HEMA no decorrer da policondensação.

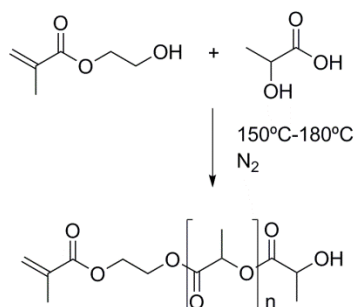


Figura 4.8 - Reação de síntese do OLA-HEMA

Na Figura 4.9 apresenta-se os espectros correspondentes aos oligómeros de LA com os pesos moleculares teóricos de 2500 g/mol (2.5K) e 10000 g/mol (10K). Na análise dos espectros é possível identificar as ressonâncias dos prótons das unidades centrais de LA, a *ca.* 5.2 ppm (**d**) (-CH) e a *ca.* 1.5 ppm (**e**) (-CH₃), assim como os prótons pertencentes às unidades terminais de LA, a *ca.* 4.2 ppm (**d'**) (-CH) e a *ca.* 1.3 ppm (**e'**) (-CH₃). As ressonâncias (**a**), (**b**) e (**c**) correspondem aos prótons do HEMA. Foram calculados os pesos moleculares dos oligómeros usando os valores dos integrais correspondentes às unidades de LA e do HEMA. Os pesos moleculares obtidos foram 3125 g/mol para o OLA-HEMA 2,5K e 12356 g/mol para o OLA-HEMA 10K.

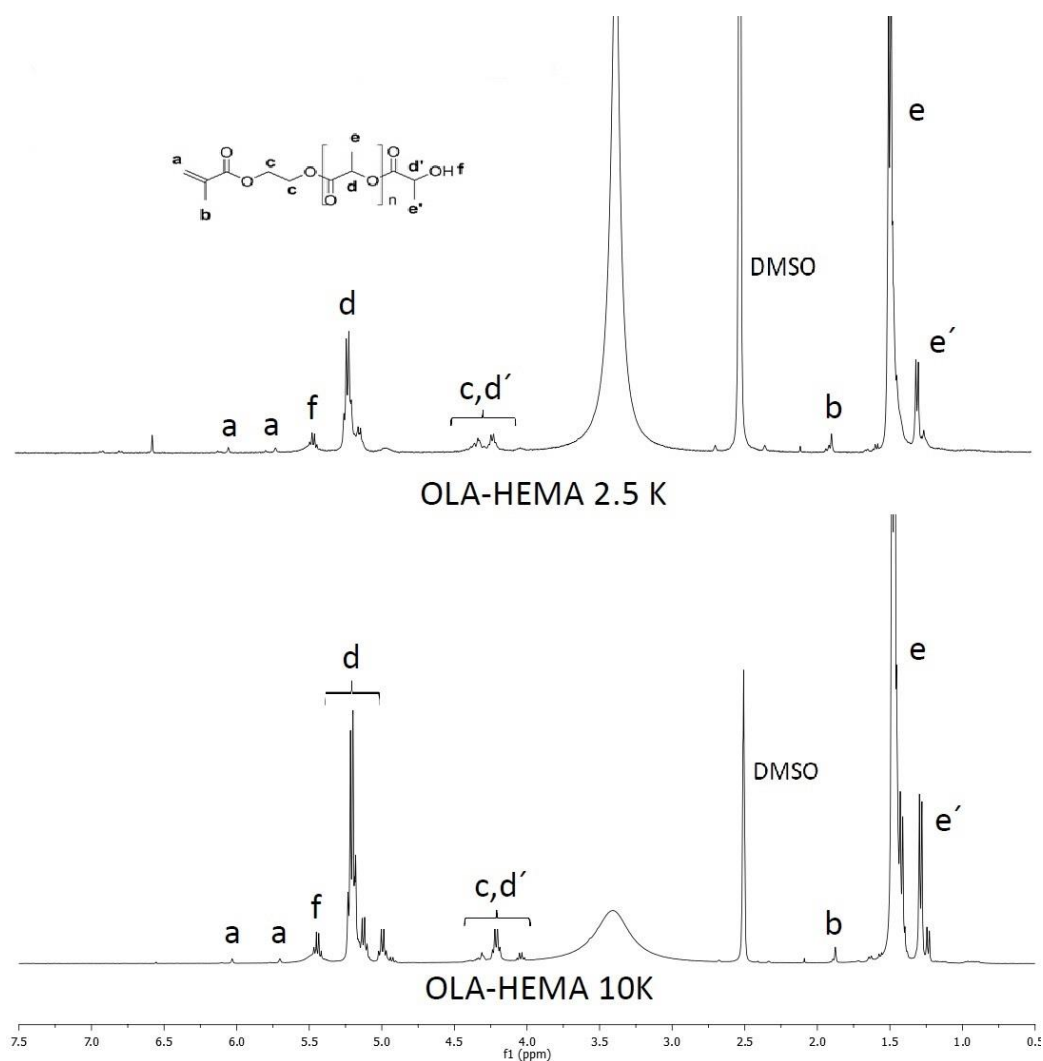


Figura 4.9 - Espectros de RMN H^1 dos OLA-HEMA.

4.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Os eventos térmicos do PLA puro e das amostras com plastificantes após mistura reativa foram estudados por DSC. Na Figura 4.10 estão representadas as curvas de fluxo de calor em função da temperatura, respeitantes ao 1º ciclo de aquecimento, para os materiais em estudo.

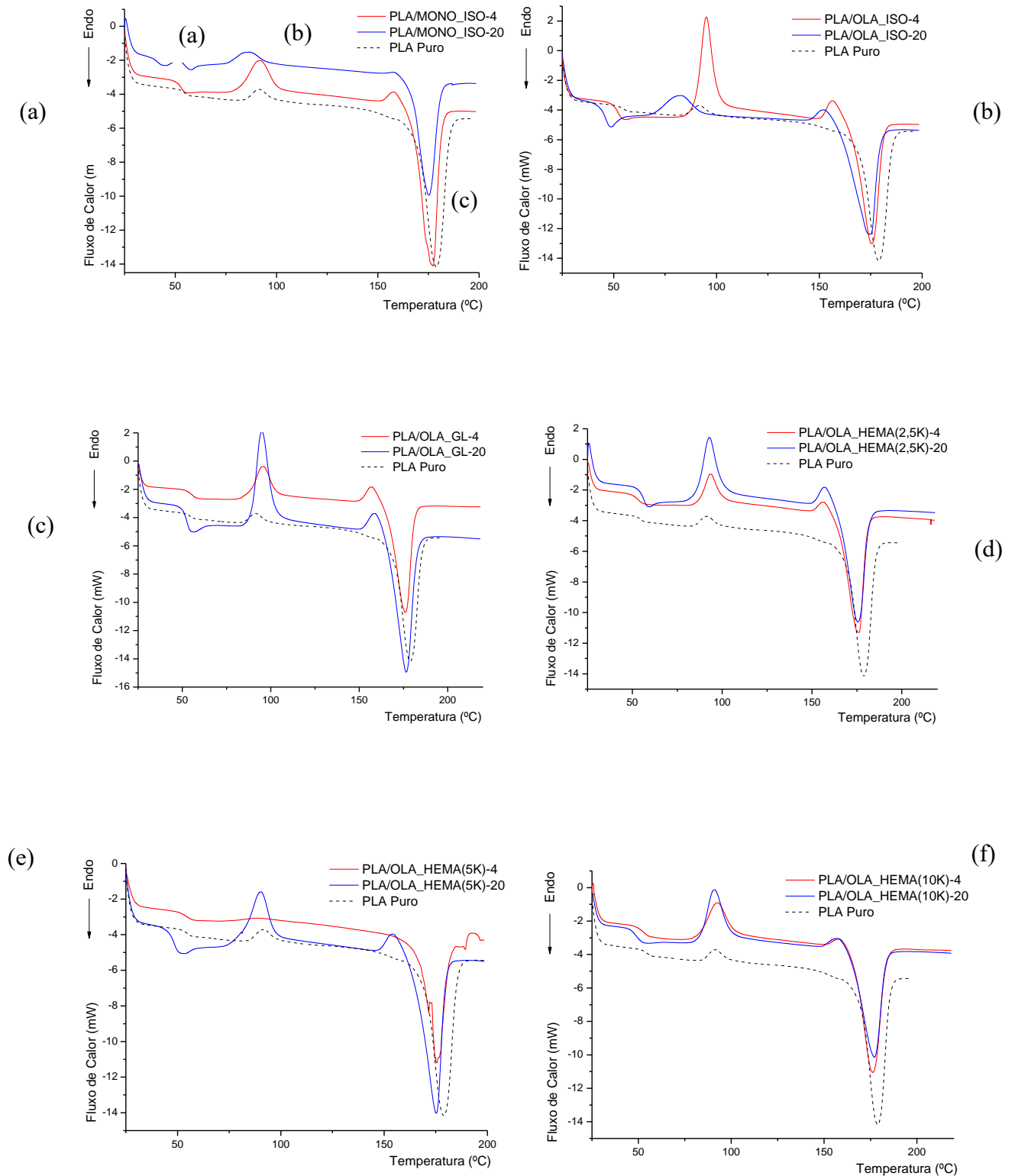


Figura 4.10 - Curvas de fluxo de calor do 1º ciclo de aquecimento das misturas com (a) MONO-ISO, (b) OLA-ISO, (c) OLA-GL e (d, e, f) OLA-HEMA.

Todas as amostras que foram produzidas por mistura reativa têm curvas de fluxo de calor com o mesmo perfil do PLA puro, com a exceção da amostra PLA/OLA_HEMA(5K)-4, sendo possível detetar três eventos térmicos: a **transição vítrea** (T_g) (a), a **cristalização a frio** (T_{cc}) (b) e a **fusão** (T_m) (c), identificados na figura 3.9 (a). Na curva de fluxo de calor da mistura PLA/OLA_HEMA(5K)-4, não se observa o pico de cristalização.

A Tabela VII representa os valores de interesse retirados das curvas de fluxo de calor que correspondem ao 1º ciclo de aquecimento.

Tabela VII - Dados de interesse retirados das curvas de fluxo de calor do 1º ciclo de aquecimento. (T_g -temperatura de transição vítrea; T_m -temperatura de fusão; T_{cc} -temperatura de cristalização a frio; ΔH_m -entalpia de fusão; ΔH_{cc} -entalpia de cristalização e χ -percentagem de cristalinidade ($\chi = (\Delta H_m - \Delta H_{cc})/93,4*100$).

Designação das amostras	T_g (°C)	T_m (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_{cc} (J/g)	χ (%)
PLA Puro	55	179	92	58	14	47
PLA/MONO-ISO-4	55	177	92	80	18	66
PLA/MONO-ISO-20	54	175	87	46	7	41
PLA/OLA_ISO-4	52	175	95	65	22	46
PLA/OLA_ISO-20	46	174	83	54	15	42
PLA/OLA_GL-4	55	176	95	57	15	45
PLA/OLA_GL-20	52	177	91	49	24	27
PLA/OLA_HEMA(2.5K)-4	53	176	93	52	10	45
PLA/OLA_HEMA(2.5K)-20	44	176	89	38	6	34
PLA/OLA_HEMA(5K)-4	54	175	n.d.	40	n.d.	43
PLA/OLA_HEMA(5K)-20	49	175	90	54	17	40
PLA/OLA_HEMA(10K)-4	54	176	92	51	15	39
PLA/OLA_HEMA(10K)-20	49	177	91	53	22	33

Da Tabela VII pode-se verificar que quando os plastificantes foram usados numa percentagem mássica de 4% a redução dos valores da T_g foi nula ou negligenciável. No entanto, um aumento da percentagem de plastificante para 20% em massa, levou a uma diminuição significativa da T_g . Os resultados mais promissores foram obtidos para as misturas PLA/OLA-ISO-20 (redução da T_g em 9 °C) e PLA/OLA_HEMA(2.5K)-20 (redução da T_g em 11 °C). Em consonância, estas amostras levaram também a uma redução da T_{cc} . A redução da T_{cc} por inclusão dos plastificantes indica que as cadeias de PLA cristalizam a temperaturas mais baixas, o que está relacionado com uma maior mobilidade das mesmas [37].

Relativamente à cristalinidade, de um modo geral, verifica-se uma diminuição da mesma aquando da utilização de 20% m/m de plastificante na formulação. Este facto poderá estar relacionado com o facto do plastificante se encontrar no meio das cadeias poliméricas, impedindo que estas cristalizem de forma efectiva. De notar, que a maior redução na cristalinidade se observou para a amostra PLA/OLA_GL-20, o que poderá estar relacionado com a sua estrutura especial (em pente), que impede que a cristalização ocorra.

É importante analisar também os resultados obtidos no ciclo de arrefecimento e no 2º ciclo de aquecimento. Nesta sequência, remove-se a chamada história térmica dos materiais, e qualquer evento térmico que seja devido ao processamento das amostras é eliminado. Na Figura 4.11 apresentam-se as curvas de fluxo de calor referentes ao ciclo de arrefecimento e ao 2º ciclo e aquecimento.

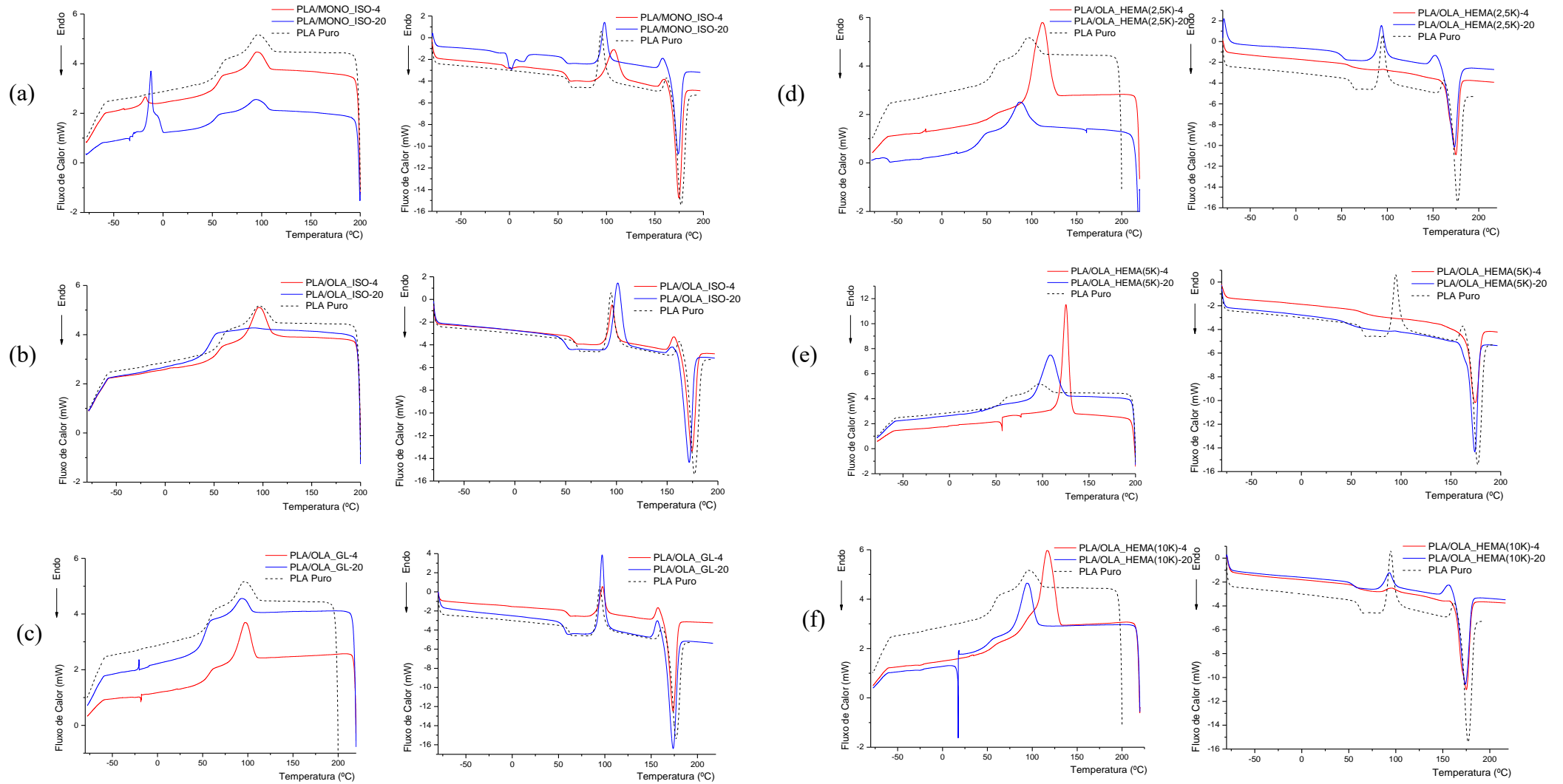


Figura 4.11 - Curvas de fluxo de calor dos ciclos de arrefecimento e 2º ciclo de aquecimento das misturas com (a) MONO-ISO, (b) OLA-ISO, (c) OLA-GL e (d, e, f) OLA-HEMA.

Nas amostras PLA/OLA_HEMA (2.5K)-4, PLA/OLA_HEMA (5K)-4 e PLA/OLA_HEMA (5K)-20 não são detetados os picos de cristalização no 2º ciclo de aquecimento. Neste caso, a cristalização dá-se na etapa de arrefecimento. Nestes casos, também a transição correspondente à T_g se apresenta alargada. Ocorrendo a cristalização somente na etapa de arrefecimento, no aquecimento subsequente, os domínios cristalinos formados no arrefecimento dificultam o movimento dos domínios amorfos, levando a que estes iniciem os seus movimentos numa gama mais alargada da temperatura, o que se traduz numa transição vítrea também mais alargada.

As temperaturas de interesse retiradas das curvas de fluxo de calor do ciclo de arrefecimento e do 2º ciclo de aquecimento são apresentadas na Tabela VIII.

Tabela VIII - Dados de interesse retirados das curvas de fluxo de calor do ciclo de arrefecimento e do 2º ciclo de aquecimento. (T_g - temperatura de transição vítrea; T_m -temperatura de fusão; T_{cc} -temperatura de cristalização a frio; ΔH_m -entalpia de fusão; ΔH_{cc} -entalpia de cristalização e χ -percentagem de cristalinidade ($\chi = (\Delta H_m - \Delta H_{cc})/93,4*100$).

Designação das amostras	T_g (°C)	T_m (°C)	T_{cc} (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_c (J/g)	χ (%)
PLA Puro	62	177	95	96	62	24	9	41
PLA/ISO-4	60	175	108	95	74	38	12	39
PLA/ISO-20	58	174	98	94	50	20	7	32
PLA/OLA_ISO-4	59	174	96	95	64	17	17	50
PLA/OLA_ISO-20	50	172	101	n.d.	50	33	n.d.	18
PLA/OLA_GL-4	61	174	98	97	60	14	15	49
PLA/OLA_GL-20	57	173	98	93	51	17	4	36
PLA/OLA_HEMA(2.5K)-4	59	175	n.d.	111	45	13	37	34
PLA/OLA_HEMA(2.5K)-20	56	174	93	87	43	14	10	31
PLA/OLA_HEMA(5K)-4	61	174	98	125	46	16	48	50
PLA/OLA_HEMA(5K)-20	49	174	92	108	43	n.d.	38	47
PLA/OLA_HEMA(10K)-4	59	173	96	120	45	n.d.	41	43
PLA/OLA_HEMA(10K)-20	53	173	94	94	52	12	19	44

Em todas as amostras se verificou uma diminuição da T_g , sendo que, e em concordância com os dados do 1º ciclo de aquecimento, as amostras com a percentagem mássica de plastificante de 20% apresentaram descidas maiores. Novamente foram as amostras PLA/OLA_ISO e PLA/OLA_HEMA que retribuíram melhores resultados no decréscimo da T_g , apresentando descidas de **13°C** para o PLA/OLA_HEMA (5K)-20, **12°C** para a PLA/OLA_ISO-20, **9°C** para a PLA/OLA_HEMA (10K)-20 e **6°C** para a PLA/OLA_HEMA (2.5K)-20. Interessante notar que, neste 2º ciclo de aquecimento, a T_{cc}

do PLA plastificado é maior ou muito semelhante à determinada para o PLA puro. Neste caso, como algumas das cadeias poliméricas já cristalizaram na etapa de arrefecimento, os domínios amorfos passíveis de cristalizarem não têm tanta liberdade para se movimentarem, sendo necessárias temperaturas maiores para se dar a cristalização. Relativamente à percentagem de cristalinidade, de um modo geral verifica-se uma diminuição da mesma para percentagens de plastificante de 20% m/m, similarmente ao verificado nos dados retirados do 1º ciclo de aquecimento. No caso das misturas PLA/OLA_HEMA(5K)-20 e PLA/OLA-HEMA(10K)-20, no entanto, verificou-se um aumento da percentagem da cristalinidade face ao PLA puro. De momento, não é possível avançar com qualquer explicação para tal resultado.

4.3. Análise dinâmica termo-mecânica (DMTA)

A influência dos plastificantes nas propriedades dinâmicas termomecânicas do PLA foi avaliada por DMTA. Os provetes sujeitos a análise resultaram de prensagem a quente, seguida de arrefecimento rápido em água à temperatura ambiente, das misturas previamente preparadas. A Figura 4.12 apresenta os traços de DMTA a 1Hz dos materiais em estudo. Os traços de DMTA em multifrequência estão representados no Anexo A. Para as amostras PLA/OLA_ISO e PLA/OLA_HEMA (5K)-20 não foi possível realizar o teste, uma vez que os provetes se partiram ao serem retirados dos moldes. Todas as tentativas levadas a cabo para contornar esta situação foram infrutíferas.

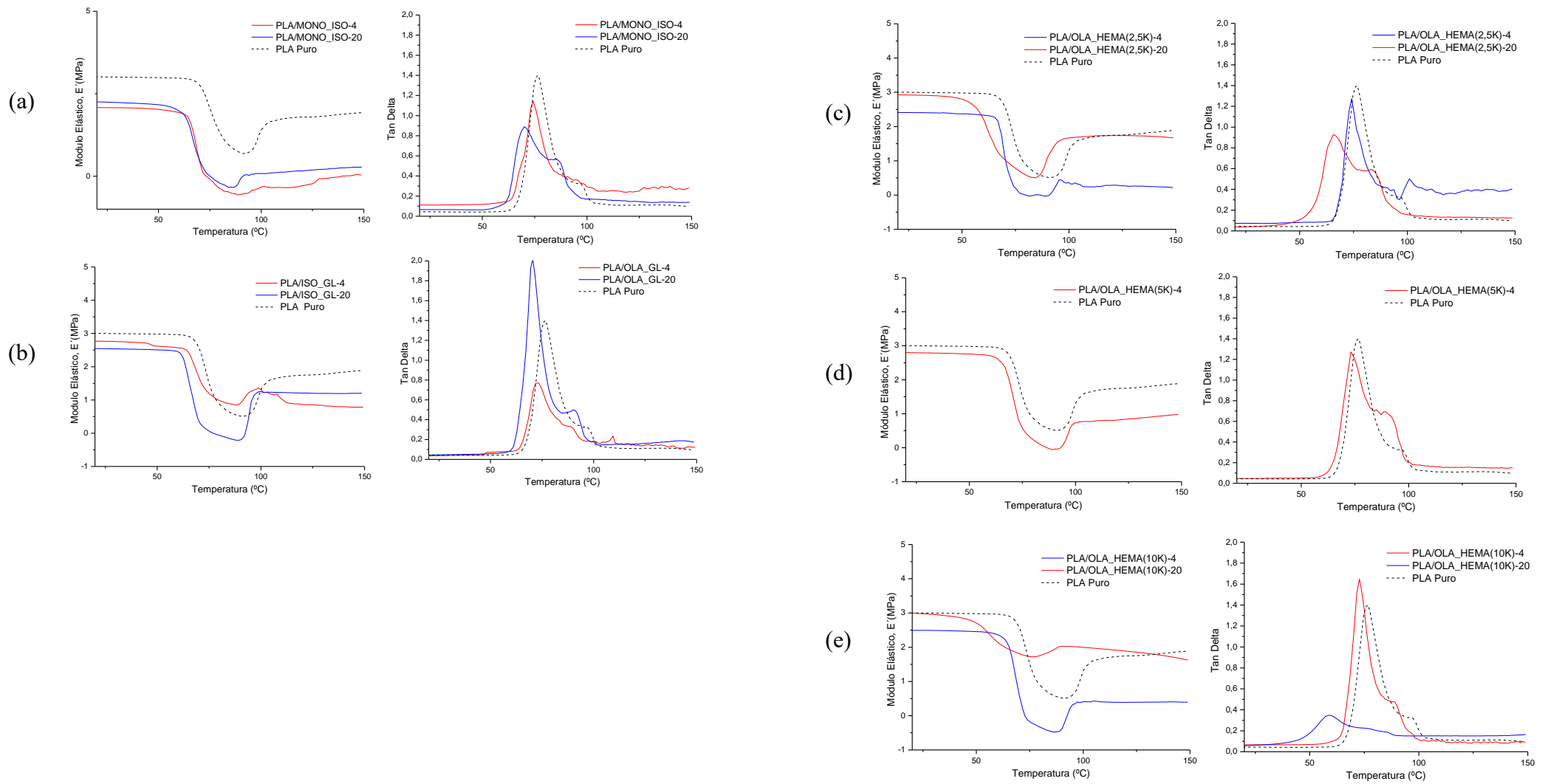


Figura 4.12 – Curvas de módulo elástico e correspondente $\tan \delta$ em função da temperatura a 1 Hz, para (a) MONO-ISO, (b) OLA-GL e (c, d, e) OLA-HEMA.

Nos traços de DMTA apresentados na Figura 4.12 é possível observar que o PLA puro e o PLA plastificado têm perfis semelhantes. Nas curvas $E' vs T$ é possível observar que existe uma diminuição acentuada do E' , verificando-se de seguida um novo aumento do seu valor. Este aumento do E' está relacionado com a cristalização a frio dos materiais [38]. Este comportamento é verificado tanto para o PLA puro, como para o PLA com plastificantes. Relativamente à curva de $\tan \delta vs T$ para o PLA puro, verifica-se que estas apresentam um só pico, correspondente à T_g . Nos materiais com plastificante, a curva $\tan \delta vs T$ também apresenta um único pico, o que indica que os componentes na mistura, isto é, PLA e plastificante são miscíveis.

Na Tabela IX estão apresentados os valores de T_g e E' , a 25°C, para o PLA puro e diferentes misturas. A T_g foi determinada pelo pico do traço da $\tan \delta$, a 1 Hz.

Tabela IX - Temperaturas de transição vítrea (T_g) e módulo elástico (E') determinadas por DMTA.

Amostra	T_g (°C)	$E'_{25^\circ\text{C}}$ (MPa)
PLA Puro	76,8	1000
PLA/MONO_ISO-4	74,3	120
PLA/MONO_ISO-20	70	174
PLA/OLA_GL-4	73,3	583
PLA/OLA_GL-20	70,5	348
PLA/OLA_HEMA(2.5K)-4	74,2	256
PLA/OLA_HEMA(2.5K)-20	65,6	837
PLA/OLA_HEMA(5K)-4	73,1	622
PLA/OLA_HEMA(10K)-4	72,8	311
PLA/OLA_HEMA(10K)-20	58,8	954

Os dados apresentados na Tabela IX indicam uma redução quer nos valores da T_g , quer nos valores do E' para todos os materiais com plastificante, o que indica que os plastificantes em estudo foram de facto efectivos na plastificação do PLA. Os melhores resultados em termos de redução de T_g verificam-se para o PLA/OLA_HEMA (10K)-20, com uma redução de 18 °C, e o PLA/OLA_HEMA (2.5K)-20, com uma redução de 11 °C. Estes dados estão de acordo com os resultados obtidos por DSC. Relativamente aos valores de E' , o decréscimo mais acentuado pertence ao PLA/MONO_ISO-4 (120 MPa vs 1000 MPa para o PLA puro), e PLA/MONO_ISO-20 (174 MPa vs 1000 MPa para o PLA puro).

4.4. Testes de migração

Com o objetivo de avaliar a migração dos plastificantes dos materiais plastificados, provetes dos diferentes materiais foram imersos em água destilada, durante 60 dias. O teste decorreu à temperatura ambiente. Para efeitos de controlo, provetes de PLA puro foram também analisados. Após retirados do meio, os provetes foram secos até peso constante e a sua perda de massa foi determinada com recurso à equação 1.

$$\text{Perda de massa}(\%) = \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde m_i é a massa inicial do provete, antes do teste, e m_s é a massa final do provete seco, após o teste.

Na Tabela X

apresentam-se os resultados relativos à perda de massa para cada um dos provetes testados.

Tabela X - Resultados dos testes de migração, comparando o PLA puro com as restantes misturas plastificadas.

Amostra	Perda de massa em água (%)
PLA Puro	0,0 ± 0,0
PLA/MONO-ISO-4	0,0 ± 0,0
PLA/MONO-ISO-20	0,1 ± 0,1
PLA/OLA_ISO-4	0,0 ± 0,0
PLA/OLA_GL-4	0,2 ± 0,2
PLA/OLA_GL-20	0,5 ± 0,1
PLA/OLA_HEMA(2.5K)-4	0,0 ± 0,1
PLA/OLA_HEMA(2.5K)-20	2,6 ± 0,3
PLA/OLA_HEMA(5K)-4	0,0 ± 0,0
PLA/OLA_HEMA(10K)-4	0,1 ± 0,0
PLA/OLA_HEMA(10K)-20	6,7 ± 2,3

Na tabela X pode-se observar que a perda de massa da maioria das amostras é desprezável, sendo nula ou muito próxima de zero. No entanto, há duas amostras que se destacam, PLA/OLA_HEMA(2.5K)-20 e PLA/OLA_HEMA(10K)-20, por terem valores de perda de massa significativos. De salientar ainda o facto de estas amostras terem alterado o seu aspecto no final do teste, tendo passado de provetes com ligeira tonalidade amarela e transparentes, para provetes completamente baços. Para além disso, verificou-se que estes se apresentavam também bastante quebradiços, não tendo mantido a sua integridade após o teste. Tais resultados são indicativos de que houve migração do plastificante para o meio, sugerindo que este, ou pelo menos uma parte deste, não estava efectivamente ligado à estrutura do PLA. De notar que as amostras de PLA/OLA_HEMA(2.5K)-20 e PLA/OLA_HEMA(10K)-20 apresentam as reduções de T_g mais significativas face ao PLA puro, permitindo às cadeias poliméricas ter uma maior mobilidade, o que permite que o plastificante não ligado migre mais facilmente.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho foram sintetizados com sucesso, pela primeira vez, diferentes plastificantes de base LA e um monoéster a partir de um álcool ramificado. Estes plastificantes foram depois utilizados para plastificar o PLA, por mistura reativa.

No geral, as misturas que apresentaram resultados mais animadores, no que respeita à diminuição da T_g foram aquelas que tinham na sua composição o plastificante OLA_HEMA, em todos os pesos moleculares estudados, 2.5K, 5K e 10K, na percentagem mássica de 20%. Os resultados de DMTA revelaram que todos os plastificantes levaram a uma diminuição do módulo elástico (E'), sendo o abaixamento mais expressivo de 880 MPa, para o PLA/MONO_ISO-4.

As perdas de massa obtidas nos ensaios de migração em água à temperatura ambiente, por um período de 60 dias, indicam que nas misturas PLA/OLA_HEMA(2.5K)-20 e PLA/OLA_HEMA(10K)-20 parte do plastificante não estava efectivamente ligado à cadeia do PLA. Em todos os outros materiais plastificados, a perda de massa foi nula ou negligenciável.

De uma forma geral, o presente trabalho alcançou os objetivos a que se propôs, uma vez que foi possível plastificar o PLA, tal como indicado pelos resultados de DSC e DMTA. Ainda assim, seria de todo conveniente avaliar quanto do plastificante está de facto ligado à cadeia de PLA e quais as espécies que se libertam aquando do ensaio de migração, para averiguar se se trata mesmo de plastificante ou de algum composto que se forma no decorrer das etapas de processamento. Outra abordagem que valeria a pena ser testada prende-se com o seu processamento numa misturadora-injectora, para evitar a etapa de prensagem a quente que foi usada no decorrer deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MURARIU, M.; DUBOIS, P. PLA composites: from production to properties. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 17-46, 2016.
2. FARAH, S.; ANDRESON, A. G.; LANGER, R. Physical and Mechanical Properties of PLA and their Functions in widespread Applications - A Comprehensive Review. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 367-392, 2016.
3. HENTON, D. et al. Polylactic Acid Technology, v. 2, p. 527-578, 2005.
4. LOPES, M. S.; JARDINI, A. L.; FILHO, M. R. Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 1402-1413, 2012.
5. RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRTA, D. E. Poly(lactic acid) Modifications. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 338-356, 2010.
6. BENNINGA, H. **A History of Lactic Acid**. Nova Iorque : Springer, 1990.
7. NAMPOOTHINI, K. M.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. An Overview of the Recent Development In Polylactide (PLA) Research. **Bioresearch Technologie**, p. 8493-8501, 2010.
8. HARTMANN, M. H. High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers. Berlin: Springer-Verlag, p. 367-411, 1998.
9. FARRINGTON, D.; LUNT, J.; DAVIES, S. Poly (lactic acid) fibers. **Biodegradable and Sustainable Fibers**, v. 6, p. 191-200, 2005.
10. DRUMRIGHT, R. E.; GRUBER, P. R. Polylactic acid Technology. **Advanced Materials**, v. 12, p. 1841-1846, 2000.
11. GRUBER, P. R. Polylactides "NatureWorks PLA". **Polymer Degradation as Stability**, v. 80, p. 403-419, 2005.
12. VINK, E. T.; RÁBAGO, K. R.; GRUBER, P. R. Applications of Life Cycle Assesment of NatureWorks Polylactide (PLA) Production. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 403-419, 2003.
13. KIM, E.; SHIN, E. W.; YOO, I. K. Characteristics of heterogeneous titanium alkoxide catalysts for ring-opening polymerization of lactide to produce polylactide. **J Mol Catal A: Chem**, v. 298, p. 36-39, 2009.
14. DORGAN, J. R.; LEHEMEIER, H.; MANG, M. Thermal an Rheological Properties of Commercial Grade Poly(lactic acid)s. **Journal of Polymers and tha Environmental**, v. 8, p. 1-9, 2000.
15. SHOGREN, R. Water Vapor Permeability of Biodagradable Polymers. **Journal of Environmental Polymers Degradation**, v. 5, p. 91-95, 1997.
16. TSUJI, H.; OKINO, R.; DAIMON, H. Water Vapor Permaemility of Poly(lactide)s: Effects of Molecular Characteristics and Crystallinity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 8, p. 2245-2252, 2006.
17. AURAS, R. A.; SINGH, S. P.; SINGH, J. J. Evaluation of Oriented Poly(lactide) Polymers vs Existing PET and Oriented PS for Fresh Food Service Containers. **Packaging Technology and Science**, v. 8, p. 207-216, 2005.
18. KISHORE, K.; VASANTHAKUMANI, R. Nucleation paramtrs for polymer

- crystallization from non-isothermas thermal analisys. **Colloid Polymers Science**, v. 266, p. 999-1002, 1988.
19. LIM, L. T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing techonolies for poly(lactic acid). **Progress im Polymer Science**, v. 33, p. 820-852, 2008.
 20. DORGAN, J. R.; JANSEN, J.; CLAYTON, M. P. Melt rheology of variable L-content poly(lactic acid). **Journal of Reology**, v. 49, p. 607-619, 2005.
 21. SINCLAIR, R. G. The Case for Polylactic Acid as a Commodity Packaging Plastic. **Journal of Macromolecular Science**, v. 33, p. 585-597, 1996.
 22. LUI, H; ZHANG, J. Research Progress in Thoughtening Modification of Poly(lactic acid). **Journal of Polymer Science**, v. 48, p. 1051-1083, 2011.
 23. NATUREWORKS. **Sheet Extrusion Procesing**. NatueWorks LLC. Minnetonka. 2005.
 24. NATUREWORKS. **NatureWorks PLA Injection Molding Guide for 3051D**. NatureWorks LLC. Minnetonka. 2006.
 25. IMMERGUT, E. H.; MARK, H. F. **In Plasticization and Plasticizer Processes**. Brooklyn: [s.n.]. Cap. Principles of Plasticization, p. 1-26, 1965.
 26. RUCH, D.; DUBOIS, P. Recent advances in high performance poly(lactide): from "green" plasticization to super-tough materials via (reactive) compounding. **Frontiers in Chemistry**, v. 1, p. 1-46, 2013.
 27. KFOURY, G.; RAQUEZ, J. M.; HASSOUNA, F. Recent Advances in High Performande Poly(lactide): from "Green" Plasticization to Super-Tough Materials Via (Reactive) Coumpounding. **Frontiers in Chemistry**, v. 1, p. 1-46, 2013.
 28. JACOBSEN, S.; FRITZ, H. G. Plasticizing Polylactide - The Effect of Different Plasticizers on the Mechanical Properties. **Polymer Engineering Science** , v. 39, p. 1303-1310, 1999.
 29. LABRECQUE, L. V. Citrate Esters as a Plasticizers for Poly(lactic acid). **Applied Polymer Science**, v. 66, p. 1507-1513, 1997.
 30. LJUNGBERG, N.; WESSLÉN, B. Tributyl Citrate Oligomers as Plasticizers for Poly(lactic acid): Thermo-mechanical Film Properties and Aging, v. 44, p. 7679-7688, 2003.
 31. LEMMOUCHI, Y.; MURARIU, M.; SANTOS, A. M. Plasticization of Poly(lactide) with Blends of Tributyl Citrate and Low Molecular Weight Poly(D,L-lactide)-b-poly(ethylene glycol) Copolymers. **European Polymer**, v. 45, p. 2839-2848, 2009.
 32. MARTIN, O.; AVÉROUS, L. Poly(lactic acid): Plasticization and Porperties of Biogegradable Multiphase Systems, p. 6209-6219, 2016.
 33. KFOURY, G.; DUBOIS, P.; HASSOUNA, F. Tunable and Durable Toughening of Polylactide Materials Via Reactive Extrusion. **Macromolecular Materials and Engneereing** , p. 583-595, 2013.
 34. HASSOUNA, F.; DUBOIS, P.; TONIAZZO, V. New Development on Plasticized Poly(lactide): Chemical Grafting of Citrate on PLA by Reative Extrusion. **European Polymer**, v. 48, p. 404-415, 2012.
 35. KFOURY, G.; RAQUEZ, J.-M.; HASSOUNA, F. Toughening of Poly(lactide) Using Polyethylene Glycol Methyl Ether Acrylate: Reactive Versus Physical Blending. **Polymer Engineering Science**, p. 1409-1419, 2015.
 36. SANGAROTE, S. A. **Estudo da Plastificação de Poli(ácido láctico) Via Extrusão**

- Reactiva Utilizando Álcoois Ramificados e Oligómeros de Ácido Lático.** Coimbra: [s.n.], 2016.
37. CHOI, K. M.; CHOI, M. C.; HAN, D. H. Plasticization of Poly(lactic acid) (PLA) through Chemical Grafting of Poly (ethylene glycol) (PEG) Via In Situ Reactive Blending. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 2356-2364, 2013.
 38. THERMAL, MECHANICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLY (LACTIC ACID)/EPOXIDIZED SOYBEAN OIL BLENDS.
 39. JAMSIDIAN, M.; ARAB-TEHRANY, E.; IRMA, M. Comprehensive Review of PLA. **Food Science, Food Safety**, v. 9, p. 552-571, 2010.
 40. CHEN, J. **Global Markets and Technologies for Bioplastics.** BCC Research Report PLS050C. [S.l.]. 2014.
 41. RNR MARKET RESEARCH. **Lactic Acid Market and Derivatives 2016 Forecasts.** [S.l.]. 2014.
 42. BURG, K.; HOLDER, W. D.; CULBERSON, C. R. Biomaterials. **Science Polymers**, v. 10, p. 147-161, 1999.
 43. SEYMOUR, N. B.; CARRAHER, C. H. **Polymer Chemistry.** 5º. ed. Basel: Marcel Dekker, 2000.
 44. REHBERG, C. E.; FISHER, C. H. Properties of Monomeric and Polymeric Alkyl Acrylates and Methacrylates. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1429-1433, 1948.
 45. MARK, H. F.; TOBOLSKY, A. V.-. **Physical Chemistry of High Polymeric Systems.** Interscience. [S.l.]. 1950.
 46. MOAD, G. The Synthesis of Polyolefin Graft Copolymers by Reactive Extrusion. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 81-142, 1999.
 47. BILLMEYER, J. W. **Textbook of Polymer Science.** [S.l.]: Jhon Wiley & Sons, 1984.
 48. HASSOUNA, F.; RAQUEZ, J.-M. New Approach on Development of PLasticized Polylactide (PLA): Grafting of Poly(ethylene glycol) (PEG) via Reactive Extrusion, v. 47, p. 2134-2144, 2011.
 49. RAQUEZ, J.-M.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer-based Composition. **Macrolomecular Materials and Engineering**, v. 293, p. 447-470, 2008.

ANEXO A

Traços de DMTA de 1 Hz e 10 Hz

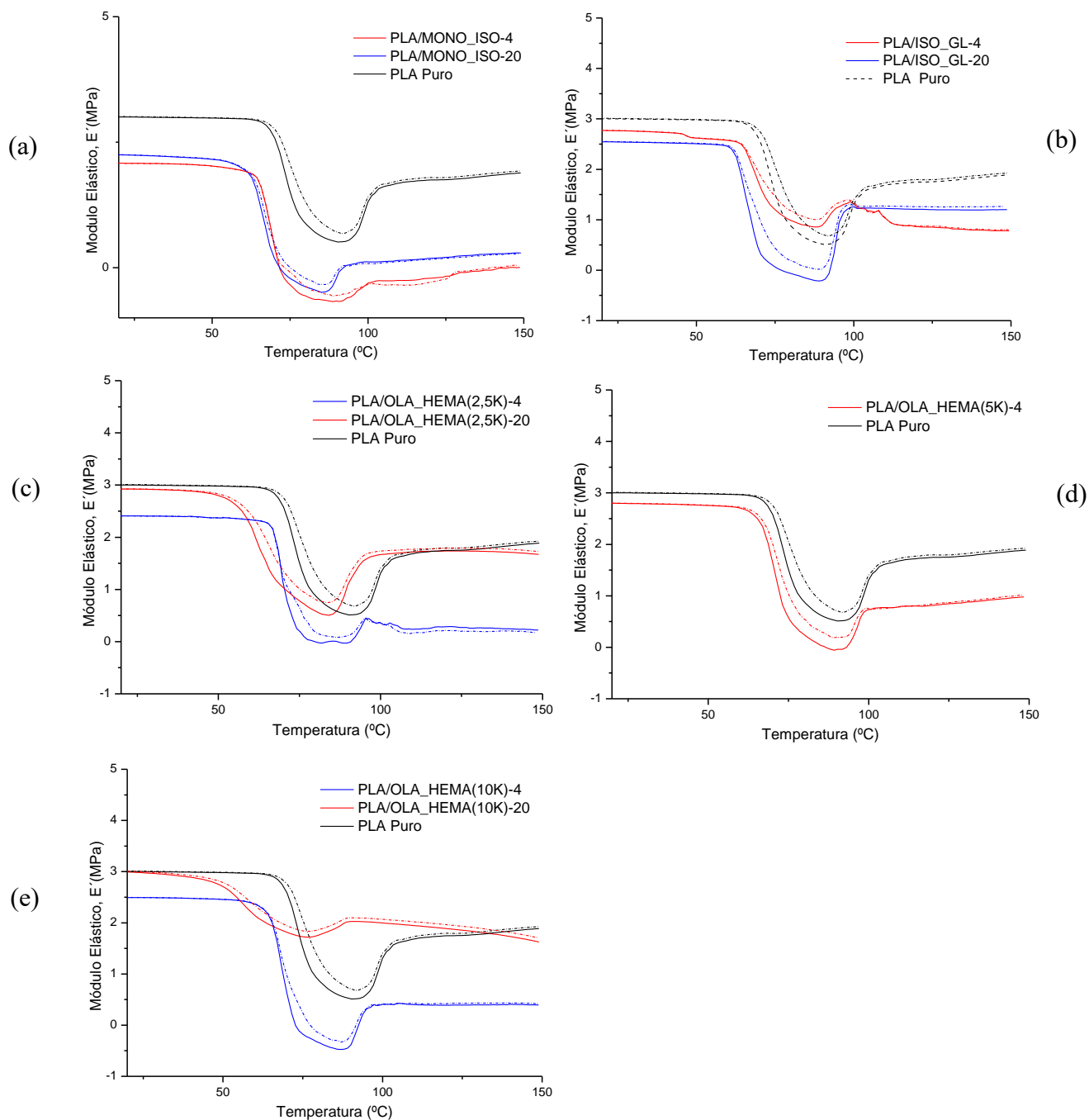


Figura A.1- Curvas de módulo elástico em função da temperatura a 1 Hz e a 10 Hz, para (a) MONO-ISO, (b) OLA-GL e (c, d, e) OLA-HEMA.

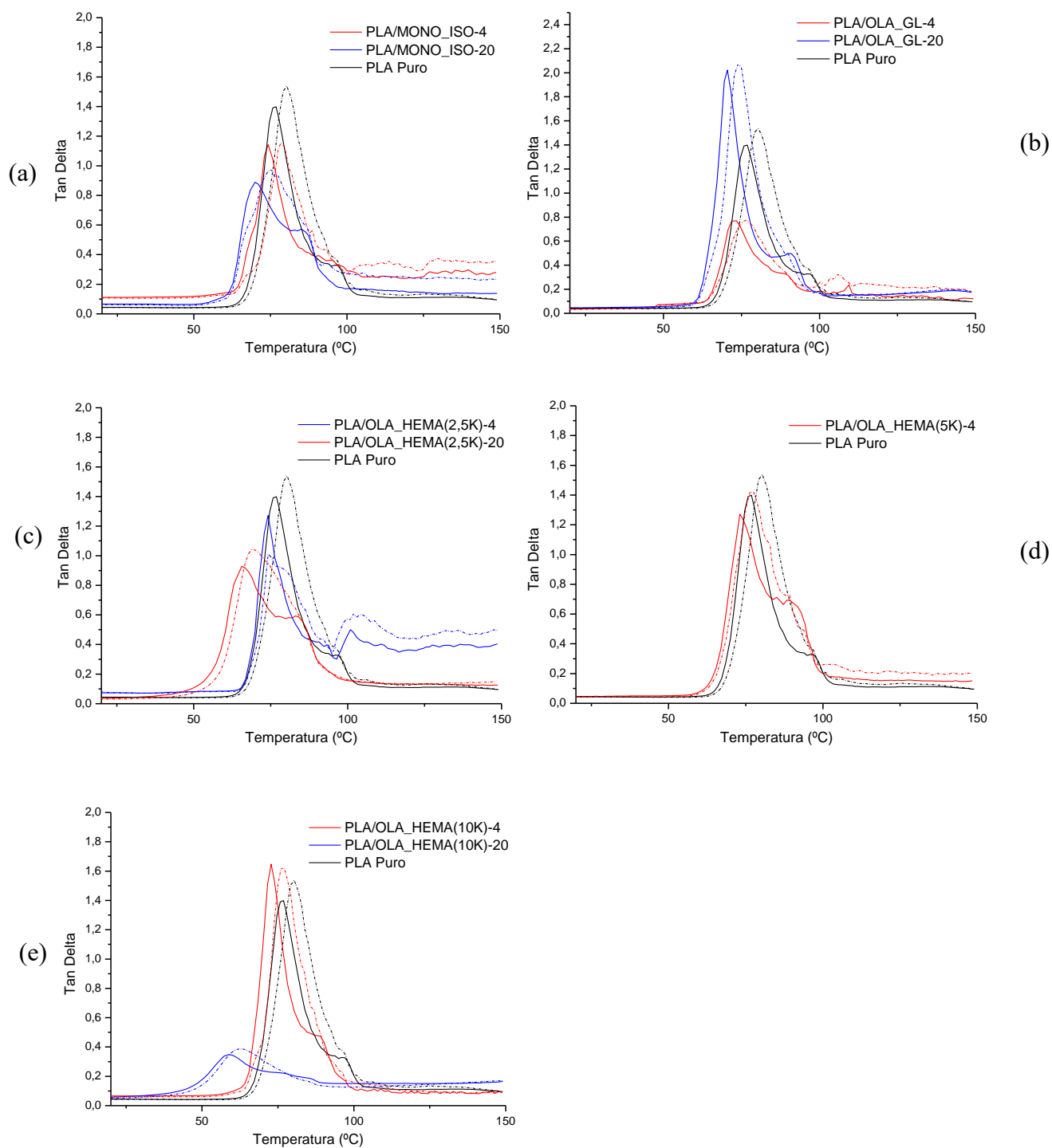


Figura A.2 - Curvas da $\tan \delta$ em função da temperatura a 1 Hz e 10 Hz, para (a) MONO-ISO, (b) OLA-GL e (c, d, e) OLA-HEMA.

Na Figura A.1 e Figura A.2 estão representadas as curvas de módulo elástico e de $\tan \delta$, em função da temperatura, sendo que o traço cheio corresponde a 1 Hz e o tracejado a 10 Hz.