

Idejan Padilha Gross

**BLENDAS POLI(ÁCIDO LÁTICO)/POLI(VINIL ÁLCOOL):
AVALIAÇÃO DO EFEITO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO
POLI(ÁCIDO LÁTICO) E DA PRESENÇA DE
MONOBUTILMALEATO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do Grau de Doutor em Química
Orientador: Prof. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Padilha Gross, Idejan
BLENDAS POLI (ÁCIDO LÁTICO)/POLI (VINIL ÁLCOOL):
AVALIAÇÃO DO EFEITO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO
POLI (ÁCIDO LÁTICO) E DA PRESENÇA DE
MONOBUTILMALEATO / Idejan Padilha Gross ;
orientador, Alfredo Tibúrcio Nunes Pires, 2019.
215 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis,
2019.

Inclui referências.

1. Química. 2. modificação química. 3.
plastificação. 4. compatibilização. 5. blendas. I.
Nunes Pires, Alfredo Tibúrcio. II. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação
em Química. III. Título.

Idejan Padilha Gross

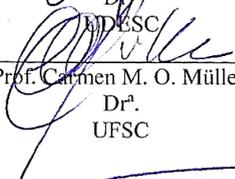
**BLENDAS POLI(ÁCIDO LÁTICO)/POLI(VINIL ÁLCOOL):
AVALIAÇÃO DO EFEITO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO
POLI(ÁCIDO LÁTICO) E DA PRESENÇA DE
MONOBUTILMALEATO**

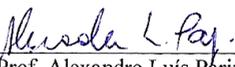
Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em
Química e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-
Graduação em Química
Florianópolis, 11 de maio de 2019.

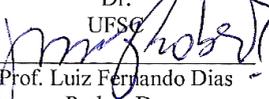

Prof. Vanderlei Gageiro Machado Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:


Prof.^a Marcia Margarete Meier,
Dr.
UFSC


Prof. Carmen M. O. Müller,
Dr.
UFSC


Prof. Alexandre Luis Parize,
Dr.
UFSC


Prof. Luiz Fernando Dias
Probst, Dr.
UFSC


Prof. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Orientador - UFSC

*Este trabalho é dedicado aos meus
pais Ideraldo e Antonia.
Pai, sonhastes em ver teu filho doutor,
embora tenhas ficado sem tempo,
em sua memória dedico este trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Alfredo T. N. Pires pela orientação e amizade em oito anos de aprendizado que, com certeza foram cruciais em meu desenvolvimento pessoal e profissional. Agradeço ao professor Alfredo e também aos colegas de laboratório, em especial ao Mauro e José Francisco que me deram toda a força e apoio em tempos difíceis que permearam o período de doutorado.

Pela amizade, companheirismo, apoio técnico e psicológico de todos os colegas do POLIMAT, em especial à Mariele P. Sanches e Rodrigo H. Saatkamp, muito obrigado pela oportunidade de conviver com todos vocês. A Juliana P. Dreyer pela amizade de tantos anos que apresenta efeito sinérgico com o desenvolvimento profissional, ao Felipe S. S. Schneider também da velha guarda de 2009-1 pela amizade e parceria no desenvolvimento do trabalho.

A Central de Análises do Departamento de Química, pelas extensas análises de RMN e cargas de nitrogênio líquido para as análises de DMA, muito obrigado!

Ao CNPq e à CAPES pelos recursos financeiros.

*“Whoever, in the pursuit of science,
seeks after immediate practical utility,
may generally rest assured that he will
seek in vain.”*

Hermann von Helmholtz

RESUMO

Este trabalho, organizado em três capítulos, relata no Capítulo I, um estudo detalhado da estrutura química do produto de uma modificação química do PLA utilizando anidrido maleico e peróxido de dicumil, comumente reportada como uma reação de enxerto, bem como a caracterização de propriedades térmicas e reológicas de blendas poliméricas obtidas a partir do PLA modificado. Os resultados demonstraram que o material obtido é frágil e que a modificação química alterou o processo de cristalização. Foram observadas duas transições de segunda ordem, que corroboraram a inserção de ligações rígidas não rotacionáveis na cadeia do PLA. O Capítulo II, mostra um estudo amplo do efeito do monobutilmaleato (MBM), sintetizado a partir da esterificação do anidrido maleico com 1-butanol, como plastificante do PLA. Os resultados mostraram que o MBM representa boa alternativa como plastificante do PLA, diminuindo além das interações polímero-polímero e o emaranhamento das cadeias; facilitando o processo de relaxação visco-elástica dos filmes. Propriedades térmicas, mecânicas e reológicas dos filmes de PLA plastificados são intensamente discutidas neste capítulo. Blendas PLA/PVAL/MBM, nas quais estudou-se o efeito do MBM como plastificante e compatibilizante, foram objeto de discussão do Capítulo III. Os resultados apresentados mostraram que o MBM além de bom plastificante atua como agente compatibilizante. O comportamento compatibilizante do MBM foi percebido através das análises termo-dinâmico-mecânicas das blendas que mostraram o aparecimento de uma nova transição de interfase quando da adição de 20% de MBM em relação à matriz PLA em blendas PLA/PVAL na proporção 80/20. A supressão do efeito nucleante do PVAL pela adição de MBM também corrobora o efeito compatibilizante do mesmo e sua atuação na interface. Por fim, foram obtidos materiais de elevada flexibilidade e ampla possibilidade de aplicação no setor de embalagens biodegradáveis, representando relevante valor científico e gerando amplo conhecimento acerca da correlação entre os fenômenos e propriedades dos sistemas avaliados.

Palavras-chave: modificação química, plastificação, compatibilização, blendas.

ABSTRACT

This study was divided in three chapters. Chapter I relates a detailed study about the chemical structure obtained from PLA chemical modification using maleic anhydride and dicumyl peroxide, commonly reported as a graft reaction, as well as a thermal and rheological characterization of blends obtained from modified PLA. The results showed that the obtained material is fragile and the chemical modification changed the crystallization process. In addition, it was observed two second order transition which corroborates the insertion of non-rotatable rigid bonds on the macromolecular chain through the chemical modification. Chapter II, shows a wide study from monobutylmaleate (MBM), a synthesized compound from maleic anhydride with 1- butanol as PLA plasticizer. According to results, MBM represents a great alternative as PLA plasticizer acting by decreasing polymer-polymer interactions and macromolecular chain entanglement facilitating the viscoelastic relaxation. Thermal, mechanical and rheological properties of PLA films are intensely discussed in this chapter. PLA/PVAL/MBM blends in which the plasticizer and compatibilizer MBM effect was studied, were the main discussion of the data showed in Chapter III. The results showed that besides being a good plasticizer MBM can act as a compatibilizer. The MBM compatibilizer behavior was comprehend by means of the thermo dynamic mechanical analysis. A new interphase transition appeared when 20% of MBM in PLA/ PVAL blends was added in relation to PLA matrix. The suppression of PVAL nucleation effect by MBM addition also corroborate for it compatibilizer effect by acting at polymers interface. Finally, materials of high flexibility were obtained making possible a wide application in biodegradable packaging sector, revealing a relevant scientific value and generating wide knowledge about the correlation between the properties and phenomena from the evaluated systems.

Keywords: chemical modification, plasticization, compatibilization, blends.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de trabalhos publicados nos últimos cinco anos com os termos “biodegradable e polymer” e “biodegradable e plastic” nas bases de dados WOS, DIIDW, KJD, RSCI e SCIELO.	32
Figura 2: Fluxograma ilustrativo da classificação de polímeros biodegradáveis.....	38
Figura 3: Esquema de reação de polimerização do PLA.....	40
Figura 4: Fórmula estrutural da unidade de repetição do PVAL.	41
Figura 5: Esquema de reação entre o PLA e MA iniciada pelo DCP, de acordo com a literatura.	52
Figura 6: Estrutura do dímero de L-ácido lático utilizado neste trabalho como modelo alternativo na predição dos deslocamentos químicos de ^{13}C usando método GIAO. Legenda de cores: vermelho: oxigênio, cinza: carbono, branco: hidrogênio.	58
Figura 7: Comparação entre o modelo padrão (quadrado) de Lodewyk <i>et al.</i> e o modelo customizado (triângulo) para um dímero do ácido lático (PBE0-D3/6-311+G(2d,p)/SMD(CHCl ₃)) para predição dos picos de RMN de ^{13}C do PLA.	59
Figura 8: Espectros de RMN de ^{13}C (imagem de cima) e ^1H (imagem de baixo) obtidos a 400 MHz para o PLA puro em CDCl ₃	63
Figura 9: Mecanismo sugerido para reação do PLA com MA na presença de DCP sob as condições reacionais empregadas.	65
Figura 10: Espectros de RMN de ^{13}C e ^1H NMR para o produto purificado da reação entre PLA, MA e DCP.	68
Figura 11: Espectro DEPT-135 para o produto da reação entre PLA, MA e DCP.	69
Figura 12: Espectro de correlação quântica heteronuclear simples (HSQC) ^{13}C - ^1H para o produto da reação entre PLA, MA e DCP.	70

Figura 13: Plote dos picos de ^{13}C RMN experimentais de PLA contra a predição GIAO com o modelo de dímero proposto (PBE0-D3/6-311+G(2d,p)/SMD(CHCl_3)) e ajuste de Lodewyk <i>et al.</i> Ajuste: $y = 0,946722x + 1,935882$ ($r^2 = 0,99976292$).....	71
Figura 14: Representação da Estrutura A otimizada. Legenda de cores: vermelho: oxigênio, cinza: carbono, branco: hidrogênio.	72
Figura 15: Representação da Estrutura C otimizada. Legenda de cores: vermelho: oxigênio, cinza: carbono, branco: hidrogênio.	74
Figura 16: Espectros de (a) RMN de ^{13}C e (b) RMN de ^1H , para o extrato obtido após o procedimento de lavagem com etanol.	77
Figura 17: Micrografias ópticas com luz polarizada para amostras de PLA, PLA_{REO} e PLA_{MOD} , obtidas durante a cristalização isotérmica ($T=130\text{ }^\circ\text{C}$) no tempo.	80
Figura 18: (a) Curvas de DSC mostrando os picos de fusão e (b) Determinação da taxa de crescimento dos esferulitos; para cristalização isotérmica das amostras PLA, PLA_{REO} e PLA_{MOD}	82
Figura 19: Difratogramas de raios-X obtido para as amostras PLA e PLA_{MOD}	84
Figura 20: Picos de $\tan \delta$ (a) e curvas de DSC (b) para as amostras PLA e PLA_{MOD}	86
Figura 21: Picos de $\tan \delta$ para as amostras PLA/PVAL e $\text{PLA}_{\text{MOD}}/\text{PVAL}$	88
Figura 22: Elementos mecânicos e modelos de viscoelasticidade.	98
Figura 23: Estrutura química do dibutilmaleato (DBM) e monobutilmaleato (MBM).	100
Figura 24: Equações químicas representando a reação de (a) hidrólise e (b) esterificação do anidrido maleico.....	102
Figura 25: Circuito de molas e amortecedores utilizado como modelo de viscoelasticidade.	108
Figura 26: Espectro ^1H -RMN para o produto obtido na síntese do MA	112

Figura 27: Espectro ^1H -RMN para o produto obtido na síntese do MBM com a devida assinalação dos deslocamentos químicos.	114
Figura 28: Espectro de RMN de ^{13}C para o produto obtido na síntese do MBM com os deslocamentos químicos devidamente assinalados.	115
Figura 29: Espectros de FTIR para o anidrido maleico e produtos da síntese do ácido maleico e monobutilmaleato	116
Figura 30: Curvas de $\tan \delta$ (a), módulo de perda (b) e módulo de armazenamento (c) obtidas por análise termo-dinâmico-mecânica.....	119
Figura 31: Curvas de DSC para as amostras de PLA plastificadas com MBM (a), destacando-se uma ampliação nos picos de cristalização (b) e fusão (c).....	122
Figura 32: Curvas de tensão <i>versus</i> deformação obtidas por ensaio de tração. Dados apresentados em triplicata (a) e curvas médias até 30% de deformação com barra de desvio (b).	127
Figura 33: Curvas médias com barra de desvio dos ensaios de relaxação de tensão à deformação de 1% e temperatura de 25 °C.	131
Figura 34: Esquema representativo de condição cujo estiramento transversal pode resultar na formação de uma reticulação física.	135
Figura 35: Curvas de relaxação de tensão obtidas para amostra PLA/MBM15 às temperaturas de 15 °C, 20 °C, 25 °C e 30 °C, dados experimentais representados pelos pontos pretos e modelo ajustado (Equação (16)) representado pela linha contínua vermelha.	143
Figura 36: Curvas de relaxação de tensão obtidas para amostra PLA/MA às temperaturas de 15 °C, 20 °C, 25 °C e 30 °C, dados experimentais representados pelos pontos pretos e modelo ajustado (Equação (16)) representado pela linha contínua vermelha.	145
Figura 37: Gráficos de $\ln [k(T)/T]$ versus $1/T$ para k_1 e k_2 determinados para amostra PLA/MBM15 ajuste à equação linearizada de Eyring a fim de se determinar os parâmetros de ativação.	146

Figura 38: Gráficos de $\ln [k(T)/T]$ versus $1/T$ para k_1 e k_2 determinados para amostra PLA/MA ajuste à equação linearizada de Eyring a fim de se determinar os parâmetros de ativação.	147
Figura 39: Espectro de RMN de 1H da solução aquosa PVAL/MBM-15%, as regiões ampliadas mostram os picos integrados que deram origem aos dados de percentual de MBM e MA em relação ao conteúdo de PVAL.	167
Figura 40: Espectro de RMN de 1H do conteúdo extraído da blenda PLA/PVAL/MBM15 com $CDCl_3$	169
Figura 41: Curva de percentual de massa em função do tempo e temperatura em função do tempo para as análises termogravimétricas realizadas para uma amostra PVAL-MBM15.	170
Figura 42: Curvas de DSC para as amostras PLA/PVAL/MBM (a), destacando-se uma ampliação nos picos de cristalização (b) e fusão (c).	175
Figura 43: Curvas de $\tan \delta$, módulo de perda e módulo de armazenamento obtidas por análise termo-dinâmico-mecânica para as amostras PLA/PVAL/MBM.	177
Figura 44: Curvas de tensão versus deformação obtidas em triplicata e curvas médias com barra de desvio para as amostras PLA/PVAL/MBM.	182
Figura 45: Curvas médias com barra de desvio representando os resultados dos ensaios de relaxação de tensão à deformação de 1% e temperatura de 25 °C para as amostras PLA/PVAL/MBM.	185

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades térmicas e mecânicas do PLA plastificado com diferentes modificantes.....	47
Tabela 2: Deslocamentos experimentais de ^{13}C obtidos neste estudo, obtidos por Wu (2015) e calculados a partir de dados de ^{13}C para as estruturas A e C.	74
Tabela 3: Dimensão dos cristalitos na direção ortogonal dos planos (hkl).	85
Tabela 4: Composição em fração mássica dos filmes de PLA plastificados.....	104
Tabela 5: Resultados obtidos a partir das curvas de módulo de armazenamento, $\tan \delta$ e módulo de perda obtidas por análise termodinâmico-mecânica (DTMA).	118
Tabela 6: Dados obtidos a partir das análises de DSC.	123
Tabela 7: Dados obtidos a partir das curvas de tensão versus deformação.	129
Tabela 8: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais dos ensaios de relaxação de tensão ao modelo visco-elástico generalizado de Maxwell-Wiechert (Equação (4)).	136
Tabela 9: Dados dos parâmetros k_1 e k_2 obtidos a partir dos ajustes não lineares.	144
Tabela 10: Parâmetros de ativação do processo de relaxação de acordo com modelo proposto, obtidos através dos ajustes à equação linearizada de Eyring apresentados nas Figuras 37 e 38.....	147
Tabela 11: Composição das blendas poliméricas obtidas.	159
Tabela 12: Composições das soluções aquosas PVAL-MBM.	161
Tabela 13: Grau de cristalinidade, temperatura de cristalização e temperatura de fusão das blendas a diferentes composições.	171

Tabela 14: Módulo secante e Área sob a curva de tensão versus deformação para as blendas. 183

Tabela 15: Parâmetros determinados a partir do modelo de Maxwell-Wiechert a partir dos resultados dos ensaios de relaxação de tensão à 25 °C..... 187

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ^{13}C - ^1H HSQC - Correlação quântica heteronuclear ^{13}C - ^1H simples
- ^{13}C -NMR - Ressonância nuclear magnética de carbono
- ^1H -NMR - Ressonância nuclear magnética de hidrogênio
- ATBC - Acetiltributil citrato
- CDCl_3 - Clorofórmio deuterado
- CNC - Nanocristais de celulose
- DBM - Dibutilmaleato
- DCP - Peróxido de dicumil
- DEPT-135 - Intensificação da distorção por transferência de polarização em ângulo de 135°
- DMA - Análise dinâmico mecânica
- DRX - Difractometria de Raios-X
- DSC - Calorimetria diferencial de varredura
- DTMA- Análise termo-dinâmico-mecânica
- FTIR- Infravermelho por transformada de Fourier
- GIAO - Método do orbital atômico gauge invariante
- DFT - Teoria do funcional de densidade
- GMS - Glicerol monoestearato
- i-PP - Polipropileno isotático
- MA - Ácido maleico
- MBM - Monobutilmaleato

MM - Massa molar

MOLP - Microscopia óptica por luz polarizada

M_w - Massa molar media em peso

P(VAc-co-VAL) - Poli(vinil acetato-co-vinil álcool)

PBT - Poli(butileno tereftalato)

PCL - Poli(caprolactona)

PDLA - Poli(D-ácido lático)

PLLA - Poli(L-ácido lático)

PDLLA - Poli(D,L-ácido lático)

PE- Polietileno

PET- poli(tereftalato de etila)

PHA- Poli(hidroxiálcanoatos)

PLA - poli(ácido lático)

PLA/MA- Filme de PLA/MA na proporção 90/10

PLA/MBM5 - PLA/MBM na proporção 95/5

PLA/MBM7,5 - PLA/MBM na proporção 92,5/7,5

PLA/MBM10 - PLA/MBM na proporção 90/10

PLA/MBM12 - PLA/MBM na proporção 88/12

PLA/MBM15 - PLA/MBM na proporção 85/15

PLA/MBM20 - PLA/MBM na proporção 80/20

PLA/PVAL/MBM5 - Blenda de proporção mássica PLA/PVAL/MBM igual a 76,8/19,2/4,0

PLA/PVAL/MBM10 - Blenda de proporção mássica PLA/PVAL/MBM igual a 73,5/18,4/8,2

PLA/PVAL/MBM15- Blenda de proporção mássica PLA/PVAL/MBM igual a 70,1/17,5/12,4

PLA/PVAL/MBM20- Blenda de proporção mássica PLA/PVAL/MBM igual a 66,7/16,7/16,7

PLA_{MOD} - Poli(ácido láctico) modificado

PLA_{REO} - Poli(ácido láctico) processado no reômetro de torque

PP- Polipropileno

PS- Poliestireno

PVAc- Poli(vinil acetato)

PVAL- Poli(vinil álcool)

PVC- Poli(cloreto de vinila)

TMS- Tetrametil silano

TPS- Amido termoplástico

LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta_m H^o$ - Variação da entalpia de fusão do PLA 100% cristalino

$\Delta_c H$ - Variação da entalpia de cristalização

$\Delta_m H$ - Variação da entalpia de fusão

X_C - Grau de cristalinidade

k_B - Constante de Boltzmann

ΔH^\ddagger - Variação de entalpia de ativação

ΔS^\ddagger - Variação de entropia de ativação

σ_i - Tensão de resistência ao escoamento pela espécie i

E' - Módulo de armazenamento

E'' - Módulo de perda

f_{PLA} - Fração mássica de PLA nas blendas de PLA/ PVAL

f_{PVAL} - Fração mássica de PVAL nas blendas de PLA/PVAL

f_{MBM} - Fração mássica de MM nas blendas de PLA/PVAL

h - Constante de Planck

$k(T)$ - Constante de velocidade em função da temperatura

R - Constante geral dos gases

T - Temperatura absoluta

$\tan \delta$ - Razão módulo de perda e módulo de armazenamento (E''/E')

T_c - Temperatura de cristalização

T_g - Temperatura de transição vítrea

T_{LM} - Temperatura dos máximos da curva de módulo de perda

T_m - Temperatura de fusão

δ - Deslocamento químico

δ_{abs} - Deslocamento químico absoluto

δ_{rel} - Deslocamento químico relativo ao TMS

ε - Deformação

η - Viscosidade

σ - Tensão

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	31
1.1 PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO DE DOUTORAMENTO	33
1.2 OBJETIVOS	36
1.2.1 Objetivo Geral.....	36
1.2.2 Objetivos Específicos	36
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	37
2.1.1 Poli(ácido láctico) [PLA].....	39
2.1.2 Poli(vinil álcool) (PVAL).....	41
2.2 BLENDS POLIMÉRICAS BIODEGRADÁVEIS	42
2.3 PLASTIFICANTES.....	45

CAPÍTULO I - *Modificação química do poli(ácido láctico): Caracterização e obtenção de blenda polimérica com poli(vinil álcool)*

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	51
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	55
2.1 MATERIAIS	55
2.2 REAÇÃO DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO PLA	55
2.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (^{13}C , ^1H , DEPT 135 e ^{13}C - ^1H - HSQC)	56
2.4 MÉTODOS COMPUTACIONAIS	57
2.5 MICROSCOPIA ÓPTICA POR LUZ POLARIZADA (MOLP)	60

2.6	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	60
2.7	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	61
2.8	ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA).....	61
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRODUTOS	62
3.2	INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA NA CRISTALIZAÇÃO DO PLA	78
3.2.1	Microscopia Óptica por Luz Polarizada.....	78
3.2.2	Difratometria de Raios-X.....	83
3.3	INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA NA TRANSIÇÃO VÍTREA DO POLÍMERO	85
3.4	BLENDAS POLIMÉRICAS PLA/PVAL e PLA _{MOD} /PVAL.....	87
4.	CONCLUSÕES PARCIAIS	89

CAPÍTULO II - *Plastificação do poli(ácido lático) com ácido maleico e monobutilmaleato*

1.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	93
2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	101
2.1	SÍNTESE DO ÁCIDO MALEICO E MONOBUTILMALEATO	101
2.1.1	Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C	102
2.1.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	102
2.2	OBTENÇÃO DOS FILMES PLASTIFICADOS.....	103
2.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PLASTIFICADOS	104
2.3.1	Calorimetria Diferencial de Varredura	104

2.3.2	Análise Termo-Dinâmico-Mecânica	105
2.3.3	Tensão x deformação	106
2.3.4	Ensaio de relaxação	107
	<i>Determinação dos parâmetros de Maxwell a 25°C</i>	107
	<i>Ensaio de relaxação a 15°C, 20°C, 25°C e 30°C: comparação entre os filmes plastificados PLA/MBM15 e PLA/MA</i>	109
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	111
3.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MONOBUTILMALEATO E ÁCIDO MALEICO	111
3.2	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PLASTIFICADOS	117
3.2.1	Propriedades térmicas e reológicas	117
3.2.2	Propriedades mecânicas	126
	<i>Ensaio de tensão versus deformação</i>	126
	<i>Ensaio de relaxação</i>	131
3.2.3	Influência da temperatura na relaxação visco-elástica dos filmes de PLA/MBM15 e PLA/MA	137
4.	CONCLUSÕES PARCIAIS	150

CAPÍTULO III - Preparação e caracterização de blendas poli(ácido láctico)/poli(vinil álcool) utilizando monobutilmaleato como plastificante/compatibilizante

1.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	155
2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	158
2.1	OBTENÇÃO DAS BLENDA POLIMÉRICAS	158
2.1.1	Composição das blendas	158

2.1.2	Procedimento de obtenção das blendas	159
2.1.3	Ressonância magnética nuclear de ¹H.....	162
	<i>Solução aquosa PVAL-MBM</i>	<i>162</i>
	<i>Blendas poliméricas.....</i>	<i>163</i>
2.1.4	Análise Termogravimétrica.....	164
2.2	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS BLENDA POLIMÉRICAS	164
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	165
3.1	VERIFICAÇÃO DA EFICÁCIA DA METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DAS BLENDA.....	165
3.1.1	Ressonância Magnética Nuclear de ¹H.....	165
	<i>Preparação da solução aquosa PVAL/MBM.....</i>	<i>165</i>
	<i>Preparação da blenda polimérica</i>	<i>168</i>
3.1.2	Análise Termogravimétrica	169
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA POLIMÉRICAS	170
3.2.1	Propriedades Térmicas e Reológicas.....	170
3.2.2	Propriedades Mecânicas.....	180
	<i>Ensaio de tensão x deformação.....</i>	<i>180</i>
	<i>Ensaio de relaxação.....</i>	<i>183</i>
4.	CONCLUSÕES PARCIAIS	189
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	191
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	193

1. INTRODUÇÃO

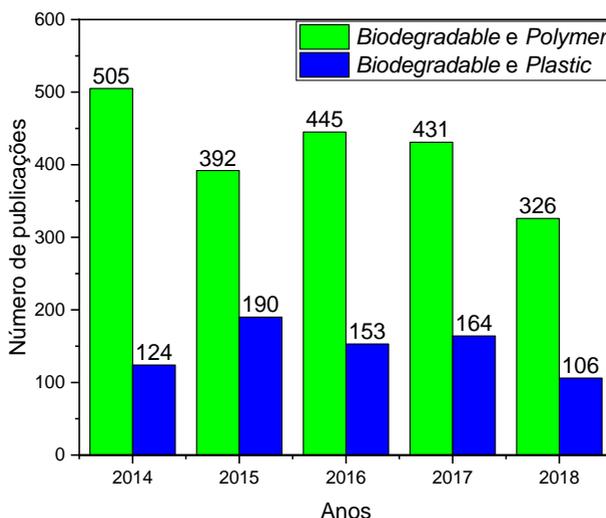
As preocupações com a influência do padrão atual de consumo da sociedade na geração de lixo sólido, tem motivado o envolvimento de organizações sociais, políticas públicas e pesquisas científicas no desenvolvimento de alternativas inovadoras que possam contornar este problema. É indubitável a necessidade de um envolvimento da academia com a geração de conhecimento e de novas tecnologias que possam subsidiar a tomada de decisões neste problema de elevada importância social. É fato também, que este compromisso deriva de uma concepção epistemológica que considera que a evolução do conhecimento científico se modula por meio de paradigmas sociais.

No ano de 2018, a Organização das Nações Unidas comemorou no dia primeiro de outubro o dia mundial do Habitat, neste ano o tema foi “*Gestão Municipal de Resíduos Sólidos*”. Segundo mensagem de Maimunah Mohd Sharif, subsecretária geral e diretora executiva da ONU-Habitat todo ano, mundialmente, dois bilhões de toneladas de lixo são produzidas (SHARIF, *UN-Habitat*, 2018).

Dentro deste contexto, a partir de uma consulta envolvendo os termos *biodegradable* e *polymer* no título de trabalhos publicados nos últimos cinco anos (Figura 1) incluindo as bases de dados WOS, DIIDW, KJD, RSCI e SCIELO, observou-se um número expressivo de 2099 trabalhos, sendo a contribuição brasileira de apenas 40 trabalhos. Uma segunda consulta envolvendo *biodegradable* e *plastic* no título de trabalhos (Figura 1), revela 737 trabalhos nos últimos cinco anos, sendo apenas 5 destes oriundos do Brasil. Além disso, até a data em que se realizou a

pesquisa, em um relatório dos últimos cinco anos, foram 9916 trabalhos contendo as palavras “*polylactic acid ou poly(lactic acid)*” no título, de acordo com pesquisa realizada no *Web of Science* para as mesmas bases de dados sendo a contribuição brasileira no período de apenas 134 trabalhos. Este cenário, justifica a necessidade de ampliar a representatividade do país no compromisso com o desenvolvimento de conhecimento e de novas tecnologias associadas a um tema de relevante clamor social como este, visto que geograficamente, o Brasil é o quinto maior país do mundo em extensão territorial.

Figura 1: Número de trabalhos publicados nos últimos cinco anos com os termos “biodegradable e polymer” e “biodegradable e plastic” nas bases de dados WOS, DIIDW, KJD, RSCI e SCIELO.



Fonte: *Web of Science – ISI Web of Knowledge*

Esta tese de doutorado estrutura-se em:

- Introdução: Revisão bibliográfica situando o trabalho no cenário científico atual;
- Capítulo I: Modificação química do poli(ácido láctico): caracterização e obtenção de blenda polimérica com poli(vinil álcool);
- Capítulo II: Plastificação do poli(ácido láctico) com ácido maleico e monobutilmaleato;
- Capítulo III: Preparação e caracterização de blendas poli(ácido láctico)/poli(vinil álcool) utilizando monobutilmaleato como plastificante/compatibilizante

Os capítulos constituir-se-ão de fundamentação teórica específica, procedimento experimental, com resultados e discussão. O objetivo desta estruturação é promover uma abordagem detalhada dos resultados experimentais obtidos e das conclusões alcançadas em uma eficiente relação com a literatura científica.

1.1 PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO DE DOUTORAMENTO

No período em que o doutorado foi realizado, algumas publicações de trabalhos científicos em periódicos e apresentações de trabalhos em congressos foram realizadas, ora de trabalhos diretamente ligados aos resultados experimentais nesta tese apresentados, ora de trabalhos em colaboração envolvendo o mesmo projeto que resultaram do trabalho

conjunto no Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos – POLIMAT. A seguir estão relacionadas as produções deste período:

Artigos completos publicados em periódicos:

1. **GROSS, IDEJAN P.**; SCHNEIDER, FELIPE S.; CARO, MIGUEL S.B.; DA CONCEIÇÃO, THIAGO F.; CARAMORI, GIOVANNI F.; PIRES, ALFREDO T.N. Polylactic acid, maleic anhydride and dicumyl peroxide: NMR study of the free-radical melt reaction product. *Polymer Degradation and Stability*, v. 155, p. 1-8, 2018.

2. VESTENA, MAURO; **GROSS, IDEJAN PADILHA**; MULLER, CARMEN MARIA OLIVERA; PIRES, ALFREDO TIBÚRCIO NUNES. Isolation of whiskers from natural sources and their dispersed in a non-aqueous medium. *Polímeros (São Carlos. Online)*, v. 26, p. 327-335, 2016.

3. VESTENA, M.; **GROSS, I. P.**; MÜLLER, CARMEN M. O.; PIRES, ALFREDO T. N. Nanocomposite of Poly(lactic acid)/Cellulose Nanocrystals: Effect of CNC Content on the Polymer Crystallization Kinetics. *Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso)*, v. 27, p. 905-911, 2015.

Apresentação de trabalhos em congressos

GROSS, I. P.; VESTENA, M.; MULLER, C. M. O.; PIRES, A. T. N. Enxerto de anidrido maleico na cadeia macromolecular do PLA: influência na cristalização do polímero. 13º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPOL, 2015, Natal. (Apresentação Oral).

GROSS, I. P.; VESTENA, M.; PIRES, A. T. N. Isothermal Crystallization Kinetics of PLA/Cellulose nanocrystals: Effect of amphiphilic molecule as a compatibilizer. In: XV Brazil MRS Meeting -

SBPMat, 2016, Campinas. Anais do XV Brazil MRS Meeting - SBPMat, 2016.

GROSS, I. P.; CLASEN, S. H.; PIRES, A. T. N. Dibutylmaleate as a greener plasticizer of poly(lactic acid). In: 46th World Chemistry Congress, 2017, São Paulo-SP. Abstract book of 46th World Chemistry Congress, 2017.

GROSS, I. P.; HERGENRADER, K. S.; PIRES, ALFREDO TIBÚRCIO NUNES. Poly(lactic acid)/wool fibers composites: the influence of monobutylmaleate as a plasticizer and compatibilizer,. In: XVII Brazil MRS Meeting - SBPMat, 2018, Natal - RN. Anais do XVII Brazil MRS Meeting - SBPMat.

GROSS, I. P.; PIRES, A. T. N. Monobutilmaleato e Dibutilmaleato como plastificantes em matriz polimérica de poli(ácido láctico): propriedades mecânicas e térmicas dos filmes plastificados. 2018.

SAATKAMP, R. H.; **GROSS, I. P.;** PARIZE, A. L.; PIRES, A. T. N. Study of non-isothermal cold crystallization and plasticizing of poly(lactic acid) in presence of maleic acid,. In: XVII Brazil MRS Meeting - SBPMat, 2018, Natal - RN. Anais do XVII Brazil MRS Meeting - SBPMat, 2018.

SANCHES, M. P.; **GROSS, I. P.;** PARIZE, A. L.; SOLDI, V. Efeito da composição etanol/água no raio hidrodinâmico de sistemas Pluronic F127 e óleo essencial de citronela. In: XXV Encontro de Química da Região Sul, 2018, Londrina. Anais do XXV Encontro de Química da Região Sul, 2018.

ENUMO JUNIOR, A.; **GROSS, I. P.;** PARIZE, A. L. Influência do grau de intumescimento em propriedades mecânicas de matrizes de quitosana. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu. Anais do 23º CBECIMat, 2018.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Modificar a estrutura química do PLA e avaliar propriedades térmicas, mecânicas e reológicas de filmes poliméricos de matriz de PLA e blendas de PLA/PVAL em presença de molécula anfifílica de baixa massa molar (monobutilmaleato), atuando como agente plastificante e/ou compatibilizante.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o produto da modificação do PLA e obter blendas de PLA_{MOD}/PVAL;
- Estudar o efeito do monobutilmaleato nas propriedades térmicas e mecânicas em filmes de matriz PLA;
- Avaliar o mecanismo de escoamento das macromoléculas de PLA em filmes de PLA plastificados com monobutilmaleato e ácido maleico;
- Obter blendas poliméricas PLA /PVAL/MBM;
- Avaliar o comportamento do MBM como plastificante e/ou agente compatibilizante em blendas PLA/PVAL;
- Caracterizar propriedades térmicas, reológicas e avaliar mecânicas de blendas PLA /PVAL/MBM.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

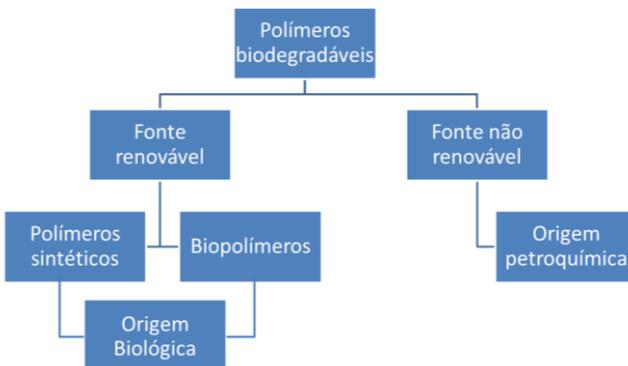
Nas últimas décadas o aumento da produção e consumo de plásticos de origem petroquímica tem gerado sérios problemas, associados à geração de lixo não biodegradável e a consequente poluição. A busca pela solução deste problema tem motivado diversas pesquisas nos ramos da ciência e tecnologia. Estes polímeros sintéticos, por exemplo PE, PP, PS, PET, estão disponíveis com baixos preços e apresentam boas propriedades mecânicas de barreira à oxigênio e gás carbônico para aplicação como materiais de embalagem. Contudo, as crescentes preocupações ambientais exigem restrições em seu uso extensivo, notadamente porque além da não biodegradabilidade não são completamente recicláveis (WRÓBLEWSKA-KREPSZTUL, *et al.* 2018). Por outro lado, a utilização de polímeros biodegradáveis, cuja condição de compostagem permitiria sua adição ao solo, representa uma alternativa ecológica e economicamente interessante.

A biodegradação de um polímero pode ser definida como uma mudança das propriedades físicas e químicas devido a um decréscimo da massa molar do polímero através da formação de produtos de baixa massa molar sob a influência de microorganismos, tanto em condições aeróbicas quanto anaeróbicas, auxiliada por reações químicas abióticas tais como fotodegradação, oxidação e hidrólise (WANG XL; YANGAND KK; WANG YZ, 2003).

Cabe também ressaltar a diferença entre polímeros derivados de biomateriais e polímeros biodegradáveis. Os polímeros derivados de biomateriais são aqueles cuja matéria deriva de fonte renovável e os polímeros biodegradáveis são aqueles degradáveis pela influência de micro-organismos (ASHTER, 2016).

Polímeros biodegradáveis, por sua vez, podem ser classificados quanto à sua origem, como de fonte renovável e não renovável (VROMAN; TIGHZERT, 2009) conforme fluxograma na Figura 2. Os polímeros biodegradáveis de fonte renovável, de particular interesse, classificam-se entre naturais ou sintéticos. Além disso, polímeros biodegradáveis de fonte renovável apresentam vantagem ambiental no que se refere ao equilíbrio entre a emissão de CO₂ na etapa de degradação com o CO₂ consumido na fotossíntese (RAY; BOUSMINA, 2005).

Figura 2: Fluxograma ilustrativo da classificação de polímeros biodegradáveis.



Fonte: Próprio autor.

2.1.1 Poli(ácido láctico) [PLA]

O poli(ácido láctico) é um poliéster alifático de cadeia linear que pode ser obtido a partir da policondensação do ácido láctico ou polimerização por abertura de anel lactato (Figura 3) (SIN; RAHMAT; RAHMAN, 2013). O ácido láctico e o anel lactato (dímero cíclico) apresentam carbonos quirais em sua estrutura, que não perdem a quiralidade após a reação de polimerização. Desta forma, o produto da reação de polimerização apresenta unidades de repetição com estereoisomeria associada aos compostos de partida.

Quando a reação de polimerização é realizada com o estereoisômero puro L ou D, obtém-se naturalmente o poli(L-ácido láctico) [PLLA] e o poli(D-ácido láctico) [PDLA], respectivamente. Todavia, se realizada com uma mistura de estereoisômeros, o resultado é uma cadeia polimérica cujas unidades de repetição de isomeria L ou D variam aleatoriamente ao longo da cadeia, denotado comumente como poli(D,L-ácido láctico) [PDLLA] (SARASUA *et. al.* 2005).

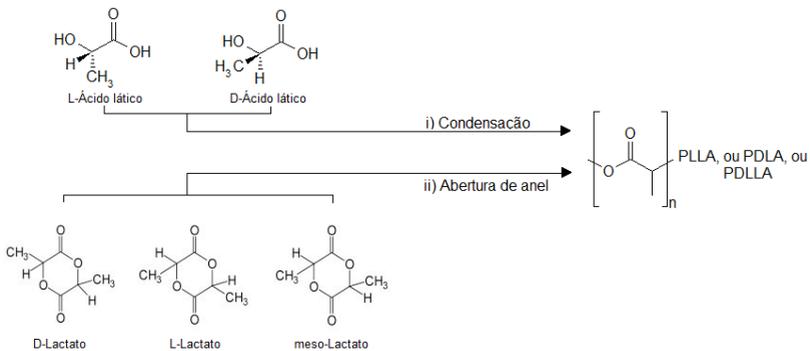
O PLA é um polímero semicristalino, podendo cristalizar nas formas: α (ortorrômbica), β (ortorrômbica) ou γ (pseudo-ortorrômbica), sendo a forma α mais estável (HOOGSTEEN *et. al.* 1990). Poli (ácido láctico) de grau comercial, em geral são compostos por PLLA e PDLLA, obtidos dos monômeros L e D/L, respectivamente. A razão de enantiômeros pode afetar propriedades térmicas, mecânicas e de barreira, bem como grau de cristalinidade (MARTIN; AVEROUS, 2001).

O PLA apresenta propriedades tais como biodegradabilidade, biocompatibilidade, facilidade de processamento, transparência,

resistência à umidade e gorduras, além de propriedades de barreira similares ao poli(tereftalato de etileno) (PET) (FERRI *et al.* 2016). Todavia, é um material rígido e quebradiço a temperatura ambiente devido a sua temperatura de transição vítrea (T_g) de 55 °C (HASSOUNA *et al.* 2012) (QIN *et al.* 2011).

O PLA Ingeo-3251D da NatureWorks LLC, Cargill, utilizado neste trabalho, possui baixo teor de isômero D, temperatura de transição vítrea de 65 °C e temperatura de fusão de 167 °C. Em trabalhos anteriores do grupo, observou-se a formação de macroestruturas esferulíticas e análises de difração de raios-X indicaram a cristalização deste polímero na forma α (ortorrômbica) (VESTENA *et al.* 2016).

Figura 3: Esquema de reação de polimerização do PLA.

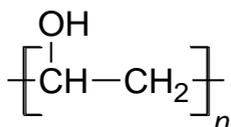


Fonte: GROSS, 2015.

2.1.2 Poli(vinil álcool) (PVAL)

O PVAL é um polímero biodegradável de origem não renovável, obtido a partir do etileno que dá origem aos monômeros de vinil acetato. Após a reação de polimerização, o poli(vinil acetato) (PVA) é hidrolisado à poli(vinil álcool) (SIN; RAHMAT; RAHMAN, 2013), cuja unidade de repetição é apresentada na Figura 4, podendo-se obter o PVAL parcialmente ou totalmente hidrolisado.

Figura 4: Fórmula estrutural da unidade de repetição do PVAL.



Fonte: Próprio autor.

Apesar de biodegradável, o número total de microorganismos que degradam o PVAL é limitado quando comparado com polímeros biodegradáveis de fonte renovável tais como PLA e poli(hidroxialcanoatos) PHA (CHIELLINI; CORTI; SOLARO, 1999).

Propriedades tais como viscosidade, formação de filmes, resistência à tração, flexibilidade e estabilidade térmica exibem a versatilidade do PVAL (HALIMA, 2016). Contudo, a hidrofiliabilidade deste polímero é um fator favorável para algumas aplicações. Entretanto,

para determinados fins como materiais de embalagem, a variação das propriedades em função da umidade relativa pode representar uma desvantagem de aplicação.

2.2 BLENDA POLIMÉRICAS BIODEGRADÁVEIS

Diversos estudos têm sido reportados na obtenção de materiais poliméricos biodegradáveis para um amplo universo de aplicações, desde a área biomédica (CHEN *et al.* 2018) a materiais para embalagem no setor de alimentos e agricultura (GUILBERT *et al.* 2005). Todavia, há grande dificuldade na substituição dos polímeros convencionais não biodegradáveis por polímeros biodegradáveis devido às propriedades mecânicas, térmicas e de barreira desfavoráveis à maioria das aplicações como embalagem (CLASEN; MÜLLER; PIRES, 2015) (OTHMAN, 2014). Dentre as estratégias utilizadas para obter materiais poliméricos com propriedades características pode-se citar a preparação de blendas e compósitos bem como a modificação química dos polímeros.

Blendas poliméricas são obtidas através da mistura física de dois ou mais polímeros, podendo ser classificadas quanto à miscibilidade como miscíveis ou imiscíveis, e quanto às propriedades requeridas como compatíveis e incompatíveis. A obtenção de blendas poliméricas é uma estratégia corrente na busca por materiais com propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e de barreira específicas para aplicações específicas.

Segundo Restrepo *et al.* (2018) a adição de pequenas quantidades de um polímero hidrofílico, tal como o PVAL, em matriz de PLA é uma alternativa de modificar a biodegradabilidade da matriz. Wang *et al.* (2008) observaram que o PVAL pode acelerar a degradação do PLA

devido ao aumento da hidrofiliidade dos componentes da blenda. Este comportamento observado por Wang *et al.* pode ser explicado pelo fato da baixa taxa de degradação do PLA estar associada a uma etapa inicial de hidrólise para que os microorganismos possam utilizá-lo como fonte de nutrientes (RUDNIK; BRIASSOULIS, 2010) (KALE *et al.* 2007).

HUNEAULT e LI (2012) estudaram blendas de amido termoplástico (TPS), dentre outros polímeros, com PLA e policaprolactona (PCL). Foi observada boa dispersão do TPS em blendas com até 25 % em massa deste componente. A adição de TPS promoveu uma redução do módulo elástico das blendas em diferentes composições em relação aos componentes puros. A mistura de um polímero hidrofílico com polímero hidrofóbico pode reduzir a absorção de água produzindo materiais de propriedades macroscópicas menos sensíveis à umidade relativa.

Contudo, apesar de serem os polímeros sintéticos biodegradáveis mais amplamente produzidos (SIN; RAHMAT; RAHMAN, 2013), há poucos estudos reportados sobre blendas de PLA e PVAL. Apesar da possibilidade de interação entre o PLA e o PVAL através das interações por ligação de hidrogênio entre o grupo éster do PLA e o grupo hidroxila do PVAL, a imiscibilidade dessas blendas tem sido observada. TSUJI e MURAMATSU (2001), observaram a formação de domínios em blendas de PLLA/PVAL, para composições ricas em um dos componentes.

PARK e IM (2003) estudaram blendas de PLA com poli(vinil acetato) (PVAc) e com poli(vinil acetato-co-vinil álcool) [P(VAc-co-VAL)] e observaram que as blendas PLA/PVAc apresentaram miscibilidade em todas as composições estudadas. Para as blendas com o

copolímero até 10% hidrolisado de PVAc, foram observados parâmetros de interação negativos, aumentando a valores positivos com o aumento do grau de hidrólise, chegando a formar domínios regulares na blenda com o copolímero 30% hidrolisado na composição PLA/P(VAc-co-VAL) de 70/30 m/m.

SHUAI *et al.* (2001) estudaram blendas PLA/PVAL e observaram a imiscibilidade da região amorfa evidenciada pelas análises de DSC que apresentaram duas temperaturas de transição vítreas distintas e invariantes com a composição da blenda. Todavia, análises de ^{13}C -NMR em estado sólido mostraram que há interações por ligação de hidrogênio entre os polímeros apenas na região amorfa, muito embora, tal aspecto afete a cinética de cristalização dos componentes.

Estudos das propriedades de blendas utilizando componentes poliméricos de natureza e propriedades distintas, como por exemplo, polímeros hidrofílicos e hidrofóbicos, em geral resultam em misturas físicas imiscíveis requerendo, muitas vezes, estratégias de compatibilização na interface entre os componentes. Entre as alternativas possíveis para a compatibilização de uma matriz hidrofóbica e domínios hidrofílicos são: i) adição de um agente compatibilizante; ii) modificação química da cadeia macromolecular do polímero que constitui a matriz ou os domínios.

CLASEN, MÜLLER e PIRES, 0(2016) avaliaram a influência do glicerol monoestearato (GMS) como plastificante e agente compatibilizante em blendas TPS/PLA. Os autores observaram domínios menores de PLA na matriz TPS nas blendas com 8,5% de GMS comparada à blenda TPS/PLA sem a molécula anfifílica. Os resultados

apresentados pelos autores mostraram a presença de uma única temperatura de transição vítrea nas blendas com 8,5% de GMS.

HUNEAULT e LI, (2007) estudaram a utilização de anidrido maleico (MA) como agente compatibilizante de blendas de amido termoplástico (TPS) com PLA, atuando na interface entre os componentes. Os autores mostraram que as blendas compatibilizadas continham domínios de PLA com tamanho entre 1 e 5 μm e 5 e 30 μm nas blendas com e sem compatibilizante, respectivamente.

Através da esterificação do glicerol com ácido láctico, LI, CHEN e WANG, (2014) obtiveram compostos que conduziram a um estudo de relevante interesse como plastificante em blendas PVAL/PLA. Os autores observaram melhora na processabilidade térmica e propriedades mecânicas em comparação às blendas plastificadas com glicerol, sugerindo que tais moléculas podem atuar não apenas como um plastificante, mas também como um agente compatibilizante em blendas PVA/PLA.

2.3 PLASTIFICANTES

Os plastificantes são usados, não apenas com objetivo de melhorar a processabilidade mas também para aumentar a flexibilidade e ductilidade de polímeros vítreos (LIU; ZHANG, 2011). Um plastificante pode ser definido como uma substância que quando incorporada em um material, geralmente um plástico ou elastômero, altera suas propriedades resultando no aumento da flexibilidade ou distensibilidade (GODWIN; KRAUSKOPF, 2005).

Em geral, a adição de plastificante a uma matriz polimérica reduz a tensão de deformação e a viscosidade, aumentando a flexibilidade e a resistência à fratura do filme (VIEIRA et al. 2011; WANG et al. 2014). A presença de plastificante pode ainda alterar propriedades tais como grau de cristalinidade, propriedades de barreira e resistência à degradação biológica (WYPYCH, 2012).

O fenômeno de plastificação está associado às interações intermoleculares entre o plastificante e as cadeias poliméricas, de maneira a reduzir o número de interações polímero-polímero, aumentando o volume livre entre as cadeias poliméricas, e consequentemente a mobilidade molecular (RAHMAN; BRAZEL, 2004) (VIEIRA et al., 2011). Assim, o aumento de mobilidade das cadeias poliméricas irá refletir em uma diminuição da temperatura de transição vítrea (VIEIRA *et al.*, 2010), de modo que a eficiência do plastificante será função da estrutura química, que inclui a composição, massa molecular e grupos funcionais uma vez que tais parâmetros devem definir as interações com o polímero (SHIRAI et al., 2015).

A alta rigidez do PLA tem motivado estudos na utilização de plastificantes biodegradáveis e não biodegradáveis buscando-se um material mais flexível e com maior deformação à ruptura. Neste contexto um trabalho de revisão reportado por MEKONNEN *et al.* 2013, relaciona dados de propriedades mecânicas, bem como temperatura de transição vítrea para o PLA e uma variedade de materiais obtidos com plastificantes em concentrações de 20 a 25% (m/m). Os dados reportados por Mekonnen *et al.* são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades térmicas e mecânicas do PLA plastificado com diferentes modificantes.

	MM (g mol ⁻¹)	Conc (%)	T _g (°C)	E* (MPa)	ε* (%)	σ* (MPa)
PLA	137000	100	59	1720	7	51,7
Trietil citrato	276	20	32,6		382	12,6
Tributil citrato	360	20	17,6		350	7,1
Trietilacetil citrato	318	20	30		320	9,6
Tributilacetil Citrato	402	20	17		420	9,2
Poli(óxido de etileno)	10000	21	31	320	7	49
Poli(3-caprolactona)	10000	20	35	961	25	19
Glicerol	92,09	20	53		-	-
PEG monolaureato	400	20	21		142	-
TPS plastificado	-	25	-		2,9	30,2
PEG	1500	10	34,3	1750	150	15,1
PEG	1500	20	23,2	1460	150	14,6

*Módulo de tração (E), deformação à ruptura (ε), tensão na ruptura (σ).

Fonte: MEKONNEN *et al.* 2013.

CAPÍTULO I

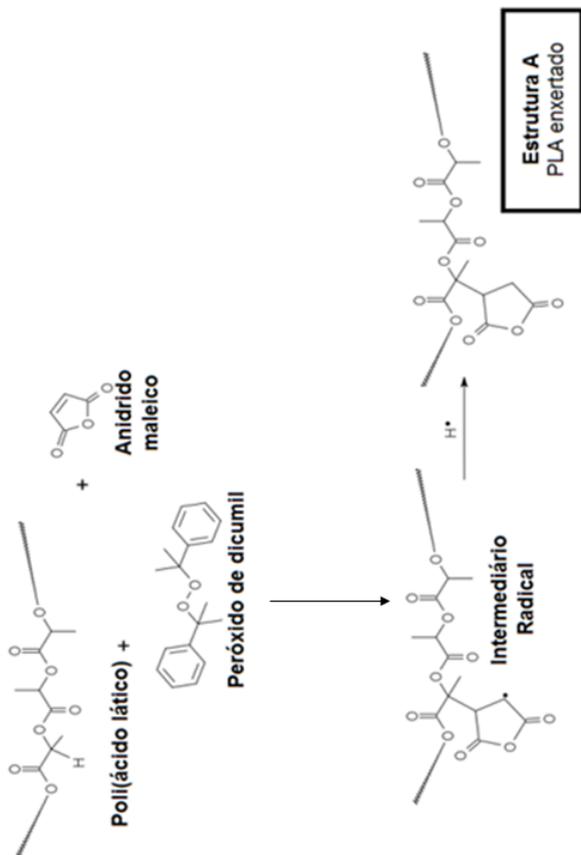
Modificação química do poli(ácido láctico): Caracterização e obtenção de blenda polimérica com poli(vinil álcool)

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A modificação química de polímeros através de reações de enxerto é uma estratégia interessante que pode ser empregada a fim de ajustar as propriedades físico-químicas de materiais poliméricos para aplicações específicas. Reações de enxerto em polímeros têm sido empregadas para diferentes propósitos, por exemplo, melhorar a compatibilidade de componentes em blendas e compósitos (WU; LIAO; CAI, 2017) (ZHANG; SUN, 2004) (SANGEETHA *et al.* 2016). Neste contexto, anidrido maleico (MA) é um dos compostos mais comumente utilizados, uma vez que pode ser facilmente enxertado em poliolefinas e poliésteres na presença de um iniciador radicalar como o peróxido de dicumil (DCP), formando um derivado com anidrido succínico (o qual difere do anidrido maleico pela ausência da insaturação) ligado à cadeia como grupo lateral.

Alguns estudos recentes, envolvendo enxerto, tem focado em poliésteres biodegradáveis como os poli(hidroxi alcanóatos) (PHAs) e o poli(ácido láctico) (PLA) (WU; LIAO; CAI, 2017) (DETYOTHIN *et al.* 2013) (MA *et al.* 2014). De acordo com a literatura, o mecanismo de enxerto do MA em PLA envolve a abstração de um hidrogênio alfa (em relação à carbonila) por um radical, com subsequente formação de um macro radical e o ataque do macro radical na insaturação do MA, conforme ilustrado no esquema apresentado na Figura 5. Mecanismos similares são aplicados para ramificação de ligação cruzada de poliésteres (WU; LIAO; CAI, 2017) (DETYOTHIN *et al.* 2013) (KOULAHCHI; KONTOPOULOU, 2015).

Figura 5: Esquema de reação entre o PLA e MA iniciada pelo DCP, de acordo com a literatura.



Fonte: Próprio autor (GROSS, *et al.* 2018)

Estas reações de enxerto podem ser realizadas em solução ou em estado fundido, mas a reação de enxerto mediada por radical livre em estado fundido é considerada um método mais prático, econômico e ambientalmente correto (DETYOTHIN *et al.* 2013) (RAQUEZ; NARAYAN; DUBOIS, 2008) (BAKER; SCOTT; HU, 2001). Entretanto este tipo de enxerto está associado a uma diversa possibilidade de reações laterais e concorrentes indesejadas, podendo inibir a obtenção do produto desejado com considerável rendimento (DETYOTHIN *et al.* 2013) (MOAD, 1999). De fato, a literatura reporta que na presença de um iniciador radicalar, o PLA pode sofrer cisão beta, processo este que pode conduzir a formação de outros produtos além dos apresentados na Figura 5 (DETYOTHIN *et al.* 2013) (CARLSON *et al.* 1998 e 1999) (AVELLA *et al.* 2008). Carlson *et al.* (1998), utilizando um iniciador radicalar, propuseram a obtenção de um produto formado pela reação de dois macro radicais formando ligações cruzadas e dando origem à uma estrutura reticulada.

Considerando que muitos autores têm reportado diferentes possíveis subprodutos formados na reação de enxerto, o objetivo deste estudo foi demonstrar por meio de investigação detalhada empregando espectroscopias RMN de ^1H e RMN de ^{13}C , assim como análises de DEPT-135 e ^{13}C - ^1H HSQC que um diferente composto pode ser formado na reação do PLA com o MA, iniciada por DCP, em estado fundido. O espectro de RMN de ^{13}C do derivado formado foi também calculado usando GIAO-DFT para comparação das estruturas propostas.

Além da caracterização química, por se tratar de polímero semicristalino, faz-se importante caracterizar a estrutura cristalina,

morfologia dos cristais, bem como o tamanho de cristalitos. Tal caracterização microestrutural pode subsidiar o entendimento do fenômeno que atribui propriedades macroscópicas específicas ao material. É neste sentido, que os autores CAI, J. *et al.* (2011) ressaltam a importância da análise do comportamento de cristalização de polímeros, em face do papel crucial no desenvolvimento de materiais semicristalinos com propriedades previamente requeridas.

Especialmente no processo de injeção de polímeros semicristalinos a cinética de cristalização tem relevância crucial, uma vez que a etapa de cristalização do polímero é essencial para definir as propriedades da peça injetada (D'ÁVILLA *et. al.* 1997). Esta observação deve-se ao fato de que fatores tais como tamanho dos cristalitos, morfologia das macroestruturas esferulíticas e até mesmo o grau de cristalinidade podem ter influência substancial em propriedades macroscópicas do polímero, tais como propriedades mecânicas e reológicas.

Nos últimos anos, diversas tecnologias utilizando o PLA têm emergido com objetivo de alcançar propriedades químicas, mecânicas e biológicas equivalentes ou superiores aos polímeros convencionais. Contudo, a necessidade frequente da modificação física ou química do PLA para alcançar propriedades adequadas requeridas pelo consumidor tem demandado significativa atenção na última década (RASAL, 2008).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS

Poli(ácido láctico) Ingeo 3251D ($M_w = 7,9 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1,70$) com menos de 2% de isômero D foi adquirido da Nature Works LLC Cargill (EUA). Anidrido maleico, grau analítico, VETEC (Duque de Caxias-RJ, Brasil). Clorofórmio (99,8%) e etanol (99,8%) adquiridos de LAFAN (Varzea Paulista-SP, Brasil) e clorofórmio deuterado (99,96% de isótopo ^2H) e etanol (99,5% de isótopo ^2H) marca Sigma-Aldrich (Brasil). Todos os reagentes químicos foram utilizados sem purificação prévia.

2.2 REAÇÃO DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO PLA

O PLA (50g), MA (1,5g) e o DCP (0,25g) foram misturados em um reômetro de torque (Thermo Scientific®, modelo HAAKE PoliLab QC), a 170°C e 30 rpm com tempo de residência fixado em 5 min após a estabilização do torque. Também, misturas de PLA (50g) com MA (1,5g) e PLA (50g) com DCP (0,25g) foram submetidas ao mesmo processo para a obtenção de misturas binárias. Após o processamento no reômetro de torque, o material foi moído utilizando um moinho de facas (Marconi, Model MA 048) e lavado com etanol.

Por fim, o material lavado foi dissolvido em clorofórmio e precipitado com etanol, um não solvente do polímero para remover possíveis compostos de baixa massa molar que não reagiram. Após a evaporação do solvente, as amostras foram mantidas em dessecador com sílica e a análise de RMN foi conduzida após cinco dias.

2.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (^{13}C , ^1H , DEPT 135 e ^{13}C - ^1H -HSQC)

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram adquiridos em um espectrômetro RMN 400 MHz (Varian, Modelo RMN AS400). As amostras foram dissolvidas em CDCl_3 ou em etanol- d_6 dependendo da solubilidade da amostra.

O espectro das amostras PLA, PLA/MA e PLA/DCP foram obtidos com 7000 varreduras por RMN de ^{13}C , numa faixa de 239 ppm coletando 32000 pontos de dados brutos nesta faixa. Assim sendo, para maior fidedignidade do resultado, para a amostra PLA/MA/DCP e para o composto extraído na etapa de lavagem, os dados foram coletados com 140000 varreduras por ^{13}C RMN na mesma faixa e com o mesmo número de pontos citados acima. Este grande número de varreduras foi empregado em busca de garantir a fidedignidade do espectro obtido depois de observar novos sinais relacionados a grupos funcionais da nova ligação química, a qual é discutida a seguir. Todos os espectros de RMN de ^1H foram obtidos com 16 varreduras em uma faixa de 20,0 ppm com 640000 pontos neste intervalo.

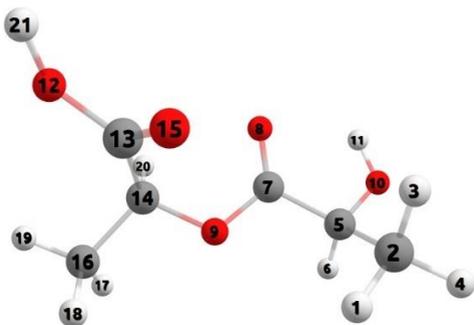
2.4 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Otimizações geométricas foram conduzidas para o dímero de PLA, usado como modelo para o PLA, e os respectivos possíveis produtos utilizando ORCA 3.0.3 (NEESE, 2011) com nível de teoria recomendado para cálculos de RMN (LODEWIK; SIEBERT; TANTILLO, 2011a) (B3LYP- D3(BJ)) / 6-31 + G (d,p) (HEHRE, *et al.* 1972) (KRISHNAN *et al.* 1980) (CLARK *et al.* 1983). A geometria mínima foi confirmada pela ausência de autovalores imaginários na matriz hessiana. Os deslocamentos químicos no RMN foram calculados utilizando a aproximação *Gauge-Independent Atomic Orbital* (GIAO) (LONDON, 1937) (MCWEENY, 1962) (DITCHFIELD, 1974) como implementado no software NWChem 6.6 (VALIEV *et al.* 2010) empregando (PBEO-D3/6-311 + G(2d,p)/ SMD(CHCl₃) (ADAMO e BARONE, 1999) (ERNZERHOF; SCUSERIA, 1999) (GRIME; ERHLICH; GOERIGK, 2011) (GRIME *et al.* 2010) como nível de teoria, o qual foi previamente validado (LODEWIK; SIEBERT; TANTILLO, 2011a). Deslocamentos químicos (δ_{rel} , relativo ao TMS) foram calculados a partir do valor GIAO absoluto (δ_{abs}) através da regressão linear desenvolvida por Lodewyk *et al.* (2011) (Equação 1).

$$\delta_{rel}(ppm) = \frac{\delta_{abs} - a}{b} \quad (\text{Equação 1})$$

onde $b = -1,0533$ e $a = 187,3123$ para RMN de ^{13}C (LODEWIK; SIEBERT; TANTILLO, 2011b). Este é um método escalar bem reconhecido o qual tem mostrado prover bons resultados para ampla variedade de compostos orgânicos (RMSD= 2,4913 ppm) (LODEWIK; SIEBERT; TANTILLO, 2011b). Não obstante, o ajuste entre os picos de ^{13}C para o PLA modificado e o cálculo do modelo de dímero ($r^2 = 0,999763$, $a = 189,4661$ e $b = -1,1126$) foi conduzido por comparação com a estrutura apresentada na Figura 6.

Figura 6: Estrutura do dímero de L-ácido lático utilizado neste trabalho como modelo alternativo na predição dos deslocamentos químicos de ^{13}C usando método GIAO. Legenda de cores: vermelho: oxigênio, cinza: carbono, branco: hidrogênio.

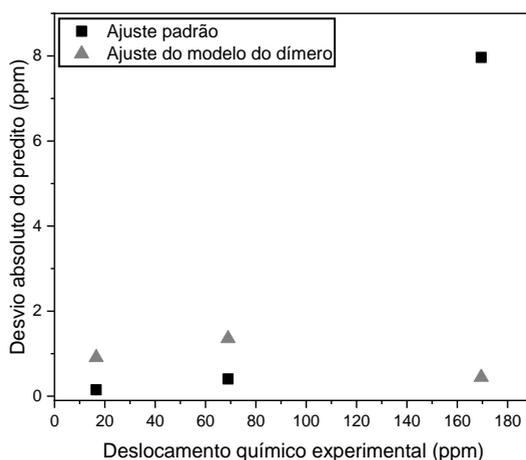


Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que o somatório dos resíduos absolutos do modelo de dímero está acima de 2,7 ppm com erros particularmente

grandes para sinais de baixo deslocamento químico. Enquanto o ajuste de Lodewyk *et al.* fornece grande somatório de resíduos absolutos (além de 8,5 ppm) para sinais de alto deslocamento químico, os maiores erros foram encontrados para picos de carbonila (Figura 7). Isto é esperado devido ao aumento do erro de correlação do elétron em regiões mais ricas em elétrons da molécula. Então, decidiu-se utilizar o modelo de Lodewyk *et al.* uma vez que este providenciou resultado melhor que os ajustes customizados para picos baixo de 80 ppm (Figura 7) onde estão localizados os sinais mais importantes aqui discutidos.

Figura 7: Comparação entre o modelo padrão (quadrado) de Lodewyk *et al.* e o modelo customizado (triângulo) para um dímero do ácido láctico (PBE0-D3/6-311+G(2d,p)/SMD(CHCl₃)) para predição dos picos de RMN de ¹³C do PLA.



Fonte: Próprio autor.

2.5 MICROSCOPIA ÓPTICA POR LUZ POLARIZADA (MOLP)

A microscopia óptica por luz polarizada foi utilizada a fim de avaliar a taxa de crescimento dos esferulitos, distribuição de tamanho e morfologia dos cristais durante o processo de cristalização isotérmica. Amostras de PLA puro, PLA puro processado em reômetro (PLA_{reo}) e do produto purificado da reação de modificação do PLA (PLA/MA/DCP) foram inicialmente fundidas entre duas laminas de vidro e então resfriadas à temperatura de 130 °C onde a cristalização isotérmica de cada amostra foi avaliada usando um microscópio Motic SMZ-168-BL equipado com dois polarizadores cruzados, e com sistema de aquisição TCS pro500 e software VMS 3.6.

2.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos em um difratômetro Philips X'Pert (Netherlands) com radiação Cu (K_{α}) ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), a temperatura ambiente, 30 mA e 40 kV. A varredura foi realizada de 2 a 60° (2θ) e uma taxa de $0,05^{\circ} \text{ s}^{-1}$ foi aplicada. As análises de DRX foram realizadas para avaliar a influência da modificação do PLA na célula unitária bem como na orientação de crescimento preferencial ao longo de planos cristalográficos específicos. As dimensões aparentes dos cristalitos na direção perpendicular ao plano de difração correspondente foram calculadas a partir da equação de Scherrer (Equação 2), onde a β representa a largura do pico de difração na meia

altura (FWHM), K a constante de Scherrer (fixada em 0.9 conforme Pan *et al.* 2018) e θ o ângulo de Bragg.

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{Equação 2})$$

2.7 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As análises de calorimetria foram realizadas utilizando-se um calorímetro diferencial de varredura (DSC) da marca Shimadzu, modelo DSC-50. As amostras foram inicialmente resfriadas até -30 °C, em seguida aquecidas a uma taxa de 5 °C min⁻¹ até 200 °C sob atmosfera inerte de nitrogênio a uma taxa de 50 mL min⁻¹. As curvas de DSC em conjunto com as análises de DMA subsidiaram informações acerca da transição vítrea do PLA antes e depois da modificação química.

2.8 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

Os ensaios foram realizados em um analisador dinâmico mecânico DMA Q800 (TA Instruments). Os corpos de prova foram produzidos a partir de termoprensagem à 170 °C e 2 ton por duas vezes. Após isto, os filmes foram retirados da prensa e imediatamente colocados sobre uma chapa de alumínio a 25 °C.

Previamente à análise, os corpos de prova foram condicionados à umidade relativa de $58 \pm 5 \%$ (solução saturada de brometo de sódio) a $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ por 40 h antes da realização dos ensaios. O resultado avaliado no ensaio de DMA para as amostras PLA e PLA_{MOD} foi a curva de $\tan \delta$, que forneceu informações acerca da mobilidade macromolecular e permitiu a comparação com o resultado de DSC na região da transição vítrea.

A análise se deu pela submissão dos corpos de prova à uma rampa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $120 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma frequência de 1,0 Hz. As dimensões dos corpos de prova foram 5,30 mm de largura, comprimento de 10-20 mm, e espessura da ordem de 0,20 mm.

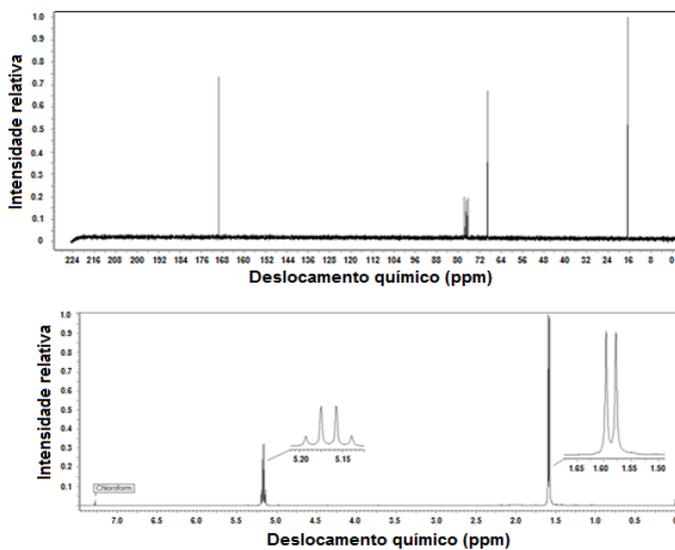
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRODUTOS

Os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H do PLA dissolvido em CDCl_3 são apresentados na Figura 8. No espectro de ^{13}C RMN os picos em 16,58, 68,97 e 169,52 ppm estão associados com os carbonos de CH_3 , CH e grupos $\text{C}=\text{O}$, respectivamente, e estão de acordo com os reportados na literatura (WU, 2009 e 2015) (PLACKET, 2004). Também, no espectro de RMN de ^1H os picos em 1,59 ppm e 5,17 ppm estão associados com os hidrogênios de CH_3 e CH respectivamente. PLA puro e as misturas binárias de PLA/MA e PLA/DCP foram processados no reômetro de torque para investigar se o processamento do polímero puro, ou em

presença de apenas um dos reagentes (MA ou DCP) poderia modificar a estrutura química do polímero.

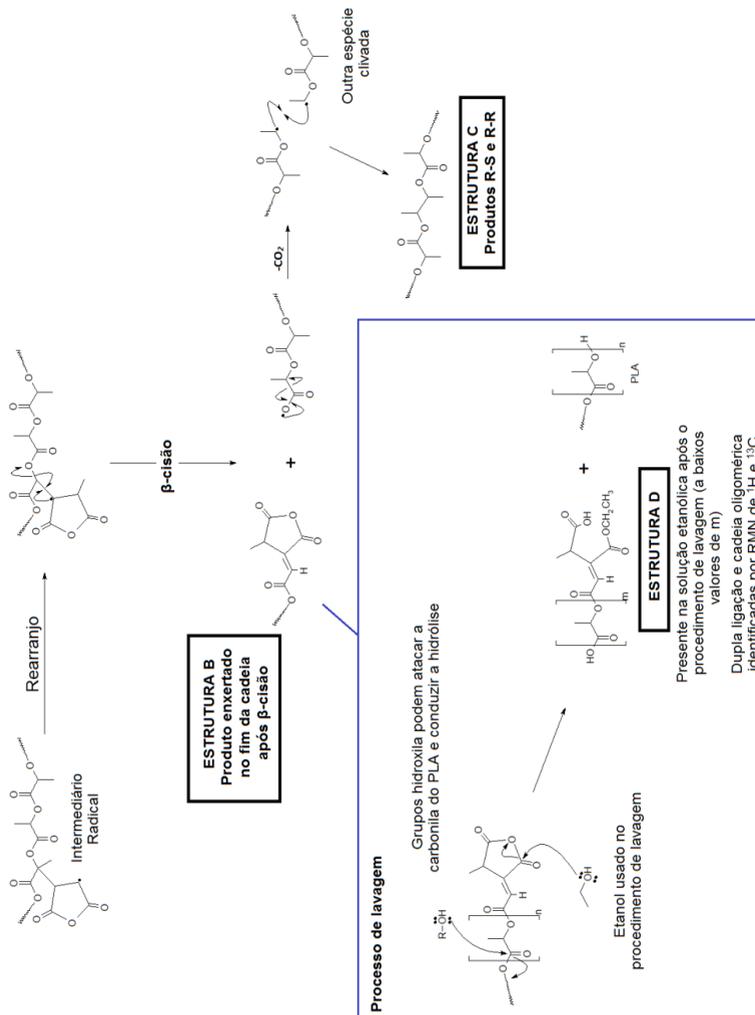
Figura 8: Espectros de RMN de ^{13}C (imagem de cima) e ^1H (imagem de baixo) obtidos a 400 MHz para o PLA puro em CDCl_3 .



Fonte: Próprio autor.

Depois do processamento, todas as amostras foram submetidas ao mesmo processo de purificação descrito na sessão de metodologia para remover possíveis compostos não reagentes remanescentes. Os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H destes materiais processados (PLA e misturas binárias) mostram os mesmos deslocamentos químicos que o PLA puro e não processado. Sendo assim o processamento não afeta a estrutura química da cadeia polimérica. Além disso, não são observados novos picos para as misturas binárias sugerindo a não ocorrência de reações químicas entre os componentes PLA/MA e PLA/DCP nestas misturas, e sim uma mistura física em que os componentes foram separados na etapa de purificação. Estas observações sugerem que qualquer mudança observada no espectro para o produto obtido da mistura ternária PLA/MA/DCP processada está relacionada com uma reação através de um mecanismo específico envolvendo estes três componentes. Uma proposta de mecanismo, baseada nos resultados experimentais é apresentada na Figura 9 e será discutida ao longo desta seção.

Figura 9: Mecanismo sugerido para reação do PLA com MA na presença de DCP sob as condições reacionais empregadas.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com dados reportados na literatura, o anidrido succínico enxertado apresenta picos no espectro de RMN ^1H na faixa de 2,0 - 4,0 ppm (NYAMBO; MOHANTY; MISRA, 2011) (GARDELLA; CALABRESE; MONTICELLI, 2014). Entretanto, como pode ser visto na Figura 10, o produto da reação mostra sinais em 1,48 e 4,37 ppm. O sinal em 1,48 ppm assemelha-se a um tripleto, mas a intensidade relativa entre os picos não é consistente com um tripleto. Além disso, duas constantes de acoplamento são observadas (6,8 e 7,1 Hz). O sinal em 4,37 ppm aparece como um multipeto com as mesmas constantes de acoplamento, sugerindo que estes hidrogênios estão acoplados e provavelmente na posição vicinal.

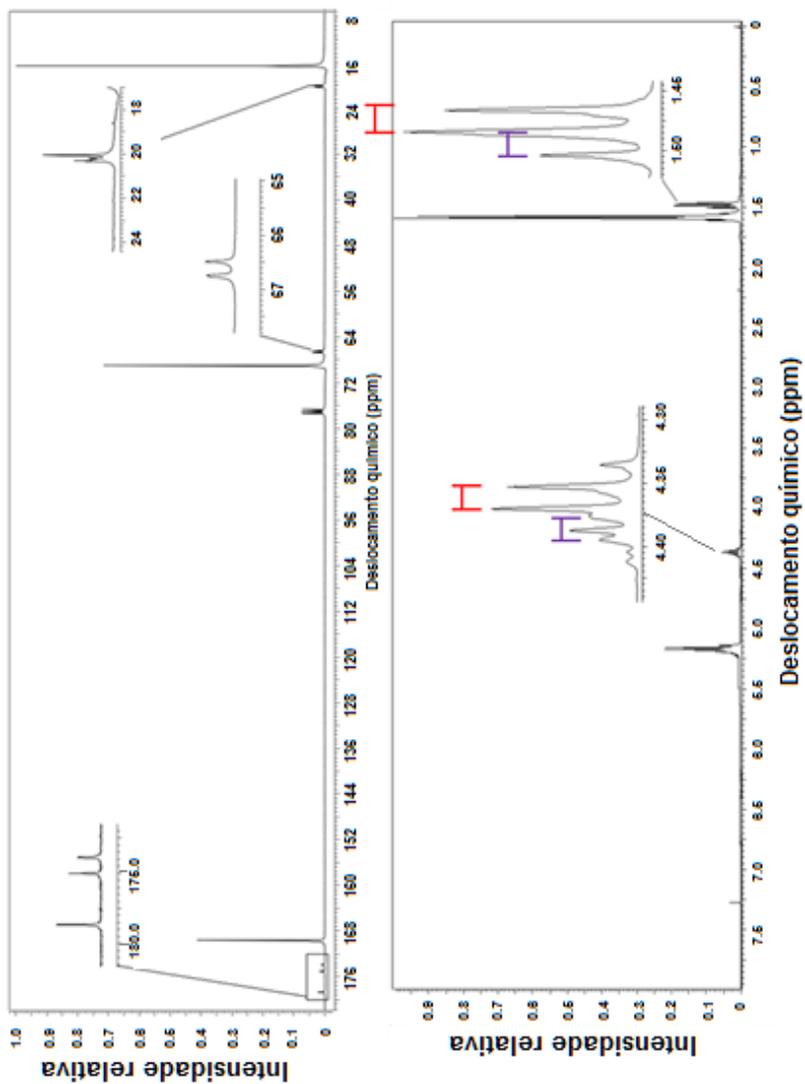
Esta observação sugere que ambos os sinais são, de fato, um par de sinais convoluídos (dois dubletos em 1,48 e dois pentetos em 4,37). A área do sinal mostra uma proporção de 3:1 de hidrogênios em 1,48 ppm para hidrogênios em 4,37 ppm, os quais podem ser atribuídos para os grupos CH_3 e CH respectivamente.

No espectro de RMN de ^{13}C para o produto da reação, dois pares de picos podem ser observados (um em 20,05 e 20,31 ppm e outro em 66,49 e 66,77 ppm) assim como três picos na faixa de 170-180 ppm. A literatura reporta diferentes sinais para a porção de anidrido succínico enxertado no PLA, por exemplo, Wu *et al.* (2015) atribui o aparecimento de um pico em 36,2 ppm ao carbono $-\text{CH}$, um pico em 42,1 ppm ao carbono $-\text{CH}_2$ e um pico em 171,6 ppm para o carbono da carbonila ($\text{C}=\text{O}$), todos relativos à porção do anidrido succínico enxertado. De acordo com Heinen *et al.* (1999), os deslocamentos químicos para os carbonos $-\text{CH}$ e $-\text{CH}_2$ variam de 41,2 a 47,9 ppm e de 29,8 a 30,7 respectivamente. Resultados similares são descritos por Chen *et al.*

(2003) para PHB enxertado com MA (-CH₂ em 29,8 ppm e -CH em 43,7 ppm). Contudo, Muenprasat *et al.* (2010) e Plackett *et al.* (2004) reportaram sinais semelhante aos obtidos no estudo descrito neste trabalho.

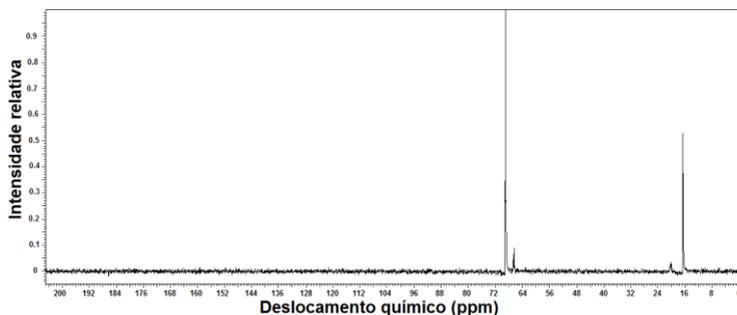
Para verificar a natureza destes picos de ¹³C experimentos de DEPT- 135 (Figura 11) e HSQC- ¹³C-¹H (Figura 12) foram realizados. O espectro do DEPT-135 não mostra presença de -CH₂ no produto, uma vez que todos os sinais são positivos. Este é um resultado muito significativo, pois indica que o produto da reação ilustrado na Figura 5 não foi formado e isto também sugere que os dois pares de sinais positivos observados no espectro de RMN de ¹³C estão associados com carbonos de -CH₃ e -CH.

Figura 10: Espectros de RMN de ^{13}C e ^1H para o produto purificado da reação entre PLA, MA e DCP.



Fonte: Próprio autor.

Figura 11: Espectro DEPT-135 para o produto da reação entre PLA, MA e DCP.

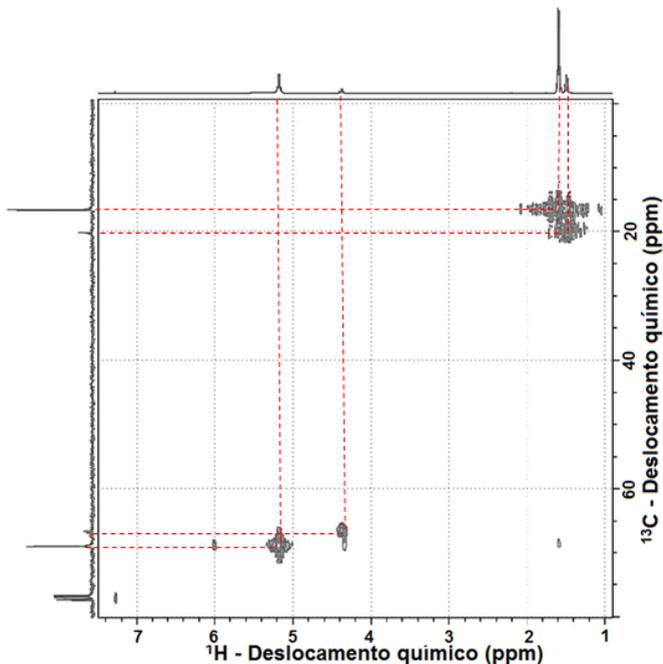


Fonte: Próprio autor.

Baseado nos dados de HSQC foi possível confirmar que os hidrogênios em 1,48 ppm estão ligados aos carbonos em 20,05 e 20,31 ppm e os hidrogênios em 5,18 ppm estão ligados aos carbonos em 66,49 e 66,77 ppm. Assim, os dados extraídos dos espectros de RMN de ^1H , RMN de ^{13}C , DEPT-135 e HSQC sugerem a formação de ligações de $-\text{CHCH}_3-\text{CHCH}_3-$ através da reação de dois macrorradicais, como ilustrado na Figura 9. A duplicidade dos sinais pode ser explicada com base na formação de dois diastereoisômeros R-S e R-R.

Com o intuito de avaliar a correlação dos deslocamentos químicos experimentais de ^{13}C com as estruturas propostas neste trabalho e em algumas referências, cálculos de estrutura eletrônica no nível DFT foram realizados de acordo com a metodologia previamente descrita. A obtenção de dados através de cálculos de GIAO oferece uma aproximação efetiva e robusta para a validação da atribuição de picos da estrutura proposta.

Figura 12: Espectro de correlação quântica heteronuclear simples (HSQC) ^{13}C - ^1H para o produto da reação entre PLA, MA e DCP.

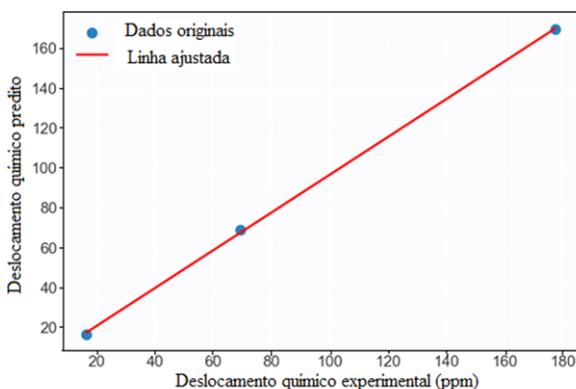


Fonte: Próprio autor.

Os dados experimentais foram plotados contra os deslocamentos químicos calculados com o objetivo de avaliar a capacidade preditiva do método. Foram utilizados somente três pontos para o ajuste, considerando que este é o número de deslocamentos químicos no RMN de ^{13}C observados para a amostra de PLA. Encontrou-se uma relação muito boa para os deslocamentos químicos de um dímero L-ácido láctico ($r^2 =$

0,9998), conforme a Figura 13 indicando que o modelo do dímero é suficientemente representativo para este sistema polimérico.

Figura 13: Plote dos picos de ^{13}C RMN experimentais de PLA contra a predição GIAO com o modelo de dímero proposto (PBE0-D3/6-311+G(2d,p)/SMD(CHCl_3)) e ajuste de Lodewyk *et al.* Ajuste: $y = 0,946722x + 1,935882$ ($r^2 = 0,99976292$).

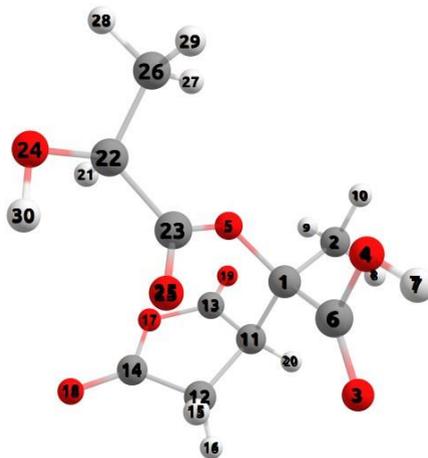


Fonte: Próprio autor

Quando os deslocamentos químicos experimentais de RMN de ^{13}C obtidos neste estudo para o produto de reação foram plotados contra aqueles calculados para a Estrutura A-PLA enxertado (estrutura otimizada apresentada na Figura 14), a correlação encontrada foi baixa ($r^2=0,829$) (assinalado como descrito por Muenprasat *et al.*).

Entretanto, quando os dados experimentais reportados por Wu *et al.* (2015) foram plotados contra os cálculos de GIAO realizados, uma correlação melhor foi observada ($r^2= 0,953$). Estes resultados sugerem que o produto obtido neste estudo não foi o polímero enxertado. Além disso, nossos resultados computacionais contribuem para validar a atribuição de picos realizada por Wu *et al.* (2015) e os cálculos estão de acordo com os resultados obtidos por Heinen *et al.* (1999) para carbonos -CH e -CH₂ do anel succínico ligado as cadeias alifáticas.

Figura 14: Representação da Estrutura A otimizada. Legenda de cores: vermelho: oxigênio, cinza: carbono, branco: hidrogênio.

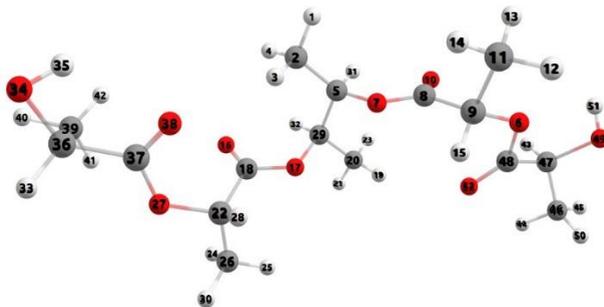


Fonte: Próprio autor

Uma vez que o produto obtido não foi o PLA enxertado e baseado nos resultados de RMN discutidos, a Estrutura C (Figura 9) foi proposta. Quando os dados experimentais foram plotados contra os deslocamentos

químicos calculados para a estrutura proposta (estrutura otimizada na Figura 15), uma correlação razoável foi obtida ($r^2= 0,994$), consistente com a proposta baseada na evidência experimental. Os deslocamentos químicos experimentais e calculados para RMN de ^{13}C das estruturas propostas e das referências citadas encontram-se na Tabela 2.

Figura 15: Representação da Estrutura C otimizada. Legenda de cores: vermelho: oxigênio, cinza: carbono, branco: hidrogênio.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 2: Deslocamentos experimentais de ^{13}C obtidos neste estudo, obtidos por Wu (2015) e calculados a partir de dados de ^{13}C para as estruturas A e C.

Deslocamentos experimentais (ppm)	Deslocamentos calculados por GIAO		Wu (2015) (ppm)
	Estrutura A	Estrutura C	
16,6	18,0	15,9	16,8
20,18	35,5	15,5	36,2
66,63	50,6	72,2	42,1
69,03	66,9	70,8	68,7

Estes dados foram plotados e deram origem aos coeficientes de correlação discutidos neste trabalho.

Fonte: Próprio autor.

Entretanto, o mecanismo apresentado na Figura 9 mostra a formação de um derivado do PLA com uma ligação C=C (Estrutura B).

O mecanismo de cisão beta é reportado na literatura e a formação da Estrutura B envolve uma etapa de rearranjo seguido de cisão beta. Esse rearranjo foi proposto com base nos dados de RMN dos produtos obtidos sob as condições específicas aplicadas neste estudo, o qual pode ser explicado pela formação de um intermediário radical mais estável.

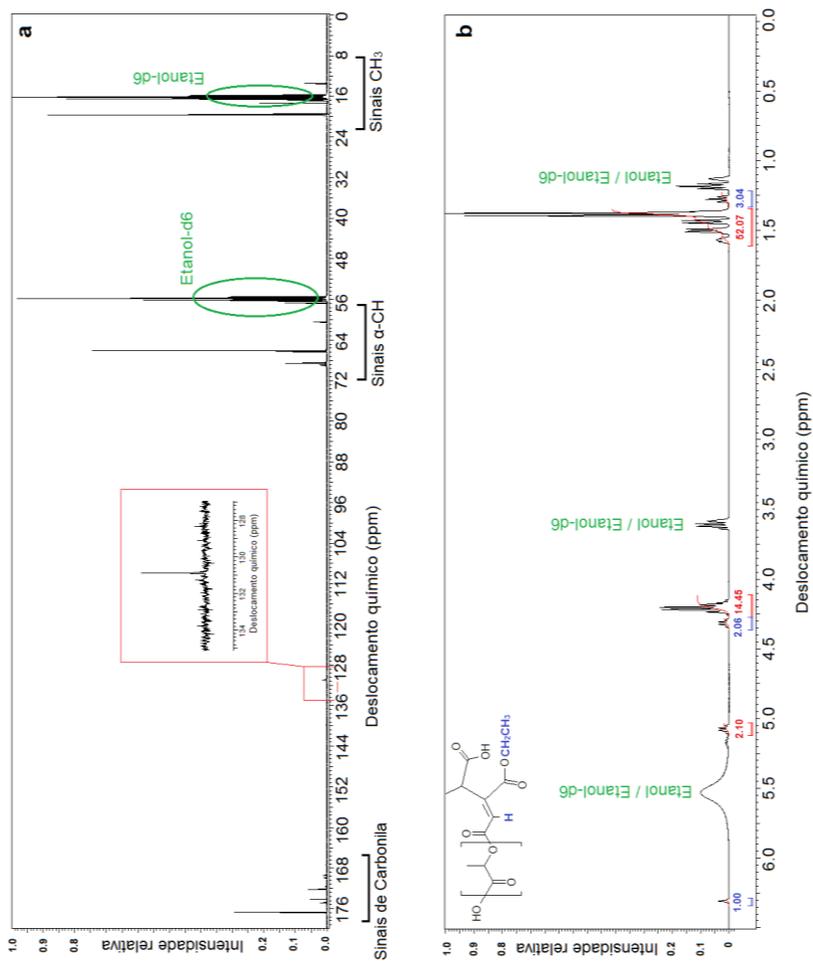
Assim, para investigar se a Estrutura B poderia ser formada e removida do produto durante o processo de lavagem, o etanol utilizado na lavagem foi evaporado e o resíduo analisado. Este processo de evaporação resultou em um líquido viscoso que foi analisado por RMN de ^{13}C (Figura 16a) e RMN de ^1H (Figura 16b). Uma possível etapa que envolve a quebra de ligações éster nas extremidades da cadeia polimérica na Estrutura B durante a etapa de lavagem é mostrada na Figura 9.

O número de picos referentes a $\text{C}=\text{O}$, CH e CH_3 observados no espectro de RMN de ^{13}C sugere que o composto extraído na etapa de lavagem contém oligômeros de ácido láctico. Também, pode ser observado um pico em 131 ppm característico de ligação $\text{C}=\text{C}$ (ampliação Figura 16a), o qual pode ser atribuído ao carbono hidrogenado desta dupla ligação observado para a estrutura formada após cisão beta. O outro carbono da ligação $\text{C}=\text{C}$ não é observado no espectro de ^{13}C provavelmente devido ao tempo de relaxação associado com este tipo de carbono não hidrogenado.

Picos de RMN de ^1H em 1,27(t), 4,32(q) e 6,31(s) ppm (Figura 16b) e suas áreas relativas de 3:2:1, respectivamente, sugerem a etoxilação do anel anidrido na etapa de lavagem. Além disso, no espectro de RMN de ^1H foi identificado somente um pico devido a $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, o qual está de acordo com a Estrutura D (Figura 9). Além disso, a razão da

somatória das áreas dos sinais atribuídos como CH_3 (52,1 u.a) e a somatória das áreas dos sinais atribuídos como CH (16,6 u.a) da cadeia oligomérica de PLA foi aproximadamente 3,0, o qual está estequiometricamente de acordo com o fragmento oligomérico ligado ao grupo anidrido etoxilado proposto na Figura 9.

Figura 16: Espectros de (a) RMN de ^{13}C e (b) RMN de ^1H , para o extrato obtido após o procedimento de lavagem com etanol.



Fonte: Próprio autor.

3.2 INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA NA CRISTALIZAÇÃO DO PLA

A influência da modificação química na cristalização do poli(ácido lático) foi investigada a partir da cristalização isotérmica do polímero a 130 °C. Realizaram-se análises de microscopia óptica com luz polarizada para avaliar a forma, distribuição e cinética de crescimento dos esferulitos, bem como análises de difração de raios-X para obtenção de informações quanto a célula cristalina e tamanho de cristalitos.

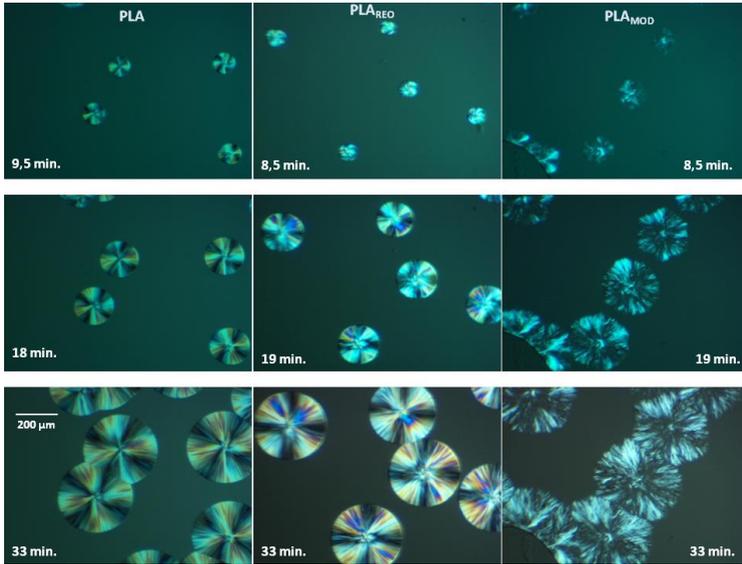
3.2.1 Microscopia Óptica por Luz Polarizada

As micrografias ópticas obtidas com polarizadores cruzados, foram obtidas para o PLA e para o produto obtido na reação de modificação (PLA_{MOD}), para descartar a hipótese de efeito do processamento, foram realizadas as análises antes (PLA) e após o processamento do polímero puro no reômetro de torque (PLA_{REO}). Como se pode observar na Figura 17, as amostras PLA e PLA_{REO} apresentaram estrutura esferulítica bem definida. Contudo, a modificação química realizada tem efeito significativo sobre a morfologia dos esferulitos, mostrando um formato hexagonal conforme pode-se observar na Figura 17 para a amostra PLA_{MOD}.

O formato hexagonal destes esferulitos pode estar associado ao crescimento preferencial em direções específicas e esta possibilidade motivou a obtenção dos difratogramas de raios-X das amostras. A natureza birrefringente dos esferulitos também foi alterada com a

modificação química e o padrão observado está relacionado com imperfeições no interior da superestrutura esferulítica (BELFIORE, 2010). Em face da caracterização da estrutura química do PLA_{MOD} (Estrutura C apresentada na Figura 9) (GROSS, *et al.* 2018) é possível inferir que estas imperfeições sejam consequência da inserção de ligações $-\text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCH}_3-$ na cadeia macromolecular, uma vez que estas ligações representam domínios rígidos da macromolécula devido à dificuldade rotação da ligação $\text{CH}-\text{CH}$ ocasionada pela repulsão dos grupos $-\text{CH}_3$ adjacentes.

Figura 17: Micrografias ópticas com luz polarizada para amostras de PLA, PLA_{REO} e PLA_{MOD}, obtidas durante a cristalização isotérmica (T=130 °C) no tempo.



Fonte: Próprio autor.

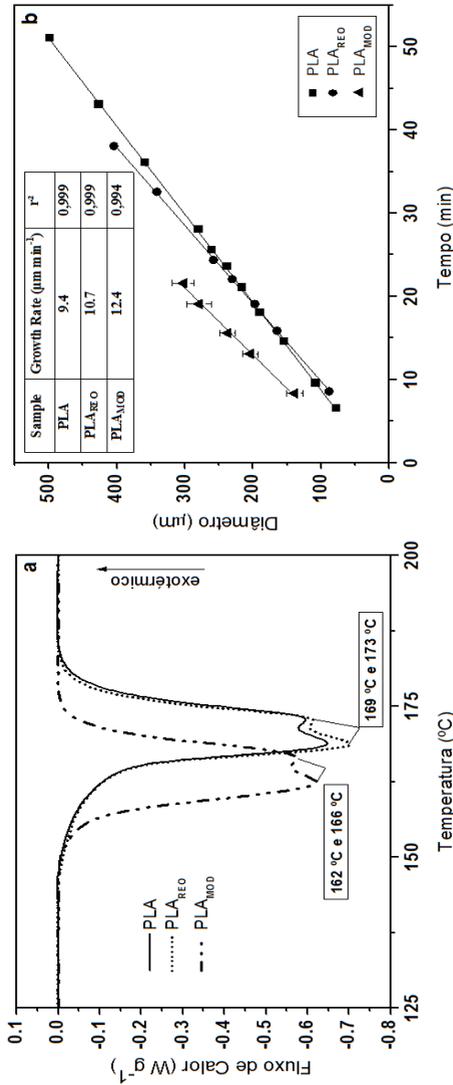
Observou-se também um decréscimo da temperatura de fusão (Figura 18a) dos cristais formados isotermicamente da amostra PLA_{MOD}, em função das imperfeições no interior da superestrutura esferulítica, provavelmente associada à inserção de ligações rígidas que podem atuar como um ponto de dobra na estrutura macromolecular.

A presença de duplo pico endotérmico pode estar associada à duas possibilidades: i) populações de cristais de diferentes espessuras da lamela (CEBE e HONG, 1986); (BASSET; OLLEY; RAHEIL, 1988); ii) processos de fusão e recristalização simultâneos (LEE; PORTER; LIN,

1989); (JONAS; RUSSEL; YOON, 1995). Em um estudo utilizando a técnica de DSC modulado Gracia-Fernández *et al.* (2012) observaram a fusão-recristalização simultânea para amostras de PLLA.

Com intuito de estabelecer uma comparação das taxas de crescimento dos esferulitos, o raio das superestruturas hexagonais da amostra PLA_{MOD} foi definido como o raio da circunferência em que estes estão inscritos. Os valores da taxa de crescimento obtidos através da regressão linear de uma curva de diâmetro versus tempo (Figura 18b) mostram que a modificação do PLA aumenta ligeiramente a taxa de crescimento. Resultados similares foram observados por Ruksalkulpiwa *et al.* através da modificação do PLA pelo enxerto de glicidil metacrilato, os autores associaram seus resultados a um aumento da flexibilidade das cadeias e a formação de uma superestrutura esferulítica menos perfeita.

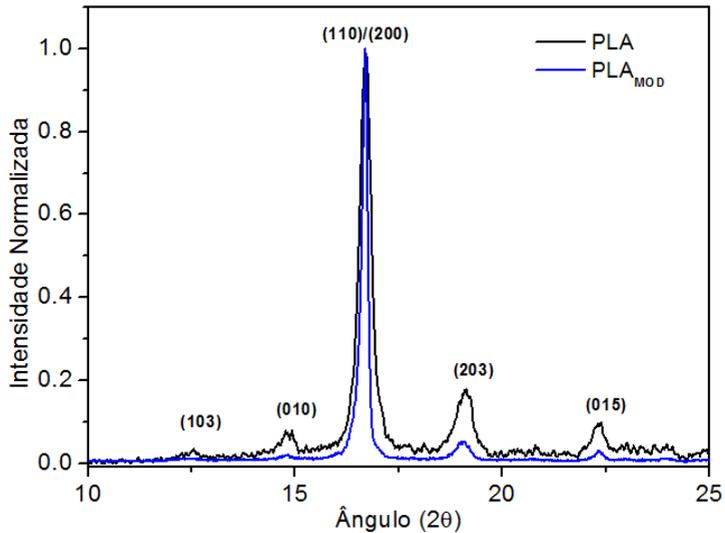
Figura 18: (a) Curvas de DSC mostrando os picos de fusão e (b) Determinação da taxa de crescimento dos esferulitos; para cristalização isotérmica das amostras PLA, PLA_{REO} e PLA_{MOD}.



Fonte: Próprio autor.

3.2.2 Difractometria de Raios-X

Com objetivo de investigar a influência da reação de modificação do PLA na estrutura cristalina do polímero foram obtidos difratogramas de raios-X das amostras PLA e PLA_{MOD} cristalizadas isotermicamente a 120 °C. Os difratogramas são apresentados na Figura 19, onde se pode observar que o mesmo conjunto de picos de difração com $2\theta = 12,5^\circ$, $14,8^\circ$, $16,8^\circ$, $19,1^\circ$ e $22,3^\circ$ aparecem para as duas amostras e estão relacionados com os planos cristalinos: (103), (010), (110)/(200), (203) e (015) respectivamente. Estes resultados estão de acordo com padrões de raios-X observados para o PLA por outros autores (PAN *et al.* 2009) (LAI, 2011) (VESTENA, *et al.* 2016). Os resultados providenciaram evidências da presença de uma única fase α com parâmetros de rede característicos de célula unitária ortorrômbica. Como se pode observar na Figura 19, não houve deslocamento dos picos de difração, contudo, a intensidade relativa entre alguns planos tais como (110)/(200) e (203) muda significativamente.

Figura 19: Difratogramas de raios-X obtido para as amostras PLA e PLA_{MOD}.

Fonte: Próprio autor.

O tamanho do cristalito na direção ortogonal ao plano cristalino associado ao pico de difração também foi determinado, através da equação de Scherrer. Os valores determinados estão em consonância com a ordem de grandeza do tamanho de cristalitos da forma α do PLA determinados pelo mesmo método por Wasanasuk e Tashiro (2011). Conforme se pode notar na Tabela 3, a reação de modificação apresentou influência substancial no tamanho do cristalito, especificamente na direção ortogonal aos planos (110)/(200) o que sugere o crescimento preferencial na direção destes planos para amostra de PLA_{MOD}.

Tabela 3: Dimensão dos cristalitos na direção ortogonal dos planos (hkl).

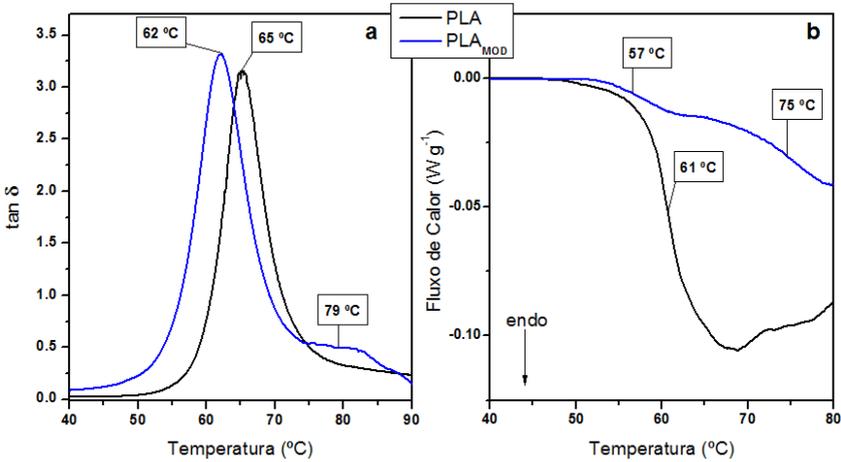
	$L_{(110)/(200)}$ (Å)	$L_{(203)}$ (Å)	$L_{(015)}$ (Å)
PLA	240	180	210
PLA_{MOD}	470	170	250

Fonte: Próprio autor.

3.3 INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA NA TRANSIÇÃO VÍTREA DO POLÍMERO

Ao se realizar análise de calorimetria diferencial de varredura, observou-se a presença de duas transições de segunda ordem (57 °C e 75 °C) para amostra PLA_{REO} na região característica da transição vítrea do PLA, como pode ser observado na Figura 20b. Em face deste comportamento peculiar, optou-se por realizar uma análise dinâmico-mecânica para fim de comparação e verificação da reprodutibilidade do comportamento, uma vez que a grandeza medida através da análise de DMA é muito mais sensível para transições de segunda ordem em relação ao DSC além de que a maior amostra garante uma representatividade mais significativa. Desta forma, comportamento análogo pode ser observado nos picos de $\tan \delta$, onde também se podem identificar duas transições para o PLA_{MOD} (62 °C e 79 °C) com um deslocamento razoavelmente pequeno em relação a medida realizada por DSC que pode estar associado à natureza da grandeza medida e a taxa de aquecimento distinta.

Figura 20: Picos de $\tan \delta$ (a) e curvas de DSC (b) para as amostras PLA e PLA_{MOD}.



Fonte: Próprio autor.

O surgimento de uma nova transição de segunda ordem (α' em 79 °C Figura 20a) pode estar associado a duas transições vítreas distintas (α e α') na amostra PLA_{MOD}, o que se deve, provavelmente, à inserção de ligações químicas de mobilidade restrita na etapa de modificação química. Desta forma, pode-se inferir que a existência das duas transições se associa a presença de porções de mobilidades distintas, mas próximas, a saber, consequência da natureza da modificação química realizada. Comportamento semelhante é comumente observado em polímeros com segmentos rígidos e flexíveis (REINECKER *et al.*, 2014).

Göttermann *et al.* (2017) não observaram alteração da T_g em relação ao PLA para o produto de uma extrusão reativa dos componentes PLA/DCP, em concordância com nossos resultados, sugerindo que o comportamento observado neste estudo associa-se a um produto formado

a partir de um mecanismo envolvendo os componentes PLA, MA e DCP, sob as condições experimentais empregadas.

É importante citar que, não foi possível a realização de análises quanto ao comportamento mecânico, uma vez que os filmes de PLA_{MOD} apresentaram-se extremamente quebradiços. Tais resultados limitam consideravelmente a aplicação deste material e afasta esta prática de modificação do objetivo a que é comumente empregada; a compatibilização de blendas poliméricas imiscíveis.

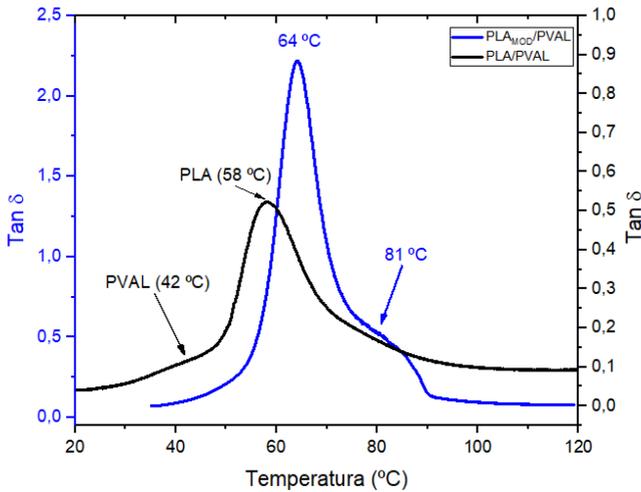
3.4 BLENDA POLIMÉRICAS PLA/PVAL e PLA_{MOD}/PVAL

As blendas poliméricas PLA/PVAL e PLA_{MOD}/PVAL foram preparadas na proporção mássica de 80/20. Os polímeros foram moídos em um moinho de facas, fisicamente misturados na devida proporção e prensados por duas vezes utilizando uma termoprensa a 180 °C e 3 ton. Os filmes das blendas obtidas apresentaram grande fragilidade, impossibilitando a realização de ensaios mecânicos e limitando a faixa de temperatura de realização dos ensaios de DMA para acima da temperatura ambiente. Desta maneira, a principal conclusão experimental é de que a modificação realizada na cadeia do PLA não é capaz de garantir a obtenção de um material tenaz e flexível.

Os resultados mostram que a blenda PLA_{MOD}/PVAL apresentou um valor do pico máximo de $\tan \delta$ muito maior do que o observado para blenda PLA/PVAL (Figura 21). Tal aspecto impossibilita conclusões acerca da identificação da transição associada às cadeias do PVAL, a qual

pode estar suprimida, não sendo possível inferir se houve deslocamento da transição. Todavia, é possível observar que não houve deslocamento significativo das transições associadas às cadeias de PLA_{MOD} .

Figura 21: Picos de tan delta para as amostras $PLA/PVAL$ e $PLA_{MOD}/PVAL$



Fonte: Próprio autor.

Há de se ressaltar que a elevada diferença da intensidade do pico de $\tan \delta$ pode estar associada à maior proporção amorfa na blenda $PLA_{MOD}/PVAL$ (90% determinada por DSC) em relação à blenda $PLA/PVAL$ (60% determinada por DSC). Esta diferença pode estar associada à supressão do efeito nucleante do PVAL na matriz de PLA quando da modificação química realizada, conforme observado em trabalho anterior (GROSS, 2015). O resultado obtido está de acordo com o esperado em face da caracterização do produto obtido através da

modificação química uma vez que a inserção de grupos funcionais específicos não ocorreu, da forma como é comumente citado na literatura. A fragilidade dos filmes obtidos impossibilitou uma caracterização mais acurada que pudesse subsidiar uma comparação mais ampla de propriedades destas blendas. Desta maneira, nos próximos capítulos, explorar-se-á uma estratégia alternativa à modificação química do polímero, para avaliar a utilização de um plastificante/compatibilizante a fim de se obter um material com propriedades específicas que possam garantir ampla aplicação.

4. CONCLUSÕES PARCIAIS

As reações de enxerto são estratégias comuns e amplamente utilizadas para diversas aplicações em ciência de polímeros. Contudo, o mecanismo destas reações define a diversidade de produtos que podem ser formados. Neste contexto, dada a complexidade das reações radiculares que reflete no elevado número de possíveis caminhos reacionais, os resultados deste estudo mostram a importância da consideração deste fato na análise do produto obtido, a partir de uma reação de enxerto comumente empregada na modificação de polímeros, a reação do anidrido maleico com poli(ácido láctico) iniciada por um peróxido.

Observou-se neste trabalho que o processamento em estado fundido da mistura PLA/MA/DCP, nas condições empregadas pode conduzir a uma reação entre os macro-radicaís formados pela cisão- β

seguida de descarboxilação. Esta proposta foi devida a identificação de uma ligação $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCH}_3$, após criteriosa investigação utilizando RMN de ^{13}C , RMN de ^1H , DEPT 135 e HSQC. Além disso, os espectros de RMN de ^{13}C da estrutura proposta foram calculados por GIAO-DFT observando-se boa correlação com os dados experimentais.

Através de análises de difração de raios-X, embora não tenha havido mudança nos parâmetros da célula cristalina, observou-se com auxílio da equação de Scherrer um crescimento preferencial dos cristais na direção ortogonal aos planos (110)/(200). Além disso, as superestruturas esferulíticas observadas através de microscopia óptica por luz polarizada, revelaram formatos hexagonais. Alteração da birrefringência em face das imperfeições no interior dos cristalitos, foi associado à presença das ligações rígidas (de rotação dificultada) na estrutura do polímero através da modificação realizada na cadeia macromolecular do PLA. Dados de análises térmicas (Curvas de DSC e DTMA) corroboraram com esta observação, uma vez que foram observadas duas transições de segunda ordem, associadas às Tg distintas dos segmentos de cadeia com e sem modificações.

A blenda $\text{PLA}_{\text{MOD}}/\text{PVAL}$ apresentou elevada rigidez e fragilidade face à incompatibilidade dos componentes, provavelmente relacionada ao PLA modificado, cuja estrutura química resultante foi diferente da inicialmente planejada.

CAPÍTULO II

Plastificação do Poli(ácido láctico) com Ácido Maleico e
Monobutilmaleato

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A utilização de plastificantes, conforme discutido na revisão bibliográfica deste trabalho, tem sido estratégia comum, quer seja na obtenção de materiais poliméricos flexíveis, na melhoria da processabilidade ou em outras aplicações específicas. A plastificação pode ser abordada à luz de diversas teorias (WYPYCH, 2004), que se baseiam, sobretudo, em alterações de propriedades físicas, tais como viscosidade, temperatura de transição vítrea, módulo elástico, resiliência e tenacidade.

Segundo Liu e Zhang (2011), o melhor plastificante para o PLA deve ser tal que diminua significativamente a temperatura de transição vítrea deste polímero, seja biodegradável, não volátil, atóxico e apresente lixiviação ou migração mínima durante o envelhecimento. Ainda segundo os autores, a eficiência do plastificante, comumente avaliada em termos da depressão na T_g e aumento da tenacidade à tração, depende da miscibilidade do plastificante na matriz polimérica, da massa molar e do teor de plastificante.

Como apresentado na Tabela 1 diversos plastificantes têm sido estudados em matriz de PLA, desde moléculas de baixa massa molar ou oligômeros até outros polímeros. Compostos de baixa massa molar, tais como oligômeros de ácido láctico (AVOLIO *et al.* 2015), ésteres de citrato e adipato (SHIRAI *et al.* 2014) (HERRERA *et al.* 2017), triacetina (LJUNGBERG; WESSLÉN, 2003) e ésteres de ácidos graxos (FERRI *et al.*, 2016 e 2017) são compostos que vem sendo estudados como plastificantes do PLA.

Arrieta et al. (2015) verificaram que a presença de 15% (em massa) de acetiltributilcitrato (ATBC) melhorou a dispersão de nanocristais de celulose CNCs quando adicionados a blendas de PLA e PHB, facilitando o processamento e resultando materiais flexíveis e de aparência homogênea.

Filmes de blendas de amido termoplástico (TPS) e PLA plastificado com isodecil adipato, dietil adipato ou acetil tributil acetato foram estudados por Shirai *et al.* (2013). Micrografias de fratura do filme não indicaram separação de fase, porém, dentre os plastificantes utilizados, os materiais contendo os ésteres de adipato apresentaram maior alongação (120–148%), e menores tensão (0,6–0,9 MPa) e módulo de Young (1,6–3,8 MPa), em comparação aos materiais plastificados com citrato. Esta observação pode estar relacionada à estrutura linear do adipato que permite melhor interação com as cadeias do PLA, facilitando o processo de plastificação.

Martino *et al.* (2006), analisaram propriedades mecânicas e térmicas de blendas de PLLA e PDLLA plastificados com di-2-etil hexil-adipato e adipatos poliméricos com diferentes massas molares denotados pelos autores como G206/3 ($M_n=2000 \text{ g mol}^{-1}$), G206/5 ($M_n=2700 \text{ g mol}^{-1}$) e G206/7 ($M_n=3400 \text{ g mol}^{-1}$). Quando da utilização do di-2-etil hexil-adipato os autores observaram a difusão do plastificante para fora da matriz sem melhoria da flexibilidade da blenda após a plastificação. As condições que apresentaram melhor aplicabilidade foram para as blendas quando utilizado adipato de massa molar média em número igual 2000 g mol^{-1} (G206/3). Os autores atribuíram o comportamento observado aos valores de parâmetro de solubilidade calculados do PLA, DOA e G206/3, iguais a 20,1, 16,7 e 20,6 (J cm^{-3})^{1/2} respectivamente.

Alguns autores têm avaliado o comportamento de filmes plastificados através das propriedades visco-elásticas dos materiais produzidos (SHIRAI, *et al.* 2013) (CLASEN; MÜLLER; PIRES, 2016). Dentro deste contexto, frente a um grande número de técnicas de caracterização de propriedades mecânicas e reológicas associadas ao comportamento visco-elástico dos materiais, destacam-se o ajuste do comportamento visco-elástico dos materiais a algum modelo de viscoelasticidade.

Os modelos lineares de viscoelasticidade consistem, sobretudo, de circuitos mecânicos compostos de unidades perfeitamente elásticas (molas de Hooke) e viscosas (amortecedores newtonianos) combinadas em uma variedade de arranjos para produzir uma resposta visco-elástica simulada. Os elementos de Maxwell e Kelvin (Figura 22) são exemplos de elementos clássicos que combinam uma mola linear em série ou em paralelo com um amortecedor newtoniano, respectivamente. Na Figura 22, os termos E e η representam a constante da mola e a viscosidade do fluido no amortecedor, fatores os quais definem a natureza da resposta visco-elástica do sistema.

Tais modelos representam estratégias muito úteis no entendimento da relação física entre tensão e deformação que ocorre em materiais visco-elásticos. Se uma tensão é repentinamente aplicada como no ensaio de *Creep*, a resposta em um modelo tal como o de Maxwell, com uma mola livre, será uma deformação repentina, o que não deverá ocorrer no modelo de Kelvin uma vez que o amortecedor newtoniano em paralelo à unidade elástica (mola de Hooke) não permitirá um salto repentino na deformação do sistema. Por outro lado, em um experimento

de relaxação de tensão, a tensão decairá a zero quando aplicada em um sistema com um amortecedor livre tal como de Maxwell, o que não deverá ocorrer em sistemas com a combinação em paralelo, tal como sistema de Kelvin, onde a tensão decairá até um valor limite. Logo, o modelo de Kelvin não pode ser utilizado para ajustar a dados de testes de relaxação de tensão, uma vez que o amortecedor em paralelo à mola representa um fator proibitivo em relação à súbita deformação inicial requerida pela natureza do ensaio (BRINSON & BRINSON, 2015). Portanto, o modelo de Maxwell é útil para descrever a relaxação de tensão de um sólido visco-elástico à deformação constante, enquanto o modelo de Kelvin é apropriado para descrição do comportamento de sólidos visco-elásticos em ensaios de fluência (*Creep*) à tensão constante.

Um circuito formado pelo arranjo de elementos mola/amortecedor tais como os elementos de Maxwell e Kelvin pode apresentar uma resposta visco-elástica que se aproxime de uma observação experimental. Alguns modelos têm se destacado na representação do comportamento de sólidos visco-elásticos.

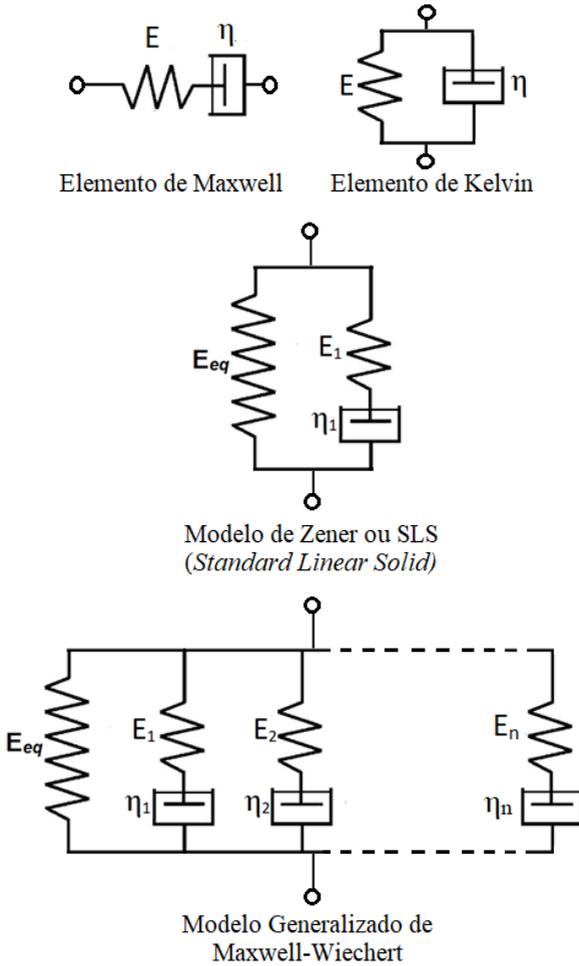
O modelo de Zener [*Standard Linear Solid*] (ZENER, 1948) é um modelo mais robusto se comparado ao ajuste apenas aos elementos isolados de Maxwell ou Kelvin. Este modelo é representado por uma mola de equilíbrio em paralelo a um elemento de Maxwell (Figura 22) e descreve tanto ensaios de fluência quanto relaxação. Todavia, para materiais reais um modelo de resposta exponencial simples não representa uma descrição adequada da dependência temporal da tensão (WARD; SWEENWWY, 2004).

Um modelo mais adequado pode ser obtido pela associação de uma matriz de elementos de Maxwell em paralelo, tal como o modelo

generalizado de Maxwell-Wiechert apresentado na Figura 22, por vezes chamado apenas modelo generalizado de Maxwell; neste trabalho utilizar-se-á a primeira nomenclatura a fim de não se descreditar a contribuição de Wiechert (1889 e 1893).

O modelo de Maxwell-Wiechert é composto por uma matriz de elementos de Maxwell associada, em paralelo, à uma mola de equilíbrio que garante que a tensão não decairá a zero e sim a um valor constante. Este modelo apresenta uma representação mais fidedigna dos materiais visco-elásticos uma vez que não é adequado representar a relaxação temporal da tensão através de um tempo de relaxação discreto, mas sim, de uma distribuição de tempos de relaxação.

Figura 22: Elementos mecânicos e modelos de viscoelasticidade.



Fonte: Próprio autor.

No desenvolvimento de plastificantes biodegradáveis para PVC, ERYTHROPEL *et al.* (2015) avaliaram a eficiência de dialquilmaleatos, incluindo o DBM, como plastificantes comparando a biodegradabilidade destes compostos pelo microrganismo *R. rhodocrous*. Os resultados apresentados mostraram que o dibutilmaleato como uma alternativa promissora em questão de plastificação e biodegradabilidade. Os estudos apresentados por ERYTHROPEL *et al.* (2015), mostraram que os monoésteres de maleato são mais resistentes à biodegradação pelo microrganismo *R. rhodocrous*.

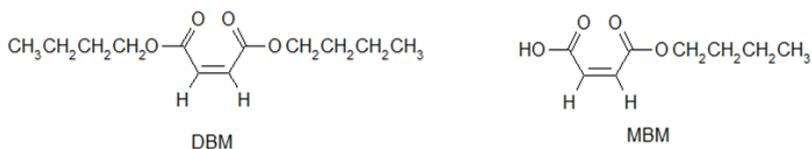
Até o momento não foram encontrados trabalhos reportando a plastificação do PLA por dibutilmaleato (DBM) ou monobutilmaleato (MBM). Todavia, a partir da avaliação do parâmetro de solubilidade de Hansen, é possível prever a interação polímero-plastificante, uma vez que tal parâmetro está associado às forças de dispersão, dipolo permanente e ligações de hidrogênio. Desta maneira, ao compararmos o parâmetro de Hansen para o PLA 20,5 – 21,1 MPa^{1/2} (CHEN; TU; TSAY, 2010) e o DBM 19,0 MPa^{1/2} (HANSEN, 2013), é possível inferir quanto à solubilidade do DBM em PLA, bem como o potencial uso como plastificante. Paralelamente ao desenvolvimento desta tese de doutorado, em um estudo realizado neste grupo de pesquisa (LLANES, 2016), foi observada boa adequabilidade do dibutilmaleato e dibutilfumarato como plastificantes do PLA.

Neste contexto, um dos objetivos deste trabalho, é avaliar o potencial do MBM como plastificante do PLA, uma vez que este, por sua vez, devido ao caráter anfifílico, apresenta também potencial para o

estudo como compatibilizante em blendas poliméricas com polímeros hidrofílicos como PVAL, conforme Capítulo III deste trabalho.

Tanto o monobutilmaleato quanto dibutilmaleato são líquidos à temperatura ambiente, com temperatura de ebulição de 201 °C e 280 °C, respectivamente (YAWS, 1997), sendo a estrutura química apresentada na Figura 23. A elevada temperatura de ebulição facilita mistura dos plastificantes e polímero em meio fundido, sem perda de um dos componentes.

Figura 23: Estrutura química do dibutilmaleato (DBM) e monobutilmaleato (MBM).



Fonte: Próprio autor.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

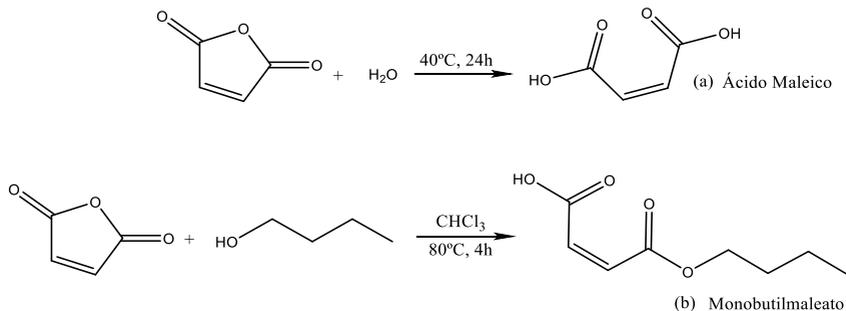
2.1 SÍNTESE DO ÁCIDO MALEICO E MONOBUTILMALEATO

O ácido maleico foi obtido a partir da hidrólise do anidrido maleico, cuja equação química é representada na Figura 24a. Inicialmente, o anidrido maleico foi dissolvido em excesso de água e mantido à 40° C por 24h. Em seguida, a solução foi congelada e liofilizada para obtenção do ácido maleico, sendo utilizado este procedimento para evitar a possível desidratação das moléculas de ácido maleico sob aquecimento.

A síntese do MBM foi realizada seguindo procedimento utilizado por ERYTHROPEL *et al.* 2015. Em 50mL de clorofórmio (marca LAFAN) foram adicionados 20g de anidrido maleico e 15,12g de 1-butanol. O meio reacional permaneceu sob agitação em frasco fechado, a 80 °C por 4h. A Figura 24b apresenta a equação química para esta reação.

Após 4 h, a mistura reacional foi destilada e o produto obtido (líquido viscoso) foi condicionado à 5 °C para precipitação do ácido maleico residual (não solúvel nesta temperatura). Após decantação e filtração a, utilizando um filtro de membrana de 0,45 µm, obteve-se o produto purificado. Os produtos de síntese foram caracterizados por análises de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Figura 24: Equações químicas representando a reação de (a) hidrólise e (b) esterificação do anidrido maleico



Fonte: Próprio autor.

2.1.1 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

As análises de ^1H -NMR e ^{13}C -NMR foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, utilizando o Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear NMR AS 400MHz (VARIAN). As amostras purificadas foram solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) para obtenção dos espectros.

2.1.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro modelo IR-PRESTIGE 21 da marca Shimadzu. As amostras de MBM (líquido a temperatura ambiente) foram analisadas

através da formação de um filme líquido entre duas placas de silício, e as amostras sólidas (em pó) como o anidrido maleico e o ácido maleico foram analisadas a partir da dispersão em KBr e obtenção de uma pastilha. Os espectros foram obtidos em absorvância, na faixa de 750 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com vinte varreduras. Estas análises de FTIR permitem identificar a presença de grupos funcionais específicos na caracterização dos produtos da síntese do MBM, em suporte à caracterização por NMR.

2.2 OBTENÇÃO DOS FILMES PLASTIFICADOS

A produção dos filmes poliméricos plastificados foi realizada por termo prensagem utilizando uma prensa hidráulica (BOVENAU - capacidade máxima de 15 ton) com sistema de aquecimento acoplado (EXPECTRON). Para a obtenção dos filmes PLA/MBM e PLA/MA os materiais foram inicialmente misturados mecanicamente e então prensados por duas vezes a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob 2 ton por 30 s. Os filmes poliméricos foram preparados de acordo com as composições apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Composição em fração mássica dos filmes de PLA plastificados.

Amostra	Fração mássica PLA	Fração mássica plastificante
PLA	1,0	0,00
PLA/MBM5	0,95	0,05
PLA/MBM7,5 *	0,93	0,075
PLA/MBM10	0,90	0,10
PLA/MBM12 *	0,88	0,12
PLA/MBM15	0,85	0,15
PLA/MBM20	0,80	0,20
PLA/MA **	0,90	0,10

* As amostras contendo 7,5% e 12% de MBM não foram submetidas a todas as caracterizações, sendo obtidas apenas com objetivo de verificar a tendência de determinada propriedade em função da concentração

** A amostra PLA/MA foi obtida em apenas uma concentração, a qual corresponde à mesma quantidade de moléculas de plastificante por unidade monomérica de PLA do que a amostra PLA/MBM15. Isto foi realizado com objetivo de avaliar a influência do grupo alquil inserido pela esterificação no mecanismo de escoamento visco-elástico do material.

Fonte: Próprio autor.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PLASTIFICADOS

2.3.1 Calorimetria Diferencial de Varredura

As análises de calorimetria foram realizadas utilizando-se um calorímetro diferencial de varredura (DSC) da marca Shimadzu, modelo DSC-50. As amostras foram inicialmente resfriadas até -30 °C e em

seguida aquecidas a uma taxa de $5,0 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $200 \text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera inerte de nitrogênio a uma taxa de 50 mL min^{-1} . As análises de DSC foram utilizadas para determinação de propriedades térmicas tais como as temperaturas, variação de entalpia de cristalização e variação de entalpia de fusão, bem como o grau de cristalinidade dos filmes produzidos.

O grau de cristalinidade dos filmes produzidos (X_C) foi determinado utilizando-se a Equação (3), onde $\Delta_c H$ é a variação entalpia de cristalização; $\Delta_m H$ é a variação de entalpia de fusão; $\Delta_m H^0$ é a variação de entalpia de fusão do PLA 100% cristalino, segundo a literatura igual a 93 J.g^{-1} (GARLOTTA, 2002) e f_{PLA} é a fração mássica de PLA na amostra.

$$X_C = \frac{\Delta_m H - \Delta_c H}{f_{PLA} \cdot \Delta_m H^0} \quad \text{Equação (3)}$$

2.3.2 Análise Termo-Dinâmico-Mecânica

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por meio de análise dinâmico mecânica utilizando um equipamento DMA Q800 (TA Instruments). Para esta análise foi aplicada uma rampa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ até $120 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma frequência de $1,0 \text{ Hz}$. As dimensões dos corpos de prova foram as mesmas utilizadas nos ensaios de relaxação, utilizando-se a mesma garra de tensão para

realizar o ensaio. A partir desta análise, obtiveram-se curvas de módulo de perda, armazenamento e $\tan \delta$, que subsidiaram uma análise acurada da eficiência do processo de plastificação, não só pelo decréscimo da T_g , mas a partir do comportamento do material avaliado nesta rampa de temperatura frente às propriedades de módulo de perda e armazenamento.

2.3.3 Tensão x deformação

Os filmes obtidos por termoprensagem foram cortados em corpos de prova com 5,30 mm x 30 mm x 0,20 mm. A dimensão de 0,20 mm corresponde a espessura do corpo de prova, sendo determinada como a média tomada em cinco diferentes posições. As análises foram realizadas utilizando um equipamento DMA Q800 (TA Instruments) empregando uma rampa de força de 0 a 18N em uma taxa de 5,0 N min⁻¹ a temperatura constante igual a 25 °C.

Os corpos de prova foram analisados imediatamente após a preparação do filme e os ensaios foram realizados em triplicata para obtenção de uma curva média com a respectiva barra de desvio padrão.

2.3.4 Ensaios de relaxação

Determinação dos parâmetros de Maxwell a 25 °C

Uma avaliação criteriosa do efeito causado pelo MBM sobre propriedades reológicas dos materiais obtidos é fundamental para plena compreensão de sua influência nas propriedades mecânicas dos filmes. Neste contexto, os filmes PLA/MBM obtidos foram cortados nas mesmas dimensões especificadas para o ensaio de tensão *versus* deformação e foram submetidos aos ensaios de relaxação utilizando um equipamento DMA Q800 (TA Instruments). Os ensaios foram realizados logo após a preparação do filme a fim de evitar envelhecimento do material. Os ensaios foram realizados à temperatura de 25 °C utilizando uma garra de tensão, sendo os filmes tensionados até uma deformação igual a 1% (dentro do limite elástico) e a relaxação da tensão monitorada por três minutos. Os resultados foram ajustados ao modelo visco-elástico generalizado de Maxwell-Wiechert, truncado em dois elementos de Maxwell acoplados à uma mola de equilíbrio (Figura 23 e Equação (4)).

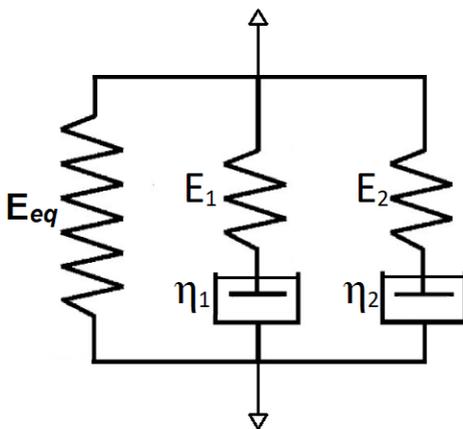
$$\sigma_T(t) = \varepsilon_0 E_1 e^{-\frac{E_1 t}{\eta_1}} + \varepsilon_0 E_2 e^{-\frac{E_2 t}{\eta_2}} + \varepsilon_0 \sigma_{eq} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde $\sigma_T(t)$ representa a tensão total do sistema em função do tempo (t) e ε_0 a deformação fixa aplicada axialmente (1%); E_1 e E_2 os parâmetros de Maxwell associados às constantes elásticas das molas 1 e

2; η_1 e η_2 os parâmetros de Maxwell associados às viscosidades dos fluidos dos amortecedores 1 e 2; e σ_{eq} a tensão de equilíbrio para tempo infinito ($t = \infty$).

O modelo utilizado é um modelo empírico capaz de representar a cinética de escoamento de materiais visco-elásticos a partir de um circuito de molas e amortecedores em um arranjo específico (Figura 25). A partir do modelo ilustrado na Figura 25, a compreensão do significado das componentes elásticas (E_1 , E_2 e E_{eq}) e viscosas (η_1 e η_2), parâmetros da Equação (4), pode ser melhor compreendido com auxílio da Figura 25, onde representam as constantes elásticas das molas e a viscosidade dos fluidos nos amortecedores respectivamente. Na mesma figura, as setas indicam a direção (axial) em que o sistema é deformado.

Figura 25: Circuito de molas e amortecedores utilizado como modelo de viscoelasticidade.



Fonte: Próprio autor.

Ensaio de relaxação a 15 °C, 20 °C, 25 °C e 30 °C: comparação entre os filmes plastificados PLA/MBM15 e PLA/MA

Ensaio de relaxação seguindo a metodologia descrita no item anterior, foram realizados nas temperaturas de 15 °C, 20 °C, 25 °C e 30 °C para as amostras PLA/MBM15 e PLA/MA com intuito de compará-las quanto à influência da natureza química da molécula plastificante sobre o fenômeno de escoamento visco-elástico do material.

Uma análise dimensional da Equação (4) permite notar que as unidades de E e η são [Pa] e [Pa s] respectivamente e, portanto, a razão E/η que aparece no argumento das exponenciais multiplicando o tempo, tem unidade [s^{-1}]. Neste contexto, as razões E_1/η_1 e E_2/η_2 podem ser interpretadas como constantes de velocidade de primeira ordem associadas ao processo de relaxação da tensão, denotadas por k_1 e k_2 respectivamente.

Desta maneira, as constantes k_1 e k_2 para as respectivas temperaturas, foram obtidas através do ajuste não linear dos dados experimentais das curvas de relaxação de tensão ao modelo de Maxwell-Wiechert (Equação (4)). A qualidade do ajuste foi verificada a partir dos coeficientes de correlação e aleatoriedade dos resíduos.

A equação de Eyring (Equação (5)) que expressa as constantes de velocidade em função da temperatura $k(T)$ foi utilizada em sua forma linearizada (Equação (6)) para obtenção dos parâmetros variação de entalpia de ativação ΔH^\ddagger e variação de entropia de ativação ΔS^\ddagger , onde k_B é a constante de Boltzmann, h a constante de Planck, R a constante geral dos gases e T a temperatura absoluta. Este ajuste foi realizado com

intuito de obter, a partir de parâmetros físico-químicos de ativação, informações acerca do mecanismo de escoamento de cada um dos sistemas.

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad \text{Equação (5)}$$

$$\ln \frac{k(T)}{T} = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \left(\frac{k_B}{h} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Equação (6)}$$

Neste sentido, desenvolveu-se neste trabalho uma interpretação física alternativa ao modelo de Maxwell-Wiechert comumente empregado para obtenção de propriedades visco-elásticas dos materiais. Tal interpretação é mostrada com detalhes na seção de resultados e discussão deste capítulo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MONOBUTILMALEATO E ÁCIDO MALEICO

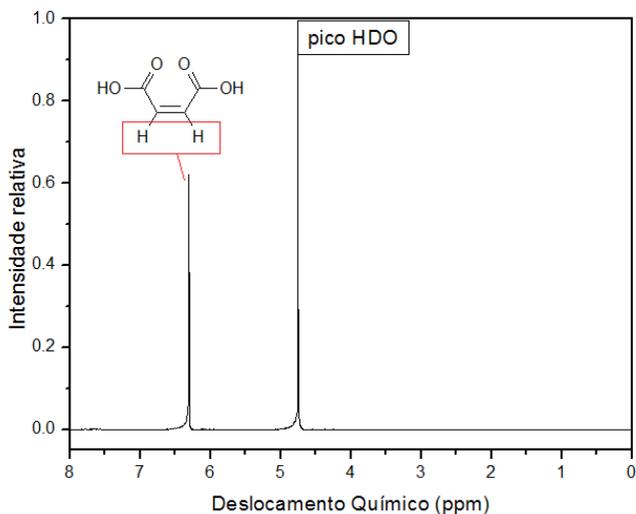
Os produtos da síntese descrita no item 2.1 (Figura 24) do procedimento experimental deste capítulo foram caracterizados por espectroscopia de FTIR e NMR. Em virtude da simplicidade da estrutura simétrica do ácido maleico, não foi necessária obtenção de RMN de ^{13}C para caracterizá-lo.

O ácido maleico foi sintetizado para utilização também como plastificante em matriz de PLA, todavia, em apenas uma composição com o fim de realizar um estudo comparativo entre o ácido maleico e o monobutilmaleato. Este estudo é detalhadamente apresentado no item 3.2.3 desta seção.

Facilmente obtido pela hidrólise do anidrido maleico (Figura 24a), o ácido maleico apresenta estrutura química bastante simples, facilitando sua caracterização. O espectro de RMN de ^1H do produto da reação de hidrólise, apresentado na Figura 26, mostrou apenas um pico característico de ^1H ligado a $\text{C}=\text{C}$ em 6,31 ppm, evidenciando a estrutura simétrica do MA. É importante salientar que os picos de ^1H de ácidos carboxílicos dificilmente são visíveis, em face da acidez dos hidrogênios, constantemente trocados por ^2H do solvente deuterado, destarte o pico intenso característico de HDO em 4,75 ppm pode estar associado a este fenômeno.

Conforme pode ser observado na Figura 29 a reação de hidrólise, conduzida conforme o procedimento descrito, levou ao desaparecimento das bandas em 1856 cm^{-1} (estiramento assimétrico C=O) e 1780 cm^{-1} (estiramento simétrico C=O) (BARRA *et al.* 1999) e o aparecimento de uma única banda de carbonila em 1707 cm^{-1} característica de estiramento simétrico C=O da espécie ácida. Em concordância dos resultados de RMN e FTIR, tem-se que o ácido maleico foi obtido sem a presença de impurezas detectáveis a partir da reação de hidrólise descrita no procedimento experimental.

Figura 26: Espectro ^1H -RMN para o produto obtido na síntese do MA

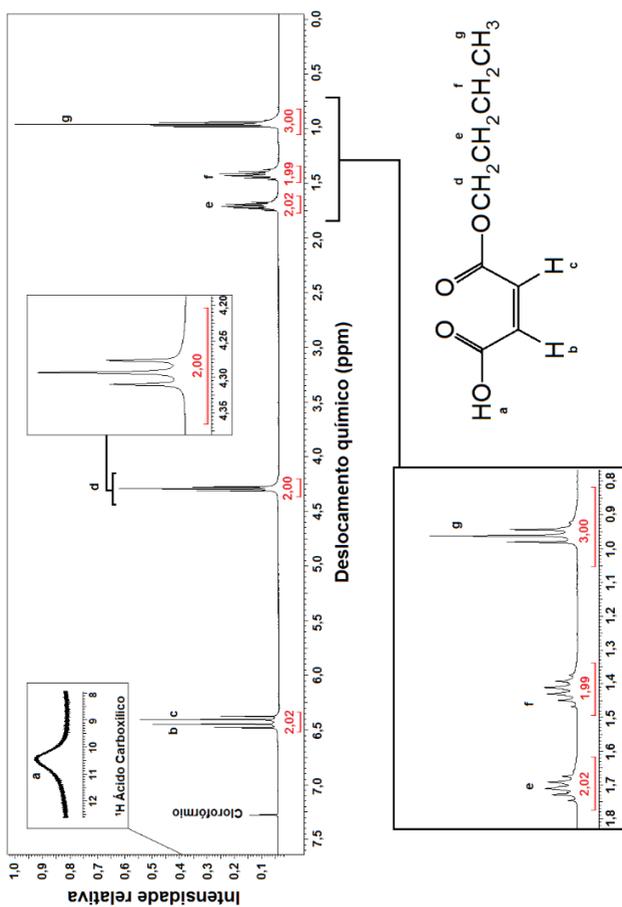


Fonte: Próprio autor.

O espectro de ^1H -NMR do produto da síntese do MBM, evidenciou a presença de sinais em δ (ppm) = 0,95 (t); 1,42 (sex); 1,71

(qui); 4,29 (t); 6,35 (d) e 6,45 (d) que estão de acordo com sinais reportados por Erythropel *et al.* (2015) para o MBM. Além dos sinais observados pelo autor, neste produto de síntese também se observou em 10,45 ppm um pico alargado de baixa intensidade característico do próton da função ácido carboxílico. A baixa intensidade deste sinal pode estar relacionada à acidez do meio, onde o ^1H é facilmente trocado pelo ^2H do solvente deuterado. A Figura 27 apresenta o espectro de RMN de ^1H do produto com a devida assinalação e área relativa dos picos, e imagens ampliadas dos picos, onde é possível confirmar a multiplicidade dos sinais, de acordo com a estrutura química do produto. Não foram observados resíduos de anidrido ou ácido maleico, o que demonstra que o procedimento de purificação, embora simples, mostrou-se muito eficiente e que o produto foi acondicionado de maneira adequada.

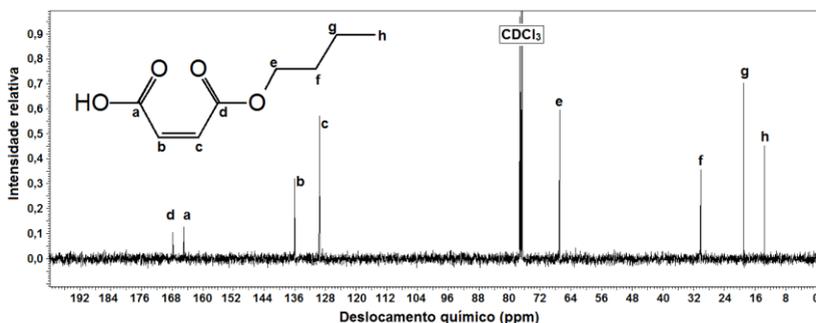
Figura 27: Espectro ^1H -RMN para o produto obtido na síntese do MBM com a devida assinalação dos deslocamentos químicos.



Fonte: Próprio autor.

Realizou-se também, análise de RMN de ^{13}C onde foram observados sinais em δ (ppm) = 13,6; 18,9; 30,1; 66,9; 77,0; 129,5; 136,0; 164,9; 167,7 os quais encontram-se devidamente atribuídos na Figura 28. A presença de somente dois sinais na região característica de ^{13}C de ligação C=C, (129,5 ppm e 136,0 ppm), está de acordo com a observação de dois dubletos no RMN de ^1H (6,35 ppm e 6,45 ppm) e corrobora com a estrutura do monobutilmaleato, excluindo a possibilidade de subproduto dissustituído, visto que tal observação é característica de molécula assimétrica.

Figura 28: Espectro de RMN de ^{13}C para o produto obtido na síntese do MBM com os deslocamentos químicos devidamente assinalados.

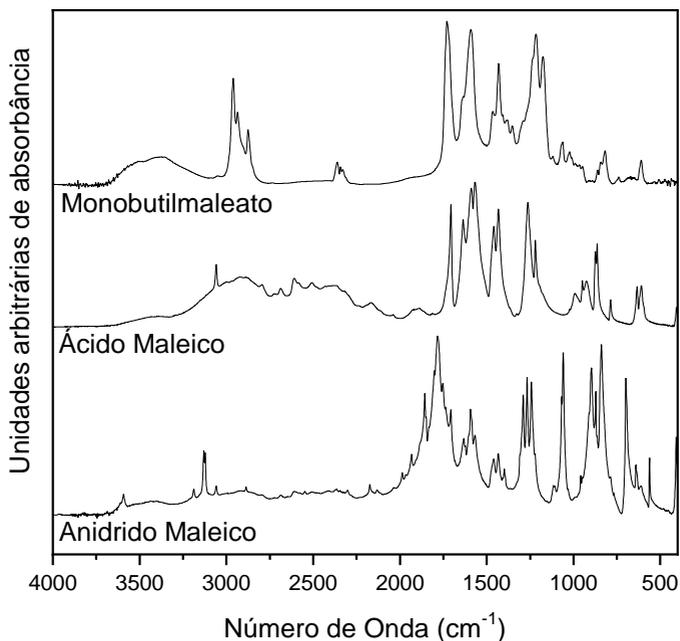


Fonte: Próprio autor.

Além disso, é possível observar nos espectros de infravermelho (Figura 29) uma banda de forte intensidade em 1595 cm^{-1} característica de estiramento C=C. A forte intensidade desta banda

evidencia a presença de uma molécula assimétrica, em concordância com os demais resultados. Observa-se também uma banda de estiramento OH em 3500 cm^{-1} , além do estiramento simétrico C=O (1730 cm^{-1}), bandas características de ligações C-O-C de ésteres insaturados (1100 a 1300 cm^{-1}). Tais resultados são suficientes para garantir que o produto sintetizado é o monobutilmaleato, objeto de estudo como plastificante em matrizes poliméricas de PLA neste capítulo.

Figura 29: Espectros de FTIR para o anidrido maleico e produtos da síntese do ácido maleico e monobutilmaleato



Fonte: Próprio autor.

3.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PLASTIFICADOS

3.2.1 Propriedades térmicas e reológicas

As análises termo-dinâmico-mecânicas realizadas, permitiram avaliar a influência do MBM como plastificante em matriz de PLA. Foram analisadas amostras contendo 5%, 7,5%, 10%, 15% e 20% do plastificante em massa. Curvas módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ (E''/E') foram obtidas em função da temperatura de acordo com procedimento experimental descrito. A partir destas curvas, além da obtenção dos valores de T_g apresentados na Tabela 5, é possível identificar comportamentos específicos associados à adição do plastificante.

A partir dos valores de T_g , cujo valor foi obtido através do *onset* da curva de $\log E'$ pela temperatura conforme item 12 da norma ASTM D7028 – 07 (2015), é possível observar que a adição do MBM reduz significativamente este parâmetro. Tal comportamento, está de acordo com o objetivo de um plastificante e associa-se à capacidade das moléculas pequenas de plastificante ocuparem espaços entre as cadeias poliméricas. Um aumento do volume livre e da mobilidade molecular é observado como consequência deste fenômeno (WYPYCH, 2004). Desta maneira, as moléculas plastificantes são capazes de alterar a organização tridimensional das macromoléculas poliméricas de modo a diminuir a energia requerida para promover movimento molecular (Vieira *et al.* 2011) em face da diminuição das interações inter e intramoleculares entre

as cadeias poliméricas e, por consequência diminuindo a temperatura de transição vítrea (MATVEEV; GRINBERG; TOLSTOGUZOV, 2000).

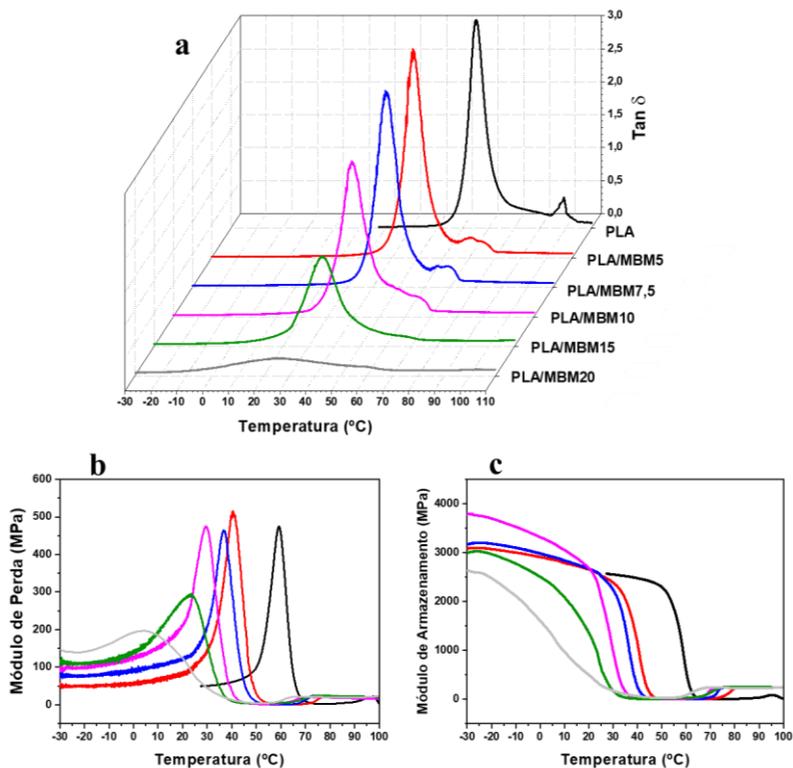
Tabela 5: Resultados obtidos a partir das curvas de módulo de armazenamento, $\tan \delta$ e módulo de perda obtidas por análise termo-dinâmico-mecânica (DTMA).

AMOSTRA	T_g (°C)	$T_{\tan \delta}$ (°C)	$h_{\tan \delta}$	T_{LM}
PLA	58,3	65,0	3,16	59,2
PLA/MBM5	39,8	48,0	3,15	40,5
PLA/MBM7,5	35,8	45,0	2,98	36,7
PLA/MBM10	28,5	39,2	2,36	29,6
PLA/MBM15	20,4	35,0	1,36	23,5
PLA/MBM20	8,5	24,7	0,27	4,22

Fonte: Próprio autor.

A partir das curvas de $\tan \delta$ apresentadas na Figura 30a é possível observar também um decréscimo da altura ($h_{\tan \delta}$) acompanhado do alargamento do pico com o aumento da proporção de MBM. O valor de $\tan \delta$ é definido como a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento e é um parâmetro indicativo da capacidade de amortecimento mecânico do material. Tal propriedade fornece como informação um balanço das fases elástica e viscosa em uma estrutura polimérica (BATISTA *et al.* 2016). Desta maneira, o valor de $\tan \delta$ fornece informações acerca da fricção interna do material (AKESSAN *et al.* 2009).

Figura 30: Curvas de $\tan \delta$ (a), módulo de perda (b) e módulo de armazenamento (c) obtidas por análise termo-dinâmico-mecânica.



Fonte: Próprio autor.

Neste contexto, é preciso levar em consideração não apenas o teor de plastificante, mas também efeitos secundários causados por esta variável. Conforme pode ser observado na Tabela 6, o grau de cristalinidade dos materiais obtidos é maior para amostras contendo maior proporção de MBM. Segundo Pukanszky *et al.* (1991, apud LOTTI;

CORREA; CANEVAROLO, 2000) a intensidade máxima do módulo de perda e do fator $\tan \delta$ em uma transição específica é diretamente proporcional a fração volumétrica da fase de transição. A diminuição da capacidade máxima de amortecimento (condição atingida no máximo do pico de $\tan \delta$) pode estar associada com o aumento da fração cristalina, conforme observado por Batista *et al.* (2016).

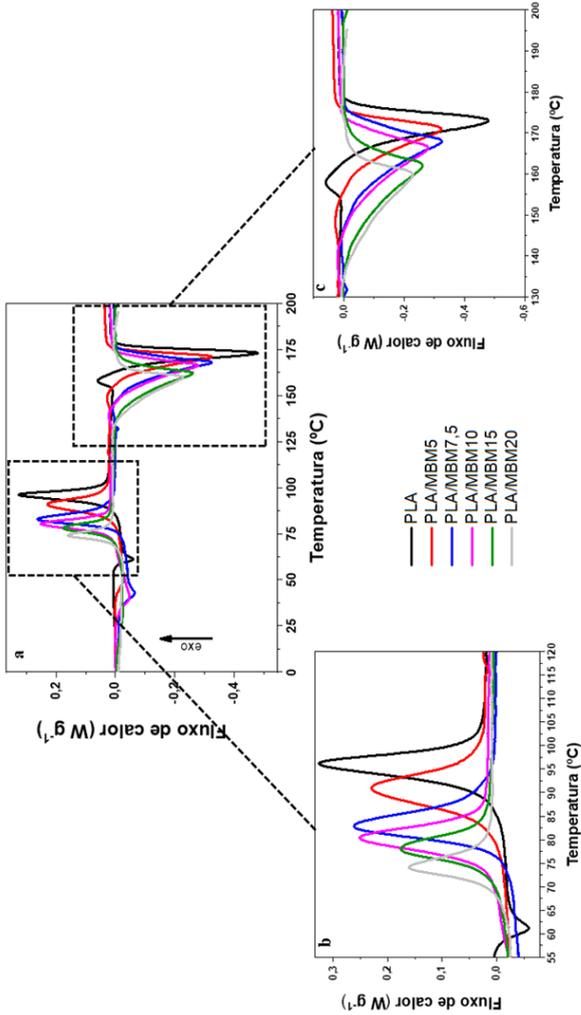
Outro fator interessante é o alargamento dos picos em uma ampla faixa de temperatura com o aumento da concentração do plastificante. Stuart *et al.* (2010) observaram comportamento similar em filmes de PVC plastificados com ésteres do ácido succínico, sugerindo que a presença de plastificante leva à formação de diferentes ambientes em que o plastificante interage de diferentes formas com as cadeias poliméricas formando microambientes com mobilidades particulares e dessa forma resultando em uma distribuição mais alargada do pico.

É possível observar que, especialmente nas amostras contendo maior teor de MBM o módulo de armazenamento diminui (Figura 30c) mais lentamente em função da temperatura. Esta observação evidencia a maneira com que a resposta elástica do material varia com a temperatura. À medida que a temperatura aumenta e aproxima-se da T_g , amostras com menor teor de MBM dissipam subitamente a energia mecânica armazenada em calor, enquanto aquelas com teor mais elevado de MBM dissipam de maneira mais gradativa por uma ampla faixa de temperaturas mais baixas.

Há de se destacar também, todavia, a influência do teor de plastificante sobre o módulo de perda. Em temperaturas abaixo da T_g observa-se que as amostras com maior teor de plastificante apresentam módulo de perda maior (Figura 30b) o que está associado à maior

susceptibilidade destas amostras ao escoamento em face da menor viscosidade do material pela adição do plastificante. Entretanto, o valor máximo do módulo de perda, condição que caracteriza a máxima dissipação de energia na forma de calor, ocorre ao se aproximar da transição vítrea, sendo tanto menor quanto maior for o teor de plastificante, assim como o parâmetro $\tan \delta$.

Figura 31: Curvas de DSC para as amostras de PLA plastificadas com MBM (a), destacando-se uma ampliação nos picos de cristalização (b) e fusão (c).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 6: Dados obtidos a partir das análises de DSC.

AMOSTRA	X _c	T _c (°C)	T _m (°C)
PLA	0,108	96,0	173,0
PLA/MBM5	0,144	91,0	171,0
PLA/MBM7,5	0,182	83,0	168,0
PLA/MBM10	0,240	80,0	166,4
PLA/MBM15	0,330	78,0	162,0
PLA/MBM20	0,380	74,0	160,0

Fonte: Próprio autor.

Conforme observado (Figura 31 e Tabela 6) a presença de plastificante teve influência significativa na temperatura de cristalização (T_c) (Figura 31b) e na temperatura de fusão (Figura 31c), diminuindo gradativamente com o aumento do teor de plastificante. Este comportamento é característico de materiais plastificados e tem sido reportado por diversos autores utilizando plastificantes de naturezas bastante distintas, tais como Avolio *et al.* (2015) utilizando oligômeros de ácido lático e Ferri *et al.* (2017) utilizando óleo de linhaça funcionalizado com anidrido maleico como plastificante de matrizes de PLA.

Além de uma diminuição significativa da temperatura de cristalização a frio (T_c), os autores citados reportam o aumento da cristalinidade com aumento do teor de plastificante, tal como pode ser observado neste trabalho, nos dados apresentados na Tabela 6. Os autores atribuem a diminuição da temperatura de cristalização a frio e o aumento do grau de cristalinidade ao aumento da mobilidade das macromoléculas

do polímero pela presença do plastificante o que facilita a organização das cadeias na cristalização a frio, bem como citado em outros trabalhos cujo comportamento análogo fora observado e associado a este fenômeno (LAI; LIAU; LIN, 2004) (KULINSKI; PIORKOWSKA, 2005) (MARTIN; AVÉROUS, 2001) (LI; HUNEAULT, 2007).

Observou-se também que na região de temperatura correspondente a fusão picos de fusão (Figura 31c) que o fenômeno de cristalização pré-fusão, comumente reportado para o PLA (LJUNGBERG; WESSLÉN, 2002) desaparece gradativamente com a adição do plastificante, corroborando à alta mobilidade das macromoléculas, que dificultam a formação de um núcleo estável nesta temperatura e induz a fusão numa menor temperatura, conforme pode ser melhor observado na ampliação dos picos de fusão.

É importante ressaltar que no processo de obtenção todos os filmes foram resfriados sob as mesmas condições (retirados da termoprensa e imediatamente colocados sobre uma chapa de alumínio a 25 °C). Os valores mais altos de grau de cristalinidade para amostras contendo maior teor de plastificante concordam com a abordagem da literatura, contudo é importante ressaltar que este processo se deu pela cristalização do material fundido (*melt crystallization*). Neste contexto, a diminuição da temperatura de cristalização a frio (*cold crystallization*), observada pelas análises de DSC neste trabalho e reportada por Avolio *et al.* (2015) e Ferri *et al.* (2017), deve levar em consideração a história térmica das amostras analisadas.

Neste caso específico, as amostras que contém maior teor de plastificante, mesmo submetidas ao mesmo processo de resfriamento na etapa de confecção dos filmes, apresentam grau de cristalinidade maior

(conforme Tabela 6). Desta forma, estão mais susceptíveis à ocorrência do fenômeno de autonucleação (*self seeding*) onde os cristalitos formados na etapa de obtenção dos filmes podem atuar como núcleos heterogêneos de nucleação (MUELLERLEILE *et al.* 1993). Destarte, atribuir o decréscimo da temperatura de cristalização a frio, unicamente ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas pode ser insuficiente para abordar a natureza do fenômeno físico-químico envolvido. Para tal estudo, seria adequado avaliar a temperatura de cristalização a frio de filmes com teores de plastificantes distintos mas com grau de cristalinidade iguais e, de preferência, próximos de zero o que pode ser obtido através da destruição da história térmica do material com um súbito resfriamento após a completa fusão do mesmo.

Em geral, o aumento da cristalinidade da matriz polimérica provoca um aumento da rigidez, o que não foi observado para as amostras aqui discutidas, provavelmente devido ao fato de que este efeito é contrabalançado pelo aumento da flexibilidade atribuído pela presença do plastificante. Comportamento análogo foi observado por Ferri *et al.* (2017).

3.2.2 Propriedades mecânicas

Ensaio de tensão versus deformação

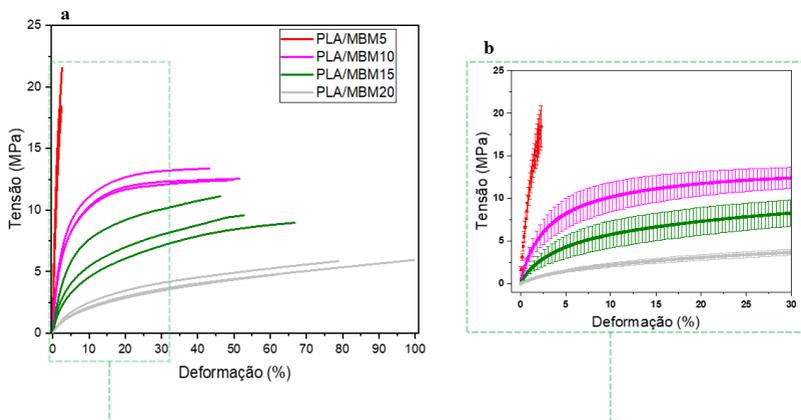
Curvas de tensão *versus* deformação em triplicata, foram obtidas para as amostras contendo 5%, 10%, 15% e 20% de MBM (Figura 32a), de acordo com procedimento descrito anteriormente. Amostras de PLA sem plastificante, devido à rigidez e fragilidade do polímero, romperam logo no início do ensaio não sendo adquiridos dados suficientes para obtenção da curva de tensão *vs.* deformação.

Em face da dificuldade de se definir a região linear das curvas de tensão deformação para as amostras estudadas, uma vez que na região elástica dos materiais analisados a região linear não se apresentou tão evidente, para se avaliar a influência do plastificante sobre o módulo de elasticidade dos filmes obtidos, optou-se pela determinação do módulo secante.

A avaliação do módulo secante é uma prática comum no estudo de polímeros e concreto (CALLISTER, 1997), especialmente em materiais cuja linearidade da fase de deformação elástica não é tão evidente. Neste caso, o módulo secante é definido pela inclinação de uma reta secante à curva de tensão *vs.* deformação. Usualmente, tal reta secante cruza a curva de tensão interceptando-a na origem e em um ponto definido de acordo com as características da amostra, tal como exemplo da norma ASTM D5323 – 92 (2018) para determinação do módulo secante de geomembranas de polietileno, que define o módulo secante como a inclinação da reta secante que intercepta a curva de tensão na origem e no ponto que corresponde à deformação de 2%. O módulo

secante discutido nesta seção também foi determinado com base na inclinação da reta secante que intercepta a curva de tensão na origem e no ponto cuja deformação é igual a 2%. Segundo norma ASTM D5323 – 92 (2018), o valor do módulo secante é menor do que o módulo de Young. A Figura 32a mostra as curvas que foram utilizadas para determinação das propriedades discutidas nessa seção. Além disso, na Figura 32b encontram-se representadas as curvas médias até 30% de deformação, com respectiva barra de desvio.

Figura 32: Curvas de tensão *versus* deformação obtidas por ensaio de tração. Dados apresentados em triplicata (a) e curvas médias até 30% de deformação com barra de desvio (b).



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 7, apresenta os valores de módulo secante determinados e, além destes, apresenta o valor da área calculada sob as curvas de tensão deformação, parâmetro este, diretamente proporcional à tenacidade destes materiais poliméricos que consiste da capacidade de absorver energia até a fratura.

Tabela 7: Dados obtidos a partir das curvas de tensão versus deformação.

AMOSTRAS					
	PLA/MBM5	PLA/MBM10	PLA/MBM15	PLA/MBM20	
Amostra 1	846,0	298,5	169,5	45,0	
Amostra 2	950,0	273,9	124,0	39,2	
Amostra 3	880,0	276,5	96,0	37,8	
$\bar{x} \pm s$	$892,0 \pm 53,0^a$	$283,0 \pm 13,5^b$	$129,8 \pm 37,1^c$	$40,7 \pm 3,82^d$	
Amostra 1	0,187	5,46	4,05	3,29	
Amostra 2	0,331	5,75	3,76	4,11	
Amostra 3	0,274	7,49	4,52	2,01	
$\bar{x} \pm s$	$0,264 \pm 0,073^a$	$6,23 \pm 1,10^b$	$4,11 \pm 0,38^c$	$3,14 \pm 1,06^c$	

Nota: Média \pm desvio padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey. Os símbolos $\bar{x} \pm s$ indicam o valor da média \pm desvio padrão, calculados a partir da triplicata realizada.

Fonte: Próprio autor.

A partir dos dados analisados observou-se que o aumento do teor de plastificante conduziu a uma diminuição significativa do módulo secante, sendo importante ressaltar o considerável aumento da flexibilidade dos filmes. Por outro lado, mesmo com aumento significativo do grau de cristalinidade, conforme discutido em tópico anterior, resultado de um efeito competitivo também observado por LJUNGBERG; WESSLÉN (2005) em que a eficiência do plastificante é mais significativa.

O teste de Tukey identificou diferença significativa para o módulo secante entre todas as amostras analisadas. Martin e Avérous (2001) observaram uma redução de 28% a 65% no módulo de elasticidade de Young para filmes plastificados com aditivos de natureza distinta em relação ao PLA puro. A diminuição mais expressiva observada por estes autores foi para uma amostra contendo 20% de oligômeros de ácido láctico. Neste trabalho, a amostra contendo 20% de MBM apresentou módulo secante 95% menor do que a amostra com 5% do mesmo plastificante.

A partir dos valores de área sob as curvas de tensão deformação (Tabela 7) foi possível constatar aumento significativo da área sob a curva tensão versus deformação para a amostra PLA/MBM5 em relação a amostra PLA/MBM10, diminuindo em seguida para as amostras contendo 15% e 20%, sendo que as duas últimas amostras não apresentaram diferença significativa no teste de Tukey. Este comportamento está associado à diminuição da tensão máxima e do módulo de elasticidade com o aumento do teor de plastificante, cuja elevação no percentual de alongação não aumenta a ponto de influenciar no aumento de área. Esta grandeza, é proporcional à tenacidade dos filmes

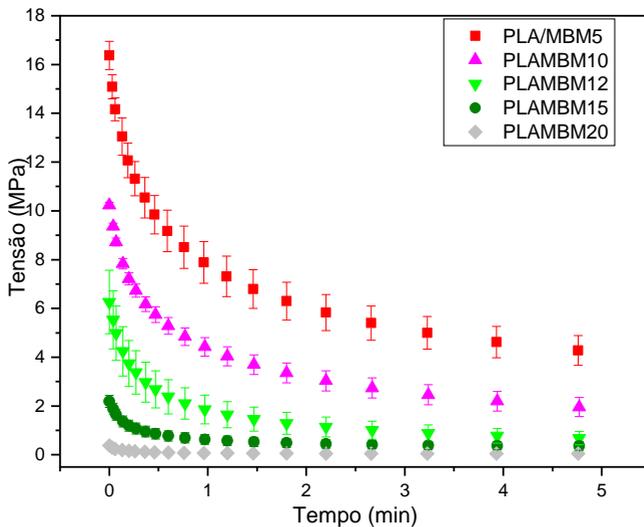
e observou-se que a tenacidade de filmes de PLA foi aumentada na presença de plastificante e, neste contexto, não há como classificar entre melhor ou pior comportamento, uma vez que isto deve depender da aplicação do material.

Ensaio de relaxação

Ensaio de relaxação foram realizados, em triplicata a 25 °C, em deformação fixa igual a 1% para amostras contendo 5%, 10%, 12%, 15% e 20% do plastificante MBM. As curvas médias com a respectiva barra de desvio padrão são apresentadas na Figura 33. Neste conjunto de dados, optou-se por acrescentar a amostra com 12% de plastificante no estudo devido a variação brusca do comportamento da curva de relaxação entre as amostras contendo 10 e 15% de MBM.

Observou-se que, de fato, a amostra PLA/MBM12 apresentou comportamento intermediário entre as amostras PLA/MBM10 e PLA/MBM15. Sendo assim, a variação brusca de comportamento com adição de 5% de plastificante, especialmente nesta região, pode estar associada ao alcance de determinado limiar de percolação do plastificante no interior da estrutura polimérica. Como se pode observar na Figura 33, a tensão máxima (inicial) a 1% de deformação reduz consideravelmente com o aumento do teor de plastificante, em concordância com os resultados das curvas de tensão deformação.

Figura 33: Curvas médias com barra de desvio dos ensaios de relaxação de tensão à deformação de 1% e temperatura de 25 °C.



Fonte: Próprio autor.

As curvas experimentais de relaxação de tensão foram ajustadas ao modelo generalizado de Maxwell-Wiechert (Equação (4)) satisfatoriamente, apresentando boa correlação ($r^2 > 0,99$) e resíduos aleatórios em torno de zero. Os resultados dos parâmetros ajustados são apresentados na Tabela 8.

No modelo utilizado, as unidades representadas por molas caracterizam a componente elástica da resposta mecânica do material, estando associados os parâmetros E_1 , E_2 e E_{eq} da Equação (4). Tal resposta elástica está relacionada a capacidade de armazenamento de energia mecânica através de deformações reversíveis, associadas a deformação de ângulos e distâncias de ligações entre átomos da cadeia polimérica. Desta

maneira, quanto mais rígida a cadeia polimérica se encontra, maior o valor de E (SHIRAI *et al.* 2013) (CLASEN; MÜLLER; PIRES, 2016).

Por outro lado, as unidades representadas por amortecedores representam a componente viscosa da resposta mecânica, e estão associadas aos parâmetros η_1 e η_2 da Equação (4). A componente viscosa, comumente chamada de módulo viscoso, está diretamente relacionada a fricção interna gerada entre as cadeias poliméricas durante a deformação (SHIRAI *et al.* 2013) e, portanto, está associada à quebra e formação de ligações secundárias (interações inter e intramoleculares).

Dos resultados obtidos, os parâmetros apresentados na Tabela 8, mostraram uma diminuição dos parâmetros η_1 e η_2 , atingindo até duas ordens de magnitude. Este comportamento está associado a atuação do plastificante no interior da matriz polimérica reduzindo as interações entre as cadeias do polímero e, portanto, facilitando a deformação irreversível através do escoamento das macromoléculas.

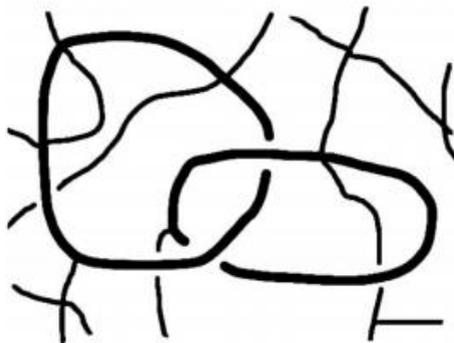
Observou-se também a redução gradativa dos parâmetros E_1 e E_2 com aumento do teor de plastificante, o que pode estar associado a alta interação do plastificante com a matriz polimérica, atuando de maneira semelhante à um bom solvente de modo a diminuir o emaranhamento das cadeias poliméricas. Destarte, diminuindo a energia requerida para a deformação de ângulos e distâncias de ligação (deformação reversível), conforme Shirai *et al.* (2013) o valor dos parâmetros E_1 e E_2 decrescem.

Usualmente, alguns autores reportam a utilização de uma mola de equilíbrio nos circuitos mecânicos tal como o de Maxwell-Wiechert como uma estratégia para representar polímeros termorrígidos ou reticulados (BRINSON & BRINSON, 2015) (EBEWELE, R. O. 2000).

Entretanto, tal ajuste tem sido utilizado em materiais termoplásticos tal como os trabalhos de Shirai, *et al.* (2013) e Clasen *et al.* (2016). Os dados experimentais obtidos neste trabalho não se ajustaram ao modelo contendo dois elementos de Maxwell sem a presença de uma mola de equilíbrio, isto porque, nota-se claramente, que as curvas de relaxação de tensão decaem a um valor finito de tensão, não tendendo a zero.

É importante considerar que o emaranhamento das cadeias tem grande influência nas propriedades mecânicas e reológicas dos polímeros. Neste contexto, deve-se considerar os estudos e teorias desenvolvidas para compreender, por exemplo, o efeito do emaranhamento das cadeias e da conseqüente topologia das redes formadas sobre o comportamento mecânico, tais como a teoria de junção constricta (RONCA; ALLEGRA, 1975) (FLORY, 1977) (ERMAN; FLORY, 1978) e o modelo de ligação constricta (ERMAN; MONNERIE, 1989 e 1992) referências citadas por Lang, *et al.* (2003) em seu trabalho intitulado “*Analysis of trapped entanglements in polymer networks*”. Lang, *et al.* (2003) destaca na introdução de seu trabalho que ainda é um grande interesse a determinação do número e tipo destes entrelaçamentos presos e que uma reticulação física pode ocorrer em decorrência disto. A Figura 34, retirada do trabalho de Lang, *et al.* (2003) mostra uma condição em que o estiramento transversal da amostra representada pelo esquema resulta na formação de uma reticulação física na intersecção de duas malhas. Este assunto de relevante interesse, levando-se em consideração os recentes estudos que deram origem ao prêmio Nobel concedido a Sir Fraser Stoddart, talvez possa ser tratado como uma reticulação mecânica oriunda da formação de ligações mecânicas (STODDART, 2017) formada pelo entrelaçamento das cadeias no interior da matriz polimérica.

Figura 34: Esquema representativo de condição cujo estiramento transversal pode resultar na formação de uma reticulação física.



Fonte: Lang, *et al.* (2003)

Ante o exposto, é possível fundamentar a tendência da curva de relaxação de tensão a um valor finito de tensão no tempo observada para o polímero termoplástico estudado neste trabalho. Tal fundamentação se dá em base da formação dos entrelaçamentos presos, citados por Lang, *et al.* (2003), justificando o motivo da adequabilidade do ajuste ao modelo generalizado de Maxwell-Wiechert com a presença de uma mola de equilíbrio que, neste caso, pode representar a tensão de resistência finita oferecida pela estrutura formada. Esta abordagem também corrobora com os dados obtidos para o parâmetro E_{eq} que decresce à medida em que se aumenta o teor de plastificante que, por sua vez, está de acordo com a influência do plastificante na diminuição do emaranhamento das cadeias, proposta a partir da diminuição dos parâmetros E_1 e E_2 .

Tabela 8: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais dos ensaios de relaxação de tensão ao modelo visco-elástico generalizado de Maxwell-Wiechert (Equação (4)).

AMOSTRA	REPLICATA	E_1 (MPa)	E_2 (MPa)	η_1 (MPa s)	η_2 (MPa s)	E_{eq} (MPa)
PLA/MBM5	Amostra 1	690,3	585,5	65814	6210,0	373,5
	Amostra 2	740,5	476,1	72378	4970,4	334,2
	Amostra 3	771,7	458,0	77460	4699,2	411,9
	$\bar{x} \pm s$	734,2 ± 41,1	506,5 ± 69,0	71884 ± 5839	5293,2 ± 805,5	373,2 ± 38,9
PLA/MBM10	Amostra 1	492,7	306,5	47240	2868,8	219,4
	Amostra 2	515,4	346,1	48640	3492,5	162,4
	Amostra 3	503,4	355,7	45719	3691,8	146,7
	$\bar{x} \pm s$	503,8 ± 11,3	336,1 ± 26,1	47200 ± 1461	3351,1 ± 429,3	176,2 ± 38,3
PLA/MBM12	Amostra 1	307,3	269,0	22641	2375,5	82,6
	Amostra 2	198,4	245,8	13471	2243,4	35,9
	Amostra 3	319,0	330,7	23811	3106,4	79,2
	$\bar{x} \pm s$	274,9 ± 66,5	281,8 ± 43,8	19974 ± 5662	2575,1 ± 464,9	65,9 ± 26,0
PLA/MBM15	Amostra 1	97,3	91,6	4472,7	522,9	54,0
	Amostra 2	77,5	93,4	3606,2	563,4	19,7
	Amostra 3	82,0	102,9	4425,6	726,0	39,3
	$\bar{x} \pm s$	85,6 ± 10,4	96,0 ± 6,1	4168,2 ± 487,2	604,1 ± 107,5	37,7 ± 17,2
PLA/MBM20	Amostra 1	16,2	15,2	450,6	49,8	3,3
	Amostra 2	13,3	21,1	300,4	45,9	4,7
	Amostra 3	20,1	17,7	588,8	56,6	6,1
	$\bar{x} \pm s$	16,5 ± 3,4	18,0 ± 3,0	446,6 ± 144,2	50,8 ± 5,4	4,7 ± 1,4

Fonte: Próprio autor.

3.2.3 Influência da temperatura na relaxação visco-elástica dos filmes de PLA/MBM15 e PLA/MA

Uma vez que a razão das propriedades:

$$\frac{E_1}{\eta_1} = \frac{[Pa]}{[Pa][s]} \quad \text{Equação (7)}$$

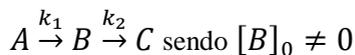
Apresenta unidade de constante de velocidade de primeira ordem [s^{-1}] do tipo:

$$v(t) = \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{Equação (8)}$$

Através dos ajustes dos dados experimentais obtiveram-se os valores de k_1 e k_2 em função da temperatura para as amostras PLA/MBM15 e PLA/MA, os quais foram ajustados à equação de Eyring (Equação (5)) para obtenção dos parâmetros físico-químicos de ativação. Entretanto, o modelo utilizado, da forma como se concebe, consiste do somatório de unidades mecânicas de molas e amortecedores que representam o comportamento do sólido visco-elástico em questão representando-o de maneira satisfatória ao se considerar que este não decai em um único tempo de relaxação, mas sim, em uma distribuição de tempos de relaxação (BRINSON & BRINSON, 2015). Todavia, tal modelo é estático, não considerando informações detalhadas sobre a dinâmica do processo de escoamento visco-elástico que ocorre através de múltiplas e sucessivas etapas de escoamento e deformações reversíveis no processo de relaxação. Neste modelo mecânico de Maxwell-Wiechert,

uma condição de contorno em sua concepção é a de que um elemento de Maxwell que representa dada população possui E_n e η_n invariantes no tempo, excluindo-se a possibilidade de conversão de uma população com determinadas características visco-elásticas em outra com propriedades distintas. Desta forma, neste trabalho propõe-se um modelo fundamentado em duas cinéticas de relaxação consecutivas que dão origem à uma equação muito semelhante à de Maxwell-Wiechert, diferindo apenas no significado dos parâmetros e, portanto, apresentando a mesma correlação nos ajustes. O modelo proposto apresenta considerações menos restritivas, interpretação física mais ampla e a equação matemática obtida reduz-se à equação de Maxwell-Wiechert diferindo apenas no significado dos parâmetros.

Considerando-se inicialmente, duas populações distintas A e B em que A relaxa para B com k_1 e B relaxa para C com k_2 , conforme ilustrado na seguinte equação:



Notadamente, a tensão de resistência ao escoamento será tão mais dependente de determinada população quanto mais abundante ela for sendo que a conversão de uma população em outra através do escoamento pode ser descrita pela variação da tensão oferecida por esta no tempo. Logo, a equação que expressa a velocidade de decaimento da tensão em função do tempo, pode ser escrita para A e B:

$$-\frac{d\sigma_A}{dt} = k_1\sigma_A \rightarrow \sigma_A(t) = \sigma_A(0)e^{-k_1t} \quad \text{Equação (9)}$$

$$\frac{d\sigma_B}{dt} = k_1\sigma_A - k_2\sigma_B \quad \text{Equação (10)}$$

Substituindo a Equação (9) em (10):

$$\frac{d\sigma_B}{dt} = k_1\sigma_A(0)e^{-k_1t} - k_2\sigma_B$$

$$\frac{d\sigma_B}{dt} + k_2\sigma_B = k_1\sigma_A(0)e^{-k_1t} \quad \text{Equação (11)}$$

Multiplicando a Equação (11) por e^{k_2t} tem-se:

$$e^{k_2t} \left(\frac{d\sigma_B}{dt} + k_2\sigma_B \right) = k_1\sigma_A(0)e^{-k_1t}e^{k_2t}$$

$$\frac{d(\sigma_B e^{k_2t})}{dt} = k_1\sigma_A(0)e^{-k_1t}e^{k_2t} \quad \text{Equação (12)}$$

Integrando a Equação (12);

$$\int d(\sigma_B e^{k_2 t}) = \int k_1 \sigma_A(0) e^{-k_1 t} e^{k_2 t} dt$$

Tem-se:

$$C_1 + \sigma_B e^{k_2 t} = \frac{k_1 \sigma_A(0)}{-k_1 + k_2} e^{-k_1 k_2 t} = \frac{k_1}{(k_1 - k_2)} e^{-(k_1 - k_2)t} + C_2$$

Donde, rearranjando obtém-se a Equação (13) que relaciona σ_B com o tempo:

$$\sigma_B e^{k_2 t} = \frac{k_1 \sigma_A(0)}{-(k_1 - k_2)} e^{-(k_1 - k_2)t} + C$$

$$\sigma_B = \frac{k_1 \sigma_A(0)}{-(k_1 - k_2)} e^{-(k_1 - k_2)t} e^{-k_2 t} + C e^{-k_2 t}$$

$$\sigma_B = \frac{k_1 \sigma_A(0)}{-(k_1 - k_2)} e^{-k_1 t} + C e^{-k_2 t} \quad \text{Equação (13)}$$

Determinando-se a constante de integração C para tempo igual a zero,

$$\sigma_B(0) = \frac{k_1 \sigma_A(0)}{-(k_1 - k_2)} + C$$

$$C = \sigma_B(0) + \frac{k_1 \sigma_A(0)}{(k_1 - k_2)} \quad \text{Equação (14)}$$

Substituindo a Equação (14) em (13) obtém-se:

$$\sigma_B = \frac{k_1 \sigma_A(0)}{-(k_1 - k_2)} e^{-k_1 t} + \left(\sigma_B(0) + \frac{k_1 \sigma_A(0)}{(k_1 - k_2)} \right) e^{-k_2 t} \quad \text{Equação (15)}$$

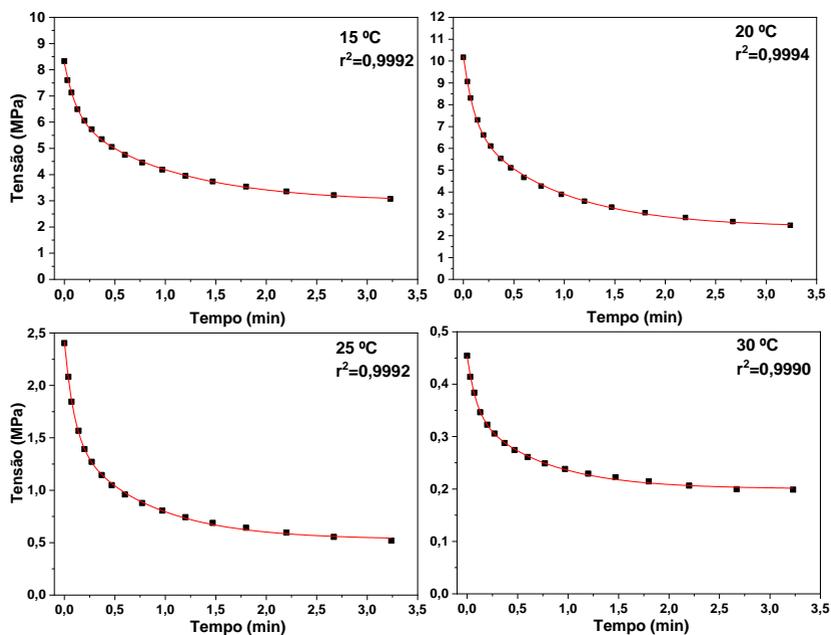
Tendo-se que B relaxa para C com k_2 e que C se associa à condição descrita pela mola de equilíbrio no modelo de Maxwell-Wiechert, a tensão total em função do tempo pode ser descrita pela equação:

$$\sigma_T(t) = \sigma_C + \frac{k_1 \sigma_A(0)}{-(k_1 - k_2)} e^{-k_1 t} + \left(\sigma_B(0) + \frac{k_1 \sigma_A(0)}{(k_1 - k_2)} \right) e^{-k_2 t} \quad \text{Equação (16)}$$

Comparando a Equação (16) com a Equação (4), muito embora os parâmetros pré-exponenciais tenham significados distintos, ambos levam à mesma correlação com os dados experimentais.

A partir do ajuste da Equação (16) com os dados experimentais das curvas de relaxação apresentadas na Figura 35 (PLA/MBM15) e Figura 36 (PLA/MA) foi possível obter os valores de k_1 e k_2 , determinados para cada temperatura. O modelo ajustou-se satisfatoriamente aos dados experimentais com coeficiente de correlação $r^2 > 0,9900$ e resíduos aleatórios em torno de zero, os valores de k_1 e k_2 são apresentados na Tabela 9.

Figura 35: Curvas de relaxação de tensão obtidas para amostra PLA/MBM15 às temperaturas de 15 °C, 20 °C, 25 °C e 30 °C, dados experimentais representados pelos pontos pretos e modelo ajustado (Equação (16)) representado pela linha contínua vermelha.



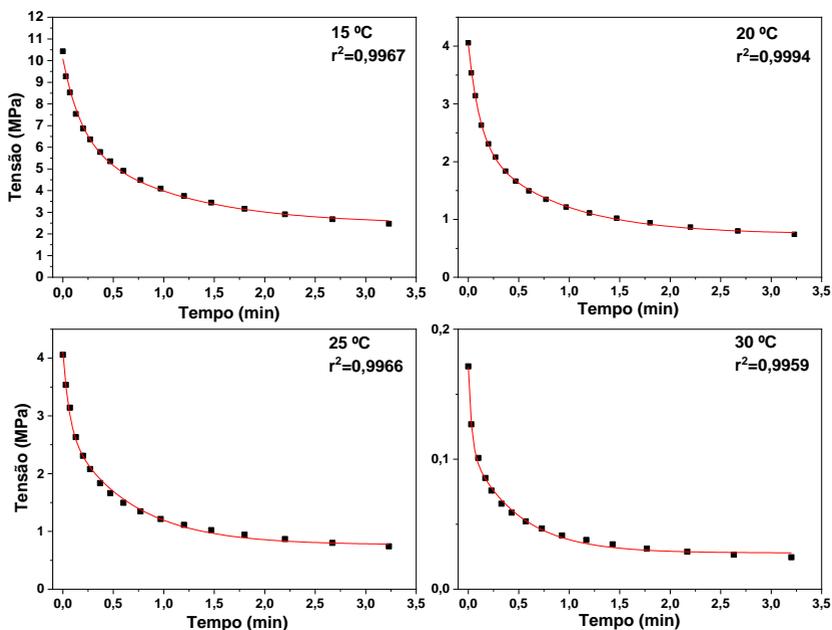
Fonte: Próprio autor.

Tabela 9: Dados dos parâmetros k_1 e k_2 obtidos a partir dos ajustes não lineares.

AMOSTRA	Parâmetro	288 K	293 K	298 K	303 K
PLA/MBM15	k_1	0,0164	0,0187	0,0218	0,0239
	k_2	0,1425	0,1587	0,1753	0,1907
	$\ln(k_1(T)/T)$	-9,773	-9,659	-9,523	-9,448
	$\ln(k_2(T)/T)$	-7,611	-7,521	-7,438	-7,371
PLA/MA	k_1	0,0163	0,0207	0,0259	0,0344
	k_2	0,0926	0,1462	0,2658	0,5066
	$\ln(k_1(T)/T)$	-9,780	-9,558	-9,351	-9,083
	$\ln(k_2(T)/T)$	-8,042	-7,603	-7,022	-6,394

Fonte: Próprio autor.

Figura 36: Curvas de relaxação de tensão obtidas para amostra PLA/MA às temperaturas de 15 °C, 20 °C, 25 °C e 30 °C, dados experimentais representados pelos pontos pretos e modelo ajustado (Equação (16)) representado pela linha contínua vermelha.

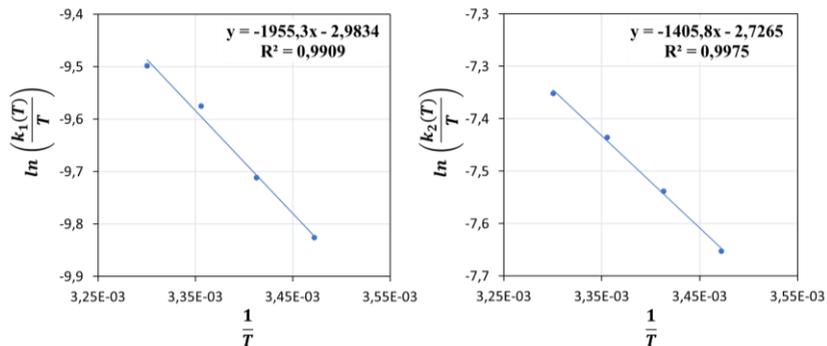


Fonte: Próprio autor.

Os valores de k_1 e k_2 em função da temperatura apresentados na Tabela 9, foram utilizados para obtenção dos parâmetros de ativação a partir da equação de Eyring linearizada apresentada anteriormente como Equação (6).

Conforme se pode observar os ajustes para as amostras PLA/MBM15 e PLA/MA nas Figuras 37 e 38, respectivamente, apresentaram alta correlação com r^2 superior a 0,99 em todos os ajustes realizados. A partir destes ajustes e dos coeficientes angulares foram calculados os valores das variações de entalpia de ativação ($\Delta_1 H^\ddagger$, $\Delta_2 H^\ddagger$). A partir dos valores dos coeficientes lineares foram determinadas as variações de entropia de ativação ($\Delta_1 S^\ddagger$, $\Delta_2 S^\ddagger$). Os valores obtidos para os parâmetros de ativação são apresentados na Tabela 10.

Figura 37: Gráficos de $\ln [k(T)/T]$ versus $1/T$ para k_1 e k_2 determinados para amostra PLA/MBM15 ajuste à equação linearizada de Eyring a fim de se determinar os parâmetros de ativação.



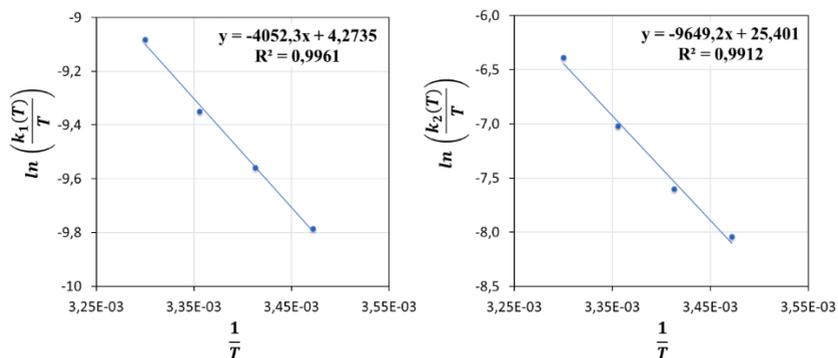
Fonte: Próprio autor.

Tabela 10: Parâmetros de ativação do processo de relaxação de acordo com modelo proposto, obtidos através dos ajustes à equação linearizada de Eyring apresentados nas Figuras 37 e 38.

AMOSTRA	$\Delta_1 H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_1 S^\ddagger$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta_2 H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_2 S^\ddagger$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
PLA/MBM-15%	16,3	-222,7	11,7	-220,2
PLA/MA	33,7	-162,0	80,2	13,7

Fonte: Próprio autor.

Figura 38: Gráficos de $\ln [k(T)/T]$ versus $1/T$ para k_1 e k_2 determinados para amostra PLA/MA ajuste à equação linearizada de Eyring a fim de se determinar os parâmetros de ativação.



Fonte: Próprio autor.

A amostra plastificada com MBM mostrou parâmetros de ativação bastante semelhantes para as duas etapas propostas no modelo, o que pode estar associado à um mecanismo de relaxação envolvendo

múltiplas e sucessivas etapas de escoamento/deslizamento das cadeias, desfazendo e refazendo interações inter e intramoleculares e deformações reversíveis associadas a deformação de ângulos e distâncias de ligações químicas. O valor negativo obtido para a variação de entropia de ativação está associado à uma condição de um estado de transição mais organizado capaz de assumir um número menor de microestados configuracionais. Esta condição assemelha-se ao mecanismo associativo em cinética química, todavia, neste caso não se formam ligações covalentes, mas sim, novas interações polímero-polímero e polímero-plastificante.

Ao se observar os valores dos parâmetros de ativação para a amostra plastificada com MA, foi possível constatar que a variação de entalpia de ativação apresentou-se significativamente maior do que para a relaxação das amostras plastificadas com MBM em ambas as etapas. Tal comportamento, pode estar associado à plastificação mais efetiva do MBM em relação ao MA. Portanto, conforme discutido anteriormente, além do MBM diminuir a fricção molecular das cadeias de polímero, pode influenciar na redução do emaranhamento das cadeias de PLA. Comparando-se o valor dos parâmetros E_1 e E_2 do modelo de Maxwell-Wiechert para a amostra PLA/MBM15, (Tabela 8), com o valor destes parâmetros para a amostra PLA/MA a 25 °C ($E_1=201,8$ MPa e $E_2=133,1$ MPa) observou-se que a mesma quantidade de moléculas de MBM por unidade de repetição do polímero é capaz de promover um efeito mais significativo do que o MA sobre as deformações reversíveis associadas a este parâmetro.

Além disso, as duas etapas propostas no modelo, não apresentam valores semelhantes dos parâmetros de ativação no caso da amostra plastificada com MA. Tal fato, reforça a hipótese de ocorrência de uma

reticulação mecânica, a qual, estaria associada aos valores de $\Delta_2 H^\ddagger$ e $\Delta_2 S^\ddagger$ da amostra PLA/MA. O valor baixo de $\Delta_2 S^\ddagger$ associado ao alto valor de $\Delta_2 H^\ddagger$, evidenciam uma relaxação praticamente independente do fator entrópico sendo entalpicamente dirigida, o que está de acordo com a proposição de uma estrutura mecanicamente reticulada onde, com escoamento dificultado, a energia é empregada na deformação de ângulos e distâncias de ligação reversível da matriz polimérica.

As proposições advindas da interpretação dos resultados experimentais à luz de um novo modelo são iniciais e pouco conclusivas mas de grande relevância, motivando novos estudos que permitam verificar a ocorrência destes fenômenos durante o processo de escoamento através de técnicas de espectroscopia acopladas a um sistema mecânico que permita acompanhar eventuais variações em ângulos e distâncias de ligação, bem como a formação e quebra de ligações secundárias durante o ensaio de relaxação. Esta, sem dúvida, configura uma sugestão de trabalho futuro.

4. CONCLUSÕES PARCIAIS

O monobutilmaleato, foi sintetizado a partir da esterificação do anidrido maleico com 1-butanol foi avaliado como plastificante do poli(ácido láctico), em diferentes proporções. Os filmes PLA/MBM foram caracterizados e os resultados mostraram que o aumento do teor de MBM reduz o valor de T_g, e aumenta significativamente a flexibilidade dos filmes, comportamento característico do uso de plastificantes.

Contudo, a adição do plastificante pode afetar outros fenômenos físico-químicos inerentes da matriz polimérica. Observou-se uma influência significativa do MBM sobre a cristalização do PLA, uma vez que a presença do plastificante altera o volume livre e reduz as interações polímero-polímero no interior da matriz polimérica. Estas alterações influenciam na dinâmica do arranjo das macromoléculas durante o processo de cristalização, de maneira que à medida que o teor de MBM aumenta, o grau de cristalinidade também aumenta. Este aumento do grau de cristalinidade e o efeito plastificante do MBM, são fatores determinantes das propriedades reológicas dos filmes plastificados, em especial da capacidade de amortecimento e comportamento elástico dos materiais.

Os parâmetros visco-elásticos determinados a partir do ajuste dos dados dos ensaios de relaxação ao modelo de Maxwell-Wiechert permitiram concluir que o MBM além de atuar na diminuição das interações polímero-polímero, de modo a facilitar o escoamento e reduzir o emaranhamento das macromoléculas. Em acordo com estas conclusões, valores dos parâmetros de ativação para o processo de relaxação visco-elástica de filmes PLA/MBM e PLA/MA mostraram que a relaxação

visco-elástica de filmes PLA/MA é mais entálpica. Tal comportamento foi associado à ocorrência mais significativa de reticulação física por entrelaçamento das macromoléculas, face a menor interação do MA com a matriz de PLA em comparação com MBM.

CAPÍTULO III

Preparação e caracterização de blendas poli(ácido lático) / poli(vinil álcool) utilizando monobutilmaleato como plastificante/compatibilizante

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Propriedades físicas e químicas específicas, custo e tecnologia de produção, tempo de vida útil, reciclabilidade, biodegradabilidade e o setor de aplicação têm representado fatores chave no desenvolvimento de novos materiais poliméricos, sobretudo, com objetivo de atender as demandas do mercado moderno de modo eficiente, economicamente viável, ambientalmente correto e socialmente justo.

Neste sentido, a obtenção de materiais poliméricos de propriedades físicas e químicas específicas têm sido objeto de estudo de cientistas e engenheiros em projetos cujo objetivo se fundamenta desde o desenvolvimento de novos modelos e teorias que expliquem comportamentos de relevante interesse científico e tecnológico, ao desenvolvimento, teste e veiculação de novos produtos no mercado.

Dentro deste contexto, conforme levantado na revisão bibliográfica deste trabalho, a obtenção de blendas poliméricas tem sido estratégia corrente na obtenção de materiais poliméricos de propriedades específicas, especialmente, na área de polímeros biodegradáveis em face dos crescentes problemas ambientais da atualidade. Todavia, blendas poliméricas imiscíveis podem conduzir a materiais frágeis devido à fraca interação interfacial entre os componentes. Destarte, a utilização de compatibilizantes tem representado uma alternativa interessante no desenvolvimento de blendas poliméricas e compósitos no sentido de aumentar as interações interfaciais entre a matriz polimérica e a fase dispersa.

A compatibilização é um processo pelo qual as propriedades de uma blenda são modificadas pela presença de um agente compatibilizante, através do aumento da adesão entre as fases, reduzindo a tensão interfacial (UTRACKI, 2002). Esta atividade dos compatibilizantes na interface entre os componentes de uma blenda polimérica, geralmente, conduz a mudanças nas propriedades mecânicas do material (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013).

CLASEN, MÜLLER e PIRES, (2016) avaliaram a influência do glicerol monoestearato (GMS) como plastificante e agente compatibilizante em blendas TPS/PLA. Os autores observaram domínios menores de PLA na matriz TPS nas blendas com 8,5% de glicerol monoestearato (GMS) comparada à blenda TPS/PLA sem a molécula anfifílica (GMS). Contudo, os autores relatam o efeito plastificante reduzido do GMS em relação ao glicerol. Neste contexto, o presente trabalho buscou avaliar o potencial compatibilizante de uma molécula de baixa massa molar, porém de caráter anfifílico que se apresente como boa alternativa de plastificação da matriz.

Após concluir que a utilização de monobutilmaleato, produto de esterificação do anidrido maleico com 1-butanol representou uma estratégia eficiente na plastificação do PLA, foi investigado seu potencial como compatibilizante em blendas PLA/PVAL. Anidrido maleico e derivados funcionalizados deste, têm sido amplamente utilizados como agentes compatibilizantes. Diversos autores têm reportado a atuação de alguns destes derivados tanto como plastificante como compatibilizante em blendas poliméricas de PLA e outro polímero hidrofílico.

HUNEAULT e LI, (2008) estudaram a utilização de anidrido maleico como agente compatibilizante de blendas de amido termoplástico

(TPS) com PLA, apresentando efeito sobre as dimensões dos domínios de PLA, bem como na interface entre os domínios de PLA e matriz de TPS.. Os autores mostraram que as blendas compatibilizadas continham domínios de PLA com tamanho entre 1 e 5 μm e 5 e 30 μm nas blendas com e sem compatibilizante, respectivamente.

Através da esterificação do glicerol com ácido láctico, LI, CHEN e WANG (2014) obtiveram compostos que conduziram a um estudo de relevante interesse como plastificante em blendas PVAL/PLA. Os autores observaram mudança na processabilidade térmica e propriedades mecânicas em comparação às blendas plastificadas com glicerol, sugerindo que tais moléculas podem atuar não apenas como um plastificante, mas também como um agente compatibilizante em blendas PVA/PLA.

Ferri, *et al.* (2016) observaram que a adição de pequenas quantidades de óleo de linhaça funcionalizado com anidrido maleico (MLO) pode influenciar nas propriedades macroscópicas de blendas PLA/TPS, tais como ductibilidade, através de um efeito plastificante/compatibilizante do aditivo adicionado. Amor *et al.* (2018) observaram comportamento semelhante para blendas PLA/PHB (85/15% m/m) quando adicionado oligômeros de ácido láctico (oLA) em quantidades de 15 a 30% m/m. Os autores observaram um aumento da ductilidade do material e atribuíram o comportamento ao que caracterizaram como efeito combinado de plastificação e compatibilização dos oligômeros de ácido láctico.

Neste contexto, em face da simplicidade de processos de compatibilização que não envolvem a modificação química das cadeias

poliméricas, a utilização de aditivos que possam desempenhar efeito plastificante/compatibilizante, representa significativo valor tecnológico.

Esmaeili *et al.* (2018), através da caracterização de blendas PLA/TPS, com TPS obtido pela plastificação com glicerol ou sorbitol, observaram materiais com módulo elástico e flexibilidade comparável à de blendas PLA/TPS compatibilizadas por modificação química dos polímeros. Os autores observaram que, o efeito de migração do plastificante dentro da fase PLA, principalmente do glicerol, pode reduzir o módulo de armazenamento e a viscosidade complexa da matriz de PLA, melhorando a processabilidade da blenda, bem como as propriedades mecânicas no que se refere à obtenção de material biodegradável de baixo custo com resistência à tração moderada, dúctil e de processamento simples.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 OBTENÇÃO DAS BLENDA POLIMÉRICAS

2.1.1 Composição das blendas

As blendas poliméricas foram obtidas nas composições expressas na Tabela 11, cuja proporção mássica PLA/PVAL foi mantida em 80/20, independente do teor de plastificante. A quantidade de plastificante adicionada em cada amostra foi estipulada de acordo com a massa de PLA em cada amostra, a fim de se manter as proporções mássicas PLA/MBM utilizadas nos filmes plastificados, apresentados no capítulo II. Neste

contexto o número ao fim da notação PLA/PVAL/MBM indica o percentual de MBM em relação à fase PLA, de modo que nas amostras PLA/PVAL/MBM5, PLA/PVAL/MBM10, PLA/PVAL/MBM15 e PLA/PVAL/MBM20 as proporções PLA/MBM são iguais a 95/5, 90/10, 85/15 e 80/20 respectivamente.

A Tabela 11 representa a composição das blendas, a partir das frações mássicas de cada componente da blenda: PLA (F_{PLA}), PVAL (F_{PVAL}) e MBM (F_{MBM}).

Tabela 11: Composição das blendas poliméricas obtidas.

AMOSTRA	F_{PLA}	F_{MBM}	F_{PVAL}
PLA/PVAL	0,800	---	0,200
PLA/PVAL/MBM5	0,768	0,040	0,192
PLA/PVAL/MBM10	0,735	0,082	0,184
PLA/PVAL/MBM15	0,701	0,124	0,175
PLA/PVAL/MBM20	0,667	0,167	0,167

Fonte: Próprio autor.

2.1.2 Procedimento de obtenção das blendas

Foi utilizado o processo de extrusão para obtenção das blendas de PLA/PVAL/MBM, a partir da mistura prévia dos componentes a frio. Entretanto, além de resultar em materiais heterogêneos com visíveis domínios, ocorreu separação de fase no interior da extrusora com escoamento predominante de um dos componentes. Por vezes, durante o

processamento, ocorreu extravasamento do PVAL pela parte traseira da extrusora enquanto o PLA fundido escoava normalmente para cabeça do extrusor. Foram realizadas mudanças nas condições de extrusão, como variação da temperatura e velocidade de rotação do parafuso. Entretanto, devido as propriedades reológicas características dos polímeros e limitações do equipamento utilizado não se obteve sucesso na preparação dos materiais utilizando o processo de extrusão.

Outra tentativa foi realizada por termoprensagem. Os polímeros, cuja granulometria foi diminuída com auxílio de um moinho de facas foram misturados fisicamente e em seguida a quantidade de MBM foi adicionada. A mistura foi prensada a 180 °C e 2000 kgf por um minuto. O filme então foi retirado e o processo de submeter sob pressão e temperatura foi repetido. Este procedimento também resultou materiais heterogêneos com domínios macroscópicos de PVAL.

Foi utilizado um outro procedimento, onde PVAL e MBM foram inicialmente dissolvidos em água, sob intensa agitação mecânica à temperatura de 60 °C. Após a completa dissolução do polímero a solução foi concentrada, reduzindo à metade a quantidade inicial de solvente, com auxílio de um rotaevaporador marca Büchi, sob vácuo, a temperatura de 60 °C. O controle da quantidade de água evaporada no processo foi realizado gravimetricamente utilizando uma balança analítica. Este processo resultou em uma solução aquosa extremamente viscosa de composição apresentada na Tabela 12.

A notação utilizada para estas soluções (PVAL-MBMX) está associada à blenda de composição PLA/PVAL/MBMX (Tabela 11) a que dará origem quando do processamento com o PLA.

As soluções aquosas com elevada viscosidade foram então misturadas com a quantidade adequada de PLA formando uma pasta que foi colocada entre duas folhas de Kapton® e prensada em uma prensa hidráulica (marca BOVENAU) com sistema de aquecimento, à temperatura 180 °C e 2000 kgf por 1 minuto, em seguida, o material foi retirado, e repetiu-se o mesmo procedimento. Para tal procedimento, acoplou-se um exaustor próximo a região de prensagem a fim de dissipar os vapores inaláveis.

Tabela 12: Composições das soluções aquosas PVAL-MBM.

COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO			
AMOSTRA	m_{PVAL} (g)	m_{MBM} (g)	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ (g)
PVAL_(aq)	8,0	0,0	16,0
PVAL-MBM5_(aq)	8,0	1,67	16,0
PVAL-MBM10_(aq)	8,0	3,56	16,0
PVAL-MBM15_(aq)	8,0	5,66	16,0
PVAL-MBM20_(aq)	8,0	8,0	16,0

Fonte: Próprio autor.

Para se verificar a eficácia da metodologia desenvolvida para o preparo das blendas poliméricas, escolheu-se a blenda PLA/PVAL/MBM15 como modelo para se avaliar cada etapa do processo. A preparação da solução aquosa de alta viscosidade contendo PVAL e MBM foi avaliada por RMN de ^1H e análise termogravimétrica (TGA) a fim de se determinar se o procedimento experimental empregado induziu mudança na composição calculada.

A etapa de preparação da blenda PLA/PVAL/MBM15 por termoprensagem, por sua vez, foi avaliada a partir da determinação do teor de MBM após o processamento por espectroscopia de RMN de ^1H , no sentido de identificar a se a composição corresponde ao valor desejado.

2.1.3 Ressonância magnética nuclear de ^1H

Solução aquosa PVAL-MBM

A fim de avaliar a eficácia do método em obter a solução PVAL-MBM em conformidade com a composição desejada, determinou-se a proporção PVAL/MBM da solução viscosa PVAL-MBM15.

Para tanto, 30 mg desta solução foram dissolvidos em 1,0 mL de água deuterada (D_2O – Sigma Aldrich) para obtenção do espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H , conforme metodologia descrita nos capítulos anteriores. Uma vez que o PVAL utilizado (SELVOL 203S) não é totalmente hidrolisado (88% de hidrólise), a proporção PVAL/MBM foi calculada a partir da razão entre a soma das áreas dos picos em 3,88 ppm e 3,70 ppm (A_{PVAL}); associados aos hidrogênios -CH do PVAL e -CH do PVAc, respectivamente, e a área do pico em 4,06 ppm associado ao hidrogênio do grupo - OCH_2 do MBM. Para calcular a proporção mássica PVAL/MBM é necessário levar em consideração a massa molar do MBM e da unidade de repetição do PVAL, utilizando-se a Equação (8). Além disso, a área do pico associado ao sinal do MBM deve ser dividida por dois, uma vez que o sinal tomado como referência associa-se a presença de dois hidrogênios.

$$\%MBM = \frac{\frac{A_{4,06ppm}}{2} \cdot 172 \text{ g mol}^{-1}}{(A_{PVAL} \cdot 44 \text{ g mol}^{-1}) + \left(\frac{A_{4,06ppm}}{2} \cdot 172 \text{ g mol}^{-1}\right)}$$

Equação (8)

Blendas poliméricas

Para determinação da percentagem de MBM, 60 mg de PLA/PVAL/MBM15 foram adicionados em CDCl_3 e mantido sob agitação em frasco vedado por 4 h, para extração da fase PLA e conteúdo de MBM. Em seguida, a solução foi mantida em repouso e em seguida o sobrenadante que foi analisado por RMN de ^1H . A proporção PLA/MBM foi determinada a partir da Equação (9), onde o $A_{4,30ppm}$ e $A_{5,16ppm}$ representam as áreas dos picos associados aos hidrogênios do grupo - OCH_2 do MBM e -CH alfa carbonila do PLA, respectivamente.

$$\%MBM = \frac{\frac{A_{4,30ppm}}{2} \cdot 172 \text{ g mol}^{-1}}{(A_{5,16ppm} \cdot 72 \text{ g mol}^{-1}) + \left(\frac{A_{4,30ppm}}{2} \cdot 172 \text{ g mol}^{-1}\right)}$$

Equação (9)

2.1.4 Análise Termogravimétrica

Determinada a proporção PVAL/MBM, a análise de termogravimetria foi então empregada com objetivo de determinar o teor de água na solução aquosa PVAL/MBM de alta viscosidade. Uma amostra de aproximadamente 15 mg foi colocada em porta amostra de platina e submetida a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantida nesta temperatura por 30 min. Este experimento foi realizado em um analisador termogravimétrico Shimadzu modelo TA-50, sob atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} .

2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS BLENDA POLIMÉRICAS

A caracterização de propriedades térmicas, reológicas e mecânicas dos filmes das blendas PLA/PVAL/MBM se deu a partir de análises de DSC, DTMA, Tensão x Deformação e Ensaio de Relaxação. A realização destas análises seguiu a metodologia descrita no Capítulo II.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 VERIFICAÇÃO DA EFICÁCIA DA METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DAS BLENDA

Os resultados apresentados nesta seção foram obtidos com objetivo de avaliar a eficácia da metodologia utilizada na preparação das blendas. Os experimentos focaram na determinação da composição em cada uma das duas etapas que compõe o processo de preparação da blenda, avaliando-se a conformidade do procedimento à manutenção da composição desejada. A blenda PLA/PVAL/MBM15 foi escolhida para se realizarem as análises, em face da proporção significativa de MBM, possível de ser identificado através das análises de RMN.

3.1.1 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

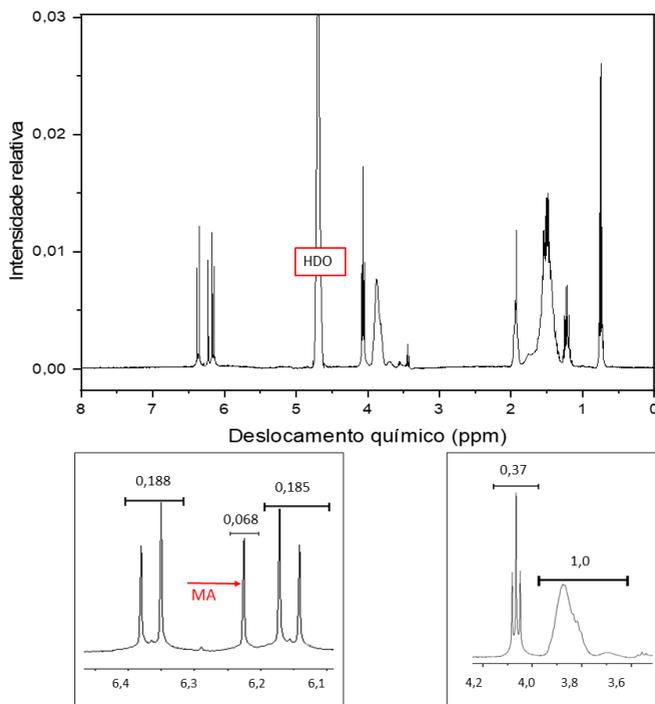
Preparação da solução aquosa PVAL/MBM

A partir da fração da solução aquosa PVAL-MBM15, dissolvida em água deuterada para obtenção do espectro de RMN de ^1H obteve-se o espectro com picos de intensidade relativa baixa, em face do grande volume de H_2O que promoveu intensa troca de ^2H por ^1H no solvente de análise, aumentando o pico característico de HDO em 4,75 ppm (Figura 39). Apesar disso, foi possível determinar a proporção PVAL/MBM na solução, a partir das áreas dos picos, conforme Figura 39, que possibilitaram o cálculo da proporção PVAL/MBM a partir da Equação

(8). Observou-se que a proporção mássica PVAL/MBM determinada para a solução analisada igual a 58/42, está próxima àquela que se desejava obter de acordo com a Tabela 12, o que indica eficácia do procedimento empregado.

Todavia, percebeu-se a presença de ácido maleico (MA) na solução preparada, provavelmente em função da hidrólise do plastificante durante o procedimento, na proporção mássica MBM/MA de aproximadamente 90/10.

Figura 39: Espectro de RMN de ^1H da solução aquosa PVAL/MBM-15%, as regiões ampliadas mostram os picos integrados que deram origem aos dados de percentual de MBM e MA em relação ao conteúdo de PVAL.



Fonte: Próprio autor.

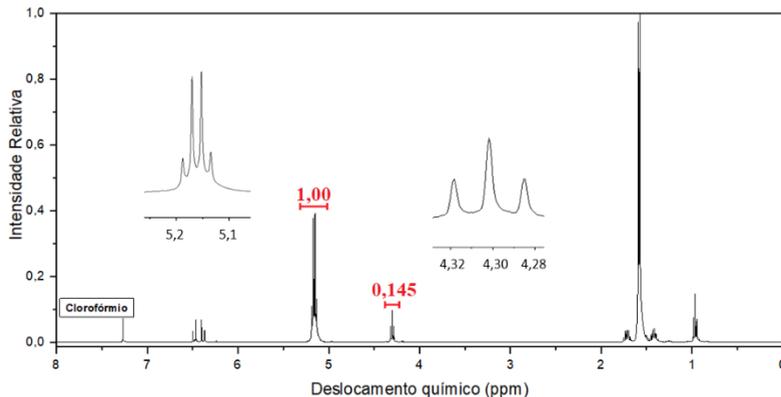
Preparação da blenda polimérica

O espectro de RMN de ^1H apresentado na Figura 40, foi obtido da fração extraída com CDCl_3 , de uma amostra da blenda polimérica PLA/PVAL/MBM15, conforme metodologia descrita no procedimento experimental. No espectro apresentado foi possível observar picos associados aos hidrogênios característicos da cadeia de PLA (δ (ppm) = 1,59 (d); 5,17 (t)) e do MBM (δ (ppm) = 0,95 (t); 1,42 (sex); 1,71 (qui); 4,29 (t); 6,35 (d) e 6,45 (d)). Através da integral relativa dos picos e de acordo com procedimento anteriormente descrito, determinou-se a proporção mássica PLA/MBM.

Observou-se que o procedimento experimental de obtenção da blenda, não afetou significativamente a composição PLA/MBM determinada experimentalmente através da equação (9), indicando que a massa de MBM representa 14,9% do conteúdo PLA/MBM. Também não foi identificado ácido maleico nesta fase, o que poderia ser explicado devido à insolubilidade deste composto em clorofórmio. Todavia, em virtude da reação de hidrólise do MBM na etapa de preparação da solução PVAL-MBM, esperava-se um decréscimo de 10% da quantidade adicionada do componente MBM em relação à matriz PLA, o que não foi observado.

Tal fato pode estar associado à reversão da reação de hidrólise durante o processamento por termoprensagem, através da reação de eliminação da água comumente reportada para o ácido maleico convertendo-o em anidrido maleico que, por sua vez, pode reagir novamente com o butanol residual sob a temperatura de obtenção do filme retornando ao produto desejado (MBM).

Figura 40: Espectro de RMN de ^1H do conteúdo extraído da blenda PLA/PVAL/MBM15 com CDCl_3 .



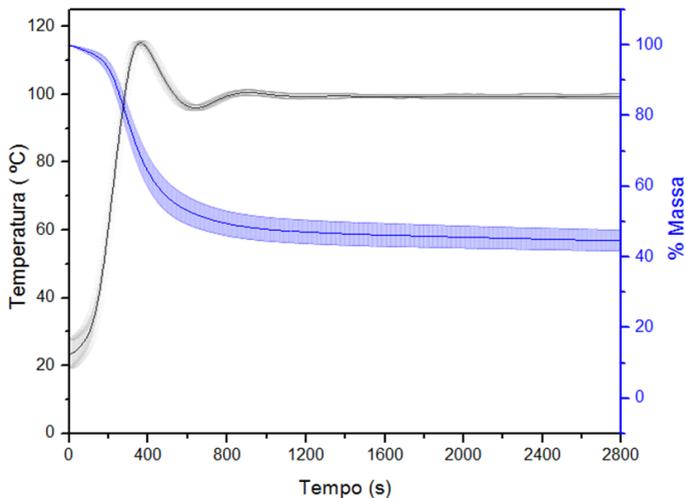
Fonte: Próprio autor.

3.1.2 Análise Termogravimétrica

A partir da obtenção de três curvas de percentual de massa por tempo, sob a programação de temperatura descrita no procedimento experimental foi obtida uma curva média com as respectivas barras de erro para a amostra PVAL-MBM15 (Figura 41) a fim de se determinar o teor de água na solução concentrada.

Desta maneira, constatou-se que o teor médio de água determinado está de acordo com a composição final desejada para amostra PVAL-MBM15 apresentada na Tabela 12, a qual prevê para esta amostra um teor de 54% de água em massa de solução.

Figura 41: Curva de percentual de massa em função do tempo e temperatura em função do tempo para as análises termogravimétricas realizadas para uma amostra PVAL-MBM15.



Fonte: Próprio autor.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA POLIMÉRICAS

3.2.1 Propriedades Térmicas e Reológicas

As análises de DSC permitiram a avaliação das propriedades térmicas das blendas poliméricas produzidas. A partir das curvas de DSC (Figura 42), identificaram-se os valores de T_c e T_m e foram determinados os respectivos graus de cristalinidade das amostras (X_c). Os parâmetros físico-químicos obtidos a partir das curvas de DSC são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Grau de cristalinidade, temperatura de cristalização e temperatura de fusão das blendas a diferentes composições.

AMOSTRA	X _c	T _c (°C)	T _m (°C)
PLA/PVAL	0,400	87,5	178,0
PLA/PVAL/MBM5	0,140	95,7	173,5
PLA/PVAL/MBM10	0,220	80,0	166,0
PLA/PVAL/MBM15	0,280	73,0	165,5
PLA/PVAL/MBM20	0,400	64,5	163,5

Fonte: Próprio autor.

Observou-se que a presença do PVAL influencia significativamente a cristalização do PLA. Em comparação com os parâmetros para o PLA puro ($X_c = 0,108$, $T_c = 96,0$ °C, $T_m = 178$ °C), observou-se que a presença do PVAL promoveu um aumento no grau de cristalinidade do componente da matriz polimérica, bem como uma significativa redução da temperatura de cristalização a frio (T_c), sem afetar a temperatura de fusão. Trabalhos anteriores (GROSS, 2015) mostraram a influência do PVAL como agente de nucleação do PLA em blendas PLA/PVAL. Neste trabalho, observou-se que o PVAL atua como agente de nucleação heterogêneo para a matriz polimérica de PVAL.

É importante observar que, separadamente, tanto PVAL quanto MBM tem influência sobre a cinética de cristalização do PLA, conduzindo a um aumento da cristalinidade da matriz polimérica conforme observado para os filmes PLA/MBM, descrito no capítulo II. Todavia, o mecanismo pelo qual o MBM afeta a cristalização do PLA está associado ao aumento da mobilidade das macromoléculas do polímero. Quando na presença dos dois componentes (MBM e PVAL)

em matriz de PLA, a adição de pequena quantidade de MBM foi suficiente para suprimir, significativamente o efeito nucleante do PVAL, conforme observado na Tabela 13. Este comportamento é indicativo da atuação do MBM na interface entre o PLA e PVAL; à medida em que a interface PLA/PVAL é estabilizada pela presença do MBM, sendo suprimido a influência dos domínios de PVAL como superfícies de nucleação heterogênea.

Resultados semelhantes têm sido reportados no uso de compatibilizantes, como Yang et al. (2012) que estudaram blendas iPP/PBT e observaram a influência do PBT como um agente de nucleação heterogêneo para o iPP e o enfraquecimento deste efeito com a adição do compatibilizante iPP-g-MA nas blendas iPP/PBT.

Comportamento similar também foi observado por Chen *et al.* (2006) em compósitos de PP e micropartículas de hidróxido de magnésio. Os autores relatam que o hidróxido de magnésio atuou como agente de nucleação heterogêneo dos cristais de PP, comportamento este, enfraquecido pelo tratamento da superfície das partículas de hidróxido de magnésio em face da compatibilização uma vez que a compatibilização houvera aumentado a adesão interfacial entre as fases contínua e dispersa.

Os dados de grau de cristalinidade do PLA para as blendas PLA/PVAL/MBM com baixo teor de MBM apresentados na Tabela 13 mostraram-se muito próximos àqueles apresentados na Tabela 6 para os filmes PLA/MBM com mesmo teor de MBM. Contudo, com o aumento do teor de MBM é possível observar que a T_c decresce de maneira mais sensível a variação deste parâmetro nas blendas PLA/PVAL/MBM do que nos filmes PLA/MBM, chegando à uma diferença de quase 10 °C

entre a blenda PLA/PVAL/MBM20 ($T_c = 64,5$) e PLA/MBM20 ($74,0$ °C).

Este decréscimo da temperatura de cristalização a frio, a princípio, pode representar um contrassenso na conclusão acerca da supressão do efeito nucleante dos domínios de PVAL discutido nos parágrafos anteriores. Todavia, é importante ressaltar, que quando do aquecimento da amostra no decurso da análise de DSC cristaliza-se um material semicristalino, cujo grau de cristalinidade decorre da história térmica de sua produção. Neste contexto, a redução da temperatura de cristalização a frio, mais sensível em blendas PLA/PVAL/MBM do que PLA/MBM, pode estar associada à atuação dos cristais já formados na etapa de obtenção dos filmes como agentes de cristalização heterogêneos, e não dos domínios de PVAL.

Desta maneira, a densidade de núcleos cristalinos que podem atuar como sítios de nucleação heterogênea é determinante e merece avaliação mais acurada, que pode ser realizada a partir do acompanhamento da cristalização a frio por microscopia óptica com luz polarizada. Além disso, as observações ora discutidas, sugerem também a necessidade de uma análise morfológica através de técnicas de microscopia eletrônica, que se considera uma importante possibilidade de trabalho futuro.

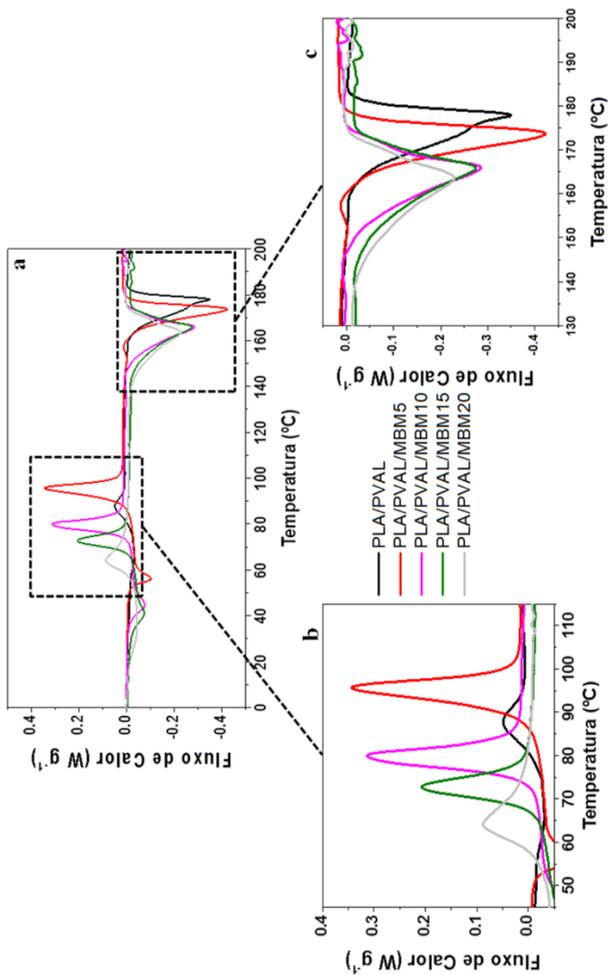
Sugere-se, portanto, que em blendas PLA/PVAL/MBM, a influência sobre a cristalização do PLA deve-se a presença do plastificante, que apesar de suprimir o efeito de nucleação heterogênea dos domínios de PVAL através da estabilização da interface PLA/PVAL, é capaz de promover uma alteração da mobilidade das macromoléculas

de PLA alterando a cristalização do polímero. Na ampliação dos picos de cristalização (Figura 42b) pode ser observado o decréscimo da temperatura de cristalização a frio (T_c) com aumento do teor de MBM nas blendas.

Estas observações, sugerem que o MBM, além de atuar como plastificante, pode também atuar como compatibilizante, aumentando as interações na interface PLA/PVAL. Este efeito combinado de um aditivo como plastificante/compatibilizante tem sido observado por diversos trabalhos recentes (LI; CHEN; WANG, 2014), (FERRI *et al.* 2016), (AMOR *et al.* 2018).

Tal como observado para as amostras PLA/MBM discutidas no capítulo II, conforme ampliação dos picos de fusão pode-se notar o desaparecimento do fenômeno de cristalização pré-fusão com o aumento do teor de MBM, o que corrobora a atuação do MBM como plastificante do PLA.

Figura 42: Curvas de DSC para as amostras PLA/PVAL/MBM (a), destacando-se uma ampliação nos picos de cristalização (b) e fusão (c).

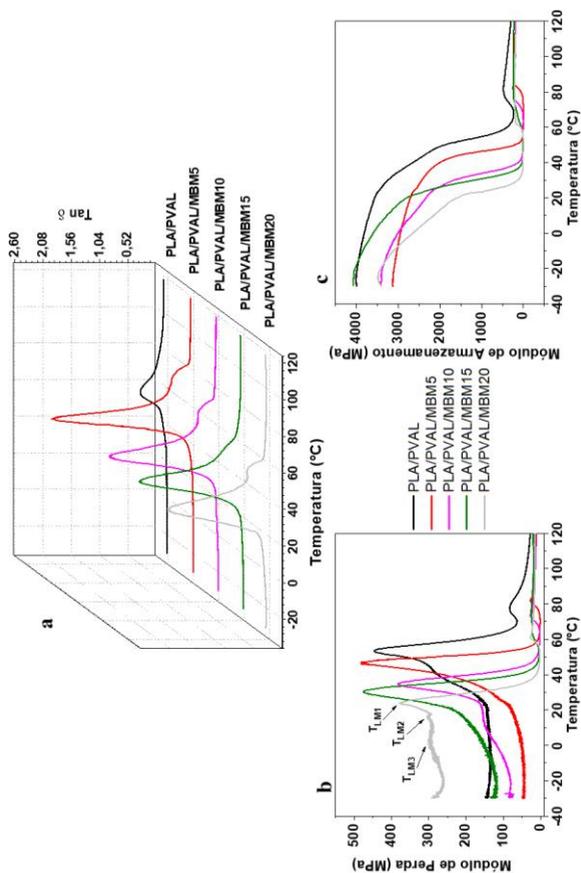


Fonte: Próprio autor.

Dados obtidos a partir das análises de DTMA possibilitaram uma avaliação acurada, especialmente, das transições térmicas de segunda ordem. As curvas de $\tan \delta$, módulo de perda e módulo de armazenamento são apresentadas na Figura 43.

A partir dos resultados apresentados, pode-se observar a intensidade relativamente baixa do pico de $\tan \delta$ (Figura 43a) para amostra PLA/PVAL, significativamente menor do que o valor obtido para amostra de PLA apresentada na Figura 30. Esta observação, pode ser explicada em face da maior cristalinidade da matriz polimérica na amostra PLA/PVAL ($X_c = 0,400$) em relação ao PLA puro ($X_c = 0,108$) ocasionada pelo comportamento do PVAL como agente de nucleação heterogêneo de acordo com a discussão dos dados de DSC e trabalhos anteriores do grupo. Conforme observado para os filmes PLA/MBM no capítulo II, o MBM também afeta o grau de cristalinidade do PLA através do aumento da mobilidade das macromoléculas do polímero que facilitam o arranjo cristalino na etapa de produção dos filmes.

Figura 43: Curvas de $\tan \delta$, módulo de perda e módulo de armazenamento obtidas por análise termo-dinâmico-mecânica para as amostras PLA/PVAL/MBM.



Fonte: Próprio autor.

Todavia, como se pode observar na Figura 43a, quando MBM e PVAL são utilizados conjuntamente (blendas PLA/PVAL/MBM), ao invés da ocorrência de efeito sinérgico entre o teor de MBM e a presença do PVAL na diminuição da capacidade máxima de amortecimento (pico $\tan \delta$), observou-se o aumento deste parâmetro em relação à amostra PLA/PVAL. A natureza deste comportamento deve estar associada à interação entre os componentes da blenda, mais especificamente associada à atuação do MBM na interface PLA/PVAL em blendas PLA/PVAL/MBM.

Tal hipótese está de acordo com os resultados de DSC que mostraram a supressão do efeito nucleante do PVAL através da adição de MBM, o que sugere o comprometimento de certa fração de MBM na interface PLA/PVAL que, por sua vez, reduz a quantidade de MBM que atua como plastificante, na fase PLA. Desta maneira, em blendas PLA/PVAL/MBM com alto teor de MBM o aumento da capacidade máxima de amortecimento em relação à blenda PLA/PVAL deve-se, principalmente, à diminuição da fração de MBM dispersa na fase PLA em face de sua atuação na interface dos polímeros. Por outro lado, em blendas PLA/PVAL/MBM com baixo teor de MBM, tal comportamento é principalmente dirigido pela supressão do efeito nucleante do PVAL pela presença do MBM.

Estas conclusões, obtidas a partir dos resultados das análises de DTMA (Figura 43) e DSC (Figura 42), sugerem que para uma avaliação acurada da interação entre as variáveis: i) teor de MBM; ii) presença de PVAL; iii) grau de cristalinidade; faz-se necessário um planejamento fatorial.

A influência do MBM como compatibilizante em blendas PLA/PVAL/MBM através de sua atuação na interface PLA/PVAL também pode ser constatada pelas curvas de módulo de perda (Figura 43b). É possível distinguir claramente a presença de duas transições indicadas pela temperatura dos máximos da curva de módulo de perda (T_{LM}) obtida para amostra PLA/PVAL, associadas às transições vítreas do PLA ($T_{LM} = 53,5 \text{ } ^\circ\text{C}$) e PVAL ($T_{LM} = 43,5 \text{ } ^\circ\text{C}$). A amostra PLA/PVAL/MBM10 apresentou comportamento análogo, com redução das duas temperaturas de transição observadas (PLA - $T_{LM} = 34,7 \text{ } ^\circ\text{C}$; PVAL - $T_{LM} = 15,0 \text{ } ^\circ\text{C}$), evidenciando comportamento plastificante do MBM já observado anteriormente.

Entretanto, na curva de módulo de perda para amostra PLA/PVAL/MBM15 nota-se que a distinção das transições não é claramente evidenciada, observou-se um alargamento do pico dando um aspecto caudal à curva para temperaturas mais baixas. Este comportamento pode estar associado a menor descontinuidade da interface PLA/PVAL promovida pelo aumento das interações em virtude da presença do MBM que se comporta como agente compatibilizante na interface entre os polímeros.

Em presença de teor mais elevado de MBM (amostra PLA/PVAL/MBM20) observaram-se três transições, associadas a temperaturas de transição vítrea ($T_{LM1} = 23,8 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T_{LM2} = 16,0 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T_{LM3} = 1,5 \text{ } ^\circ\text{C}$) conforme destacado na Figura 43b. O aparecimento de uma terceira transição pode estar associado a evolução da interface PLA/PVAL compatibilizada com MBM para uma interfase de propriedades físico-químicas características, distinta das fases contínua e dispersa.

Esta importante constatação corrobora à possibilidade levantada acerca de miscibilidade parcial entre o PLA e PVAL, subsidiando justificativa de trabalhos futuros que envolvam a determinação da temperatura de fusão de equilíbrio das blendas produzidas acompanhada de uma acurada análise morfológica, com uma investigação da composição das fases através da técnica de nano-espectroscopia de infravermelho pela qual, com a utilização de luz síncrotron, seria possível obter espectros de infravermelho de áreas sub-micrométricas com elevada resolução o que possibilitaria uma avaliação da composição das fases.

3.2.2 Propriedades Mecânicas

Ensaio de tensão x deformação

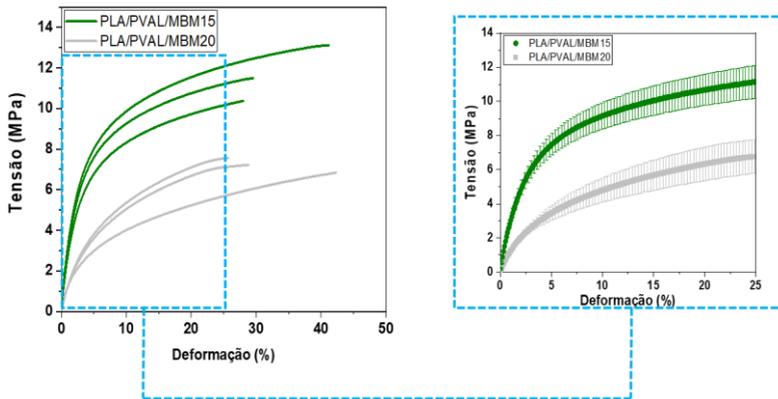
Os ensaios de tensão x deformação dos filmes das blendas PLA/PVAL/MBM foram realizados a fim de se obter informações acerca do comportamento mecânico das blendas poliméricas preparadas e compará-las aos sistemas PLA/MBM cujos dados experimentais são discutidos no Capítulo II. Dentro deste contexto, a partir das curvas apresentadas na Figura 44 foram calculados os valores de módulo secante e da área sob as curvas de tensão x deformação cujos valores são apresentados na Tabela 14. As blendas PLA/PVAL, PLA/PVAL/MBM5 e PLA/PVAL/MBM10 em virtude de sua fragilidade, romperam logo no início dos ensaios não adquirindo dados suficientes para obtenção da curva de tensão x deformação.

Uma vez que a proporção PLA/MBM nas blendas PLA/PVAL/MBM tenha sido mantida de maneira que permita

estabelecer um comparativo com os filmes de composição PLA/MBM, percebeu-se a partir das curvas para as amostras PLA/PVAL/MBM15 e PLA/PVAL/MBM20 que estas apresentaram maior rigidez em relação às amostras PLA/MBM15 e PLA/MBM20. Este comportamento também foi evidenciado pelos valores de módulo secante, maiores para as amostras das blendas, que decrescem com aumento do teor de plastificante, tal como observado para os filmes PLA/MBM.

É importante ressaltar que, apesar da maior rigidez das blendas em relação aos filmes plastificados, as amostras analisadas cujos gráficos são apresentados na Figura 44 apresentaram um percentual de alongação na ruptura consideravelmente alto, o que amplia as possibilidades de aplicação destes materiais poliméricos, especialmente no setor de embalagens biodegradáveis. Além disso, os resultados mostram que as blendas produzidas são mais resistentes ao escoamento viscoso o que é também uma observação de relevante valor tecnológico.

Figura 44: Curvas de tensão versus deformação obtidas em triplicata e curvas médias com barra de desvio para as amostras PLA/PVAL/MBM.



Fonte: Próprio autor.

Contudo, apesar de mais resilientes, as blendas PLA/PVAL/MBM15 e PLA/PVAL/MBM20 apresentam-se menos tenazes em relação aos respectivos filmes plastificados PLA/MBM15 e PLA/MBM20 conforme se pode observar pela comparação dos dados da área sob a curva para os sistemas (Tabela 7 e 14). Neste contexto, é importante ressaltar que ambos materiais produzidos apresentam comportamento mecânico específico cuja aplicação tecnológica de destino definirá sua adequabilidade.

Tabela 14: Módulo secante e Área sob a curva de tensão versus deformação para as blendas.

		Blendas	
		PLA/PVAL/MBM15	PLA/PVAL/MBM20
Módulo Secante (MPa)	Amostra 1	249,5	105,0
	Amostra 2	237,5	89,0
	Amostra 3	211,5	99,5
	$\bar{x} \pm s$	$232,8 \pm 19,4$	$97,8 \pm 8,1$
Área sob a curva (MPa)	Amostra 1	4,3	1,4
	Amostra 2	2,7	2,1
	Amostra 3	2,3	1,5
	$\bar{x} \pm s$	$3,1 \pm 1,1$	$1,7 \pm 0,4$

Os símbolos $\bar{x} \pm s$ indicam o valor da média \pm desvio padrão, calculados a partir da triplicata realizada.

Fonte: Próprio autor.

Ensaio de relaxação

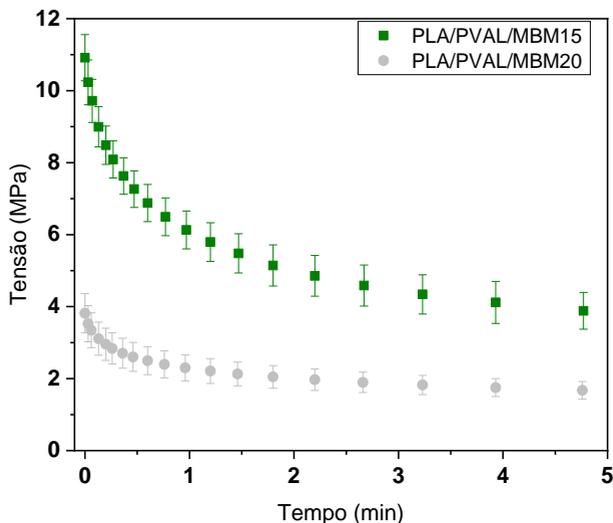
Tal como ocorrido para as análises de tensão x deformação, as amostras PLA/PVAL, PLA/PVAL/MBM5 e PLA/PVAL/MBM10 romperam devido à fragilidade, não sendo possível obter dados suficientes para se ajustar ao modelo de Maxwell. Neste caso, foram obtidas curvas de relaxação para as amostras PLA/PVAL/MBM15 e PLA/PVAL/MBM20. Sendo os dados ajustados à equação do modelo de Maxwell-Wiechert. Os parâmetros E_1 , E_2 , η_1 e η_2 e E_{eq} ajustados são apresentados na Tabela 15.

As curvas médias acompanhadas da barra de desvio (Figura 45) mostram que existe um desvio padrão baixo entre as replicatas, o que

demonstra a reprodutibilidade dos materiais produzidos, provavelmente devido à baixa heterogeneidade dos filmes obtidos.

Os valores dos parâmetros de Maxwell mostraram que comparando-se os resultados dos ensaios de relaxação das blendas poliméricas aqui apresentadas com os filmes PLA/MBM apresentados no Capítulo II, os valores de E_1 e E_2 são significativamente maiores para as amostras das blendas. Esta observação corrobora o que fora discutido a respeito do comprometimento do MBM na interface PLA/PVAL reduzindo sua disponibilidade para plastificar a matriz polimérica. Neste contexto, é importante salientar que os parâmetros E_1 , E_2 , η_1 e η_2 para a amostra PLA/PVAL/MBM15 apresentaram valores da ordem de grandeza das amostras PLA/MBM10. Este comportamento é esperado também pela presença do PVAL que atribui maior resistência ao escoamento viscoso conforme observado nas análises de tensão deformação.

Figura 45: Curvas médias com barra de desvio representando os resultados dos ensaios de relaxação de tensão à deformação de 1% e temperatura de 25 °C para as amostras PLA/PVAL/MBM.



Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado nas curvas médias com barra de desvio apresentadas na Figura 45, a tensão máxima (a 1% de deformação, $t = 0$ min) também é significativamente maior para as amostras de blendas PLA/PVAL/MBM. Além desta observação, nota-se que o parâmetro E_{eq} também é significativamente maior para as amostras das blendas em relação aos filmes PLA/MBM. Neste contexto, as análises de tensão deformação e relaxação auxiliaram na evidência do comportamento mecânico dos filmes, conduzindo ao entendimento de que nas blendas

poliméricas, o efeito combinado do MBM como plastificante/compatibilizante deu origem a materiais:

- elevada flexibilidade;
- propriedades viscosas semelhantes às de um filme de PLA plastificado com teor pouco inferior de MBM e;
- Módulo E_{eq} mais elevado, demonstrando o menor percentual de relaxação de tensão

Tabela 15: Parâmetros determinados a partir do modelo de Maxwell-Wiechert a partir dos resultados dos ensaios de relaxação de tensão à 25 °C.

BLENDA	Amostra	E₁ (MPa)	E₂ (MPa)	η₁ (MPa.s)	η₂ (MPa.s)	E_{eq} (MPa)
	Amostra 1	430,8	222,9	37690	1964,6	356,6
	Amostra 2	440,4	268,6	44736	2588,2	428,8
	Amostra 3	488,4	283,9	44601	3144,5	334,1
	$\bar{x} \pm s$	453,2 ± 30,8	258,5 ± 31,7	42342 ± 4030	2565,8 ± 590,2	373,2 ± 49,5
	Amostra 1	144,6	89,9	14645	784,7	170,6
	Amostra 2	134,4	92,9	11507	556,0	185,3
	Amostra 3	99,0	76,1	8411	575,8	140,0
	$\bar{x} \pm s$	126,0 ± 23,9	86,3 ± 8,9	11521 ± 3117	638,8 ± 126,7	165,3 ± 23,1

Os símbolos $\bar{x} \pm s$ indicam o valor da média ± desvio padrão, calculados a partir da triplicata realizada.

Fonte: Próprio autor.

De acordo com os resultados, a capacidade elástica das blendas poliméricas é mais pronunciada em relação aos filmes plastificados PLA/MBM. Destarte, os materiais produzidos apresentam relevante valor tecnológico e aparente viabilidade de aplicação em materiais para embalagens biodegradáveis. Dentre estas, destaca-se a adequabilidade deste material às embalagens utilizadas para plantio, comumente feitas de polietileno. Um estudo de relevante interesse e que, certamente será realizado em um futuro próximo, deve contemplar o estudo da biodegradabilidade destes materiais no solo a fim de avaliar a adequação do uso destes materiais produzidos como substitutos das embalagens convencionalmente utilizadas na agricultura, no intuito de desenvolver uma embalagem biodegradável que não precisa ser removida na hora do plantio, acelerando o processo produtivo e reduzindo a geração de resíduo.

4. CONCLUSÕES PARCIAIS

Além do efeito plastificante do monobutilmaleato, observou-se a atuação como compatibilizante entre os componentes PLA e PVAL, evidenciada pelos resultados das análises de DTMA que demonstraram o alargamento em cauda das curvas de módulo de perda demonstrando o aumento da continuidade da interface a partir das transições de segunda ordem observadas. Além disso, a amostra PLA/PVAL/MBM20 apresentou claramente uma transição de segunda ordem intermediária entre PLA e PVAL, sendo associada à interfase formada pelo efeito compatibilizante do MBM. Os filmes das blendas apresentaram-se mais rígidos em relação aos filmes de PLA/MBM apresentados no Capítulo II.

Apesar da presença do PVAL suprimir o efeito plastificante do MBM na matriz de PLA através do comprometimento de parte do MBM na interface entre estes polímeros, as blendas PLA/PVAL/MBM15 e PLA/PVAL/MBM20 apresentaram um aumento significativo da capacidade máxima de amortecimento em comparação à blenda PLA/PVAL (sem adição de MBM).

Contudo, os filmes bastante tenazes e flexíveis apresentaram também uma capacidade elástica maior em relação àqueles sem a presença de PVAL (PLA/MBM). Desta maneira, é importante ressaltar o relevante valor tecnológico do material produzido, face à possibilidade de aplicação no setor de embalagens biodegradáveis.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diversas estratégias de compatibilização de blendas poliméricas têm sido desenvolvidas e avaliadas quanto ao comportamento físico-químico do material produzido. Sobretudo, essas estratégias associam-se a processos físicos e/ou químicos capazes de aumentar as interações de interface entre os componentes e, deste modo, alterar propriedades mecânicas, térmicas e reológicas. Os métodos mais comuns empregados para compatibilização de blendas poliméricas consistem da modificação química da cadeia de um dos componentes ou da utilização de um agente compatibilizante.

Este trabalho apresentou e discutiu dados, relativos a blendas poliméricas PLA/PVAL. A fim de obter materiais flexíveis e ao mesmo tempo tenazes, duas estratégias de compatibilização dos componentes foram estudadas; a modificação química do PLA e utilização do monobutilmaleato como plastificante/compatibilizante. A modificação química do PLA, foi realizada de acordo com método comumente citado na literatura, ou seja, a reação em estado fundido entre PLA, MA e DCP. Todavia, a conclusão desta etapa do trabalho conduziu ao entendimento de que a complexidade de reações radicalares conduziu a um produto que deriva da reação entre macro radicais de PLA, não dando origem ao produto de enxerto. As blendas poliméricas obtidas com este PLA modificado apresentaram-se frágeis e quebradiças.

O MBM, avaliado inicialmente como aditivo em matriz de PLA, mostrou-se um eficiente plastificante, com filmes mais flexíveis e tenazes obtidos quando da utilização de MBM. Uma redução substancial da Tg

do polímero foi observada com o acréscimo de MBM, comportamento comum associado ao uso de plastificante. Uma comparação entre MBM e MA como plastificante, mostrou que a inserção do grupo butil aumenta significativamente a interação com o polímero de modo que não apenas diminui as interações polímero-polímero facilitando o escoamento das macromoléculas, como é capaz de reduzir o emaranhamento das cadeias.

Além do comportamento plastificante, blendas poliméricas PLA/PVAL na presença de MBM, mostraram que o MBM é capaz de atuar na interface entre os polímeros como agente compatibilizante. Observou-se que o MBM é capaz de suprimir o efeito do PVAL como agente de nucleação heterogêneo da matriz de PLA. Além disso, a capacidade máxima de amortecimento dos materiais compostos de PLA/PVAL/MBM não decai tanto quanto àqueles materiais compostos apenas de PLA/MBM. Por outro lado, os filmes de PLA/PVAL/MBM são mais rígidos, mais resistentes à tração e tenazes em relação aos filmes PLA/MBM, sendo os filmes das blendas PLA/PVAL/MBM15 e PLA/PVAL/MBM20 bastante flexíveis.

Neste contexto, salvo limitações bem estabelecidas na literatura, quer do uso de compatibilizantes ou da modificação química de um dos polímeros, os materiais PLA/MBM e PLA/PVAL/MBM apresentam potencial tecnológico para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMO, Carlo; BARONE, Vincenzo. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 110, n. 13, p.6158-6170, abr. 1999. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.478522>.

ÅKESSON, Dan; SKRIFVARS, Mikael; WALKENSTRÖM, Pernilla. Preparation of thermoset composites from natural fibres and acrylate modified soybean oil resins. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 114, n. 4, p.2502-2508, 15 nov. 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.30773>.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Standard Practice for Determination of 2 % Secant Modulus for Polyethylene Geomembranes ASTM- D5323,p. 92, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standart Test Method for Glass Transition Temperature (DMA Tg) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) ASTM-D7028**, 2015. p.13.

AMOR, A. et al. Combined compatibilization and plasticization effect of low molecular weight poly(lactic acid) in poly(lactic acid)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blends. **Express Polymer Letters**, [s.l.], v. 12, n. 2, p.114-125, 2018. Department of Polymer Engineering, Scientific Society of Mechanical Engineering. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.10>

ARRIETA, M. P. et al. Bionanocomposite films based on plasticized PLA–PHB/cellulose nanocrystal blends. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.],

v. 121, p.265-275, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.056>.

AVELLA, Maurizio et al. Poly(lactic acid)-based biocomposites reinforced with kenaf fibers. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 108, n. 6, p.3542-3551, 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.28004>.

AVOLIO, Roberto et al. Plasticization of poly(lactic acid) through blending with oligomers of lactic acid: Effect of the physical aging on properties. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 66, p.533-542, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.02.040>.

BAKER, W.; SCOTT, C.; HU, G.-h. **Reactive Polymer Blending**. Munique: Hanser, 2001.

BARRA, Guilherme M.o. et al. Maleic Anhydride Grafting on EPDM: Qualitative and Quantitative Determination. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 10, n. 1, p.31-34, jan. 1999. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-50531999000100006>

BATISTA, Natassia Lona et al. Correlation between degree of crystallinity, morphology and mechanical properties of PPS/carbon fiber laminates. **Materials Research**, [s.l.], v. 19, n. 1, p.195-201, 12 fev. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2015-0453>.

BRINSON, Hal F.; BRINSON, L. Catherine. **Polymer Engineering Science and Viscoelasticity**. [s.l.]: Springer, 2015.

BRINSON, Hal F.; BRINSON, L. Catherine. **Polymer Engineering Science and Viscoelasticity**. [s.l.]: Springer, p. 89-90, 2015.

CALLISTER, William D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. [s.l.]: John Wiley & Sons, 1997.

CARLSON, Denise et al. Free radical branching of polylactide by reactive extrusion. **Polymer Engineering & Science**, [s.l.], v. 38, n. 2, p.311-321, fev. 1998. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.10192>.

CARLSON, Denise et al. Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 72, n. 4, p.477-485, 25 abr. 1999. Wiley. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19990425\)72:43.0.co;2-q](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19990425)72:43.0.co;2-q).

CHEN, Cheng et al. Synthesis and characterization of maleated poly(3-hydroxybutyrate). **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 88, n. 3, p.659-668, 19 fev. 2003. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.11771>.

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

CHEN, Xiaolang; YU, Jie; GUO, Shaoyun. Structure and properties of polypropylene composites filled with magnesium hydroxide. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 102, n. 5, p.4943-4951, 2006. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.24938>.

CHEN, Yun et al. Review of Polyhydroxyalkanoates Materials and other Biopolymers for Medical Applications. **Mini-reviews In Organic Chemistry**, [s.l.], v. 15, n. 2, p.105-121, jun. 2018. <http://dx.doi.org/10.2174/1570193X146661707211503036>

CHIELLINI, Emo; CORTI, Andrea; SOLARO, Roberto. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based blown films under different environmental conditions. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 64, n. 2, p.305-312, maio 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910\(98\)00206-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910(98)00206-7)

CLARK, Timothy et al. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li-F. **Journal Of Computational Chemistry**, [s.l.], v. 4, n. 3, p.294-301, 1983. Wiley.

CLASEN, Samuel H.; MÜLLER, Carmen M. O.; PIRES, Alfredo T. N.. Development of Thermoplastic Starch/Poly(Lactic Acid) Blends With Glycerol Monostearate As Plasticizer And Compatibilizer for Use As Packaging Materials. **International Journal Of Engineering Research And Management**, [s.i.], v. 3, n. 12, p.44-51, dez. 2016.

CLASEN, Samuel H.; MÜLLER, Carmen M. O.; PIRES, Alfredo T. N.. Development of Thermoplastic Starch/Poly(Lactic Acid) Blends With Glycerol Monostearate As Plasticizer And Compatibilizer for Use As Packaging Materials. **International Journal Of Engineering Research And Management**, [s.i.], v. 3, n. 12, p.44-51, dez. 2016.

CLASEN, Samuel H.; MÜLLER, Carmen M. O.; PIRES, Alfredo T. N.. Maleic Anhydride as a Compatibilizer and Plasticizer in TPS/PLA Blends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 26, n. 8, p.1583-1590, 2015. Sociedade Brasileira de Quimica (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150126>

DETYOTHIN, Sukeewan et al. Reactive functionalization of poly(lactic acid), PLA: Effects of the reactive modifier, initiator and processing conditions on the final grafted maleic anhydride content and molecular weight of PLA. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 98, n. 12, p.2697-2708, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.10.001>.

DITCHFIELD, Robert. Self-consistent perturbation theory of diamagnetism. **Molecular Physics**, [s.l.], v. 27, n. 4, p.789-807, abr. 1974. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00268977400100711>.

ERMAN, Burak; FLORY, Paul J.. Theory of elasticity of polymer networks. II. The effect of geometric constraints on junctions. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 68, n. 12, p.5363-5369, 15 jun. 1978. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.435714>.

ERMAN, Burak; MONNERIE, Lucien. Theory of elasticity of amorphous networks: effect of constraints along chains. **Macromolecules**, [s.l.], v. 22, n. 8, p.3342-3348, ago. 1989. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ma00198a026>.

ERNZERHOF, Matthias; SCUSERIA, Gustavo E.. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 110, n. 11, p.5029-5036, 15 mar. 1999. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.478401>.

ERYTHROPEL, Hanno C. et al. Designing greener plasticizers: Effects of alkyl chain length and branching on the biodegradation of maleate based plasticizers. **Chemosphere**, [s.l.], v. 134, p.106-112, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.014>.

ESMAEILI, Mohsen et al. Poly(lactic acid)/coplasticized thermoplastic starch blend: Effect of plasticizer migration on rheological and mechanical properties. **Polymers For Advanced Technologies**, [s.l.], p.1-13, 18 dez. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pat.4517>.

FERRI, J. M. et al. Plasticizing effect of biobased epoxidized fatty acid esters on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid). **Journal**

of **Materials Science**, [s.l.], v. 51, n. 11, p.5356-5366, 23 fev. 2016. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-016-9838-2>

FERRI, J.m. et al. The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 147, p.60-68, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.082>.

FERRI, Jose M et al. The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly(lactic acid)-based formulations. **Polymer International**, [s.l.], v. 66, n. 6, p.882-891, 23 fev. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.5329>.

FLORY, P. J.. Theory of elasticity of polymer networks. The effect of local constraints on junctions. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 66, n. 12, p.5720-5729, 15 jun. 1977. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.433846>.

GARDELLA, Lorenza; CALABRESE, Michela; MONTICELLI, Orietta. PLA maleation: an easy and effective method to modify the properties of PLA/PCL immiscible blends. **Colloid And Polymer Science**, [s.l.], v. 292, n. 9, p.2391-2398, 12 jul. 2014. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-014-3328-3>.

GARLOTTA, Donald. A Literature Review of Poly (Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63–84, 2002.

GODWIN, A et al. **PVC Handbook**. Munich: Hansen, p. 173-197, 2005.

GÖTTERMANN, Svenja et al. Effect of chemical modification on the thermal and rheological properties of polylactide. **Polymer Engineering & Science**, [s.l.], p.1-10, fev. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.24505>

GRIMME, Stefan et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for

the 94 elements H-Pu. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 132, n. 15, p.154104-154110, 21 abr. 2010. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3382344>.

GRIMME, Stefan; EHRLICH, Stephan; GOERIGK, Lars. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal Of Computational Chemistry**, [s.l.], v. 32, n. 7, p.1456-1465, 1 mar. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.21759>.

GROSS, Idejan Padilha. **Estudo de variáveis que modificam a cinética de cristalização do PLA em blendas PLA/PVAL e PLA-g-MA/PVAL**. 2015. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

GUILBERT, S. et al. Biodegradable polymers in agricultural applications. **Biodegradable Polymers For Industrial Applications**, [s.l.], p.494-516, 2005. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1533/9781845690762.4.494>

HALIMA, Nihed Ben. Poly(vinyl alcohol): review of its promising applications and insights into biodegradation. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 6, n. 46, p.39823-39832, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra05742j>

HANSEN, C. M. **HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS**. Boca Raton: Crc Press, 2013

HASSOUNA, F. *et al.* New development on plasticized poly(lactide): Chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 48, n. 2, p. 404–415, 2012.

HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A.. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic

Molecules. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 56, n. 5, p.2257-2261, mar. 1972. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1677527>.

HEINEN, W. et al. Model compounds and ¹³C NMR increments for the characterization of maleic anhydride-grafted polyolefins. **Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, [s.i.], v. 37, n. 1, p.4369-4385, jan. 1999.

HERRERA, Natalia et al. Triethyl Citrate (TEC) as a Dispersing Aid in Poly(lactic Acid)/Chitin Nanocomposites Prepared via Liquid-Assisted Extrusion. **Polymers**, [s.l.], v. 9, n. 12, p.406-422, 31 ago. 2017. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym9090406>.

HOOGSTEN W. *et al.* Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers. **Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 634-642, 1990. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.038>.

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

HUNEAULT, Michel A.; LI, Hongbo. Preparation and properties of extruded thermoplastic starch/polymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 126, n. 1, p.96-108, 6 mar. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.36724>

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B.. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 49, n. 6, p.1215-1233, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.01.019>

KALE, Gaurav et al. Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview. **Macromolecular Bioscience**, [s.l.], v. 7, n. 3, p.255-277, 8 mar. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/mabi.200600168>

KOLAHCHI, Ahmad Rezaei; KONTOPOULOU, Marianna. Chain extended poly(3-hydroxybutyrate) with improved rheological properties and thermal stability, through reactive modification in the melt state. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 121, p.222-229, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.09.008>.

KRISHNAN, R. et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 72, n. 1, p.650-654, jan. 1980. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.438955>.

KULINSKI, Z.; PIORKOWSKA, E. Crystallization, structure and properties of plasticized poly(l-lactide). **Polymer**, [s.l.], v. 46, n. 23, p.10290-10300, nov. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.07.101>.

LAI, Wei-chi. Thermal Behavior and Crystal Structure of Poly(l-lactic acid) with 1,3: 2,4-Dibenzylidene-d-sorbitol. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 115, n. 38, p.11029-11037, 29 set. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp2037312>

LAI, Wei-chi; LIAU, Wen-bin; LIN, Tai-tso. The effect of end groups of PEG on the crystallization behaviors of binary crystalline polymer blends PEG/PLLA. **Polymer**, [s.l.], v. 45, n. 9, p.3073-3080, abr. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.003>.

LANG, Michael; MICHALKE, Wolfgang; KREITMEIER, Stefan. Analysis of trapped entanglements in polymer networks. **Journal Of Computational Physics**, [s.l.], v. 185, n. 2, p.549-561, mar. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9991\(03\)00003-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9991(03)00003-2).

LI, H-Z; CHEN, S-C; WANG, Y-Z. Thermoplastic PVA/PLA Blends with Improved Processability and Hydrophobicity. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 53 (44), p. 17355–17361, 2014

LIU, Hongzhi; ZHANG, Jinwen. Research progress in toughening modification of poly (lactic acid). **Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [s.l.], v. 49, n. 15, p.1051-1083, 31 maio 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.22283>.

LIU, Hongzhi; ZHANG, Jinwen. Research progress in toughening modification of poly(lactic acid). **Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [s.l.], v. 49, n. 15, p.1051-1083, 31 maio 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.22283>

LJUNGBERG, Nadia; ANDERSSON, Thorbjörn; WESSLÉN, Bengt. Film Extrusion and Film Weldability of Poly(lactic acid) Plasticized with Triacetine and Tributyl Citrate. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.i.], v. 88, n. 1, p.3239-3247, jan. 2003.

LJUNGBERG, Nadia; WESSLÉN, Bengt. Preparation and Properties of Plasticized Poly(lactic acid) Films. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 6, n. 3, p.1789-1796, maio 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/bm050098f>.

LLANES, Luana Cansian. **Caracterização das Propriedades Térmicas e Mecânicas de Filmes de Poli (Ácido Láctico) Plastificados com Dibutil Fumarato ou Dibutil Maleato**. 2016. 57 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

LODEWYK, Michael W.; SIEBERT, Matthew R.; TANTILLO, Dean J. Computational Prediction of 1H and 13C Chemical Shifts: A Useful Tool for Natural Product, Mechanistic, and Synthetic Organic Chemistry. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 112, n. 3, p.1839-1862, 17 nov. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr200106v>

LODEWYK, Michael W.; SIEBERT, Matthew R.; TANTILLO, Dean J.. Computational Prediction of ¹H and ¹³C Chemical Shifts: A Useful Tool for Natural Product, Mechanistic, and Synthetic Organic Chemistry. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 112, n. 3, p.1839-1862, 17 nov. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr200106v>.

LONDON, F.. Théorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques. **Journal de Physique Et Le Radium**, [s.l.], v. 8, n. 10, p.397-409, 1937. EDP Sciences. <http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:01937008010039700>.

LOTTI, Cybele; CORREA, Carlos A.; CANEVAROLO, Sebastião V. Mechanical and Morphological Characterization of Polypropylene Toughened with Olefinic Elastomer. **Materials Research**, [s.i.], v. 3, n. 2, p.37-44, 2000.

MA, Piming et al. Styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto poly(β -hydroxybutyrate). **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 100, p.93-100, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.005>.

MARTIN, O.; AVÉROUS, L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, [s.i.], v. 42, n. 1, p.6209-6219, jan. 2001.

MARTIN, O; AVÉROUS, L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, v. 42, n. 14, p.6209-6219, jun. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861\(01\)00086-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861(01)00086-6)

MARTINO, Veronica P.; RUSECKAITE, Roxana A.; JIMÉNEZ, A. Thermal and Mechanical Characterization of Plasticized Poly(L-Lactide- Co-D, L- Lactide) Films for Food Packaging. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.i.], v. 86, n. 1, p.707-712, jan. 2006.

MATVEEVA, Yu.i; GRINBERG, V. Ya.; TOLSTOGUZOV, V. B. The plasticizing effect of water on proteins, polysaccharides and their mixtures. Glassy state of biopolymers, food and seeds. **Food Hydrocolloids**, [s.i.], v. 14, n. 00, p.425-437, mar. 2000.

MCWEENY, R.. Perturbation Theory for the Fock-Dirac Density Matrix. **Physical Review**, [s.i.], v. 126, n. 3, p.1028-1034, 1 maio 1962. American Physical Society (APS).
<http://dx.doi.org/10.1103/physrev.126.1028>.

MEKONNEN, T. et al. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 13379–13398, 2013.

MOAD, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. **Progress In Polymer Science**, [s.i.], v. 24, n. 1, p.81-142, abr. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0079-6700\(98\)00017-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0079-6700(98)00017-3).

MONNERIE, Lucien; ERMAN, Burak. Theory of Elasticity of amorphous networks: Effects of Constraints Along Chains. **Macromolecules**, [s.i.], v. 25, n. 17, p.4456-4456, ago. 1992. American Chemical Society (ACS).
<http://dx.doi.org/10.1021/ma00043a036>.

MUELLERLEILE, Joan T. et al. Crystallization behaviour and morphological features of LARC-CPI. **Polymer**, [s.i.], v. 34, n. 4, p.789-806, fev. 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90365-h](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(93)90365-h).

MUENPRASAT, D.; SUTTIREUNGWONG, S.; TONGPIN, C.. Functionalization of poly(lactic acid) with maleic anhydride for biomedical application. **Jom The Journal Of The Minerals, Metals & Materials Society**, [s.i.], v. 20, n. 1, p.189-192, jan. 2010.

NEESE, Frank. The ORCA program system. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, [s.l.], v. 2, n. 1, p.73-78, 28 jun. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.81>.

NYAMBO, Calistor; MOHANTY, Amar K.; MISRA, Manjusri. Effect of Maleated Compatibilizer on Performance of PLA/Wheat Straw-Based Green Composites. **Macromolecular Materials And Engineering**, [s.l.], v. 296, n. 8, p.710-718, 7 mar. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/mame.201000403>

O.EBEWELE, Robert. **Polymer Science and Technology**. Nova Iorque: Crc Press, p. 495, 2000.

OTHMAN, Siti Hajar. Bio-nanocomposite Materials for Food Packaging Applications: Types of Biopolymer and Nano-sized Filler. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, [s.l.], v. 2, p.296-303, 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aaspro.2014.11.042>

PAN, Pengju et al. Blending Effects on Polymorphic Crystallization of Poly(l-lactide). **Macromolecules**, [s.l.], v. 42, n. 9, p.3374-3380, 12 maio 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ma8024943>

PARK, J. et al. The influence of chemical structure on the properties in the metacrylate-based dentin adhesives. **Dental Materials**. v.27, p. 1086-1093, 2011.

QIN, Lijun et al. Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl

acrylate). **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 166, n. 2, p.772-778, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.039>

RAHMAN, M.; BRAZEL, C. S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 12, p. 1223–1248, 2004.

RAQUEZ, Jean-marie; NARAYAN, Ramani; DUBOIS, Philippe. Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer-Based Compositions. **Macromolecular Materials And Engineering**, [s.l.], v. 293, n. 6, p.447-470, 16 jun. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200700395>.

RAY, S; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, [s.l.], v. 50, n. 8, p.962-1079, nov. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.05.002>

REINECKER, Marius et al. Two glass transitions of polyurea networks: effect of the segmental molecular weight. **Soft Matter**, [s.l.], v. 10, n. 31, p.5729-5738, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4sm00979g>

RESTREPO, Iván et al. The effect of molecular weight and hydrolysis degree of poly(vinyl alcohol)(PVA) on the thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/PVA blends. **Polímeros**, [s.l.], v. 28, n. 2, p.169-177, 21 maio 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.03117>

RONCA, G.; ALLEGRA, G.. An approach to rubber elasticity with internal constraints. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 63, n. 11, p.4990-4997, dez. 1975. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.431245>.

RUDNIK, E.; BRIASSOULIS, D.. Comparative Biodegradation in Soil Behaviour of two Biodegradable Polymers Based on Renewable Resources. **Journal Of Polymers And The Environment**, [s.l.], v. 19, n. 1, p.18-39, 28 set. 2010. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-010-0243-7>

SANGEETHA, V.h. et al. State of the art and future prospectives of poly(lactic acid) based blends and composites. **Polymer Composites**, [s.l.], v. 39, n. 1, p.81-101, 6 jan. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.23906>.

SARASUA, J. R. *et al.* Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends. **Polymer Engineering & Science**, [s.l.], v. 45, n. 5, p.745-753, 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.20331>

SHIRAI, Marianne Ayumi et al. Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 92, n. 1, p.19-22, jan. 2013. Elsevier BV.

SHIRAI, Marianne Ayumi et al. Thermoplastic starch/polyester films: Effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition. **Materials Science And Engineering: C**, [s.l.], v. 33, n. 7, p.4112-4117, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2013.05.054>.

SHIRAI, Marianne Ayumi et al. Adipate and Citrate Esters as Plasticizers for Poly(Lactic Acid)/Thermoplastic Starch Sheets. **Journal Of Polymers And The Environment**, [s.l.], v. 23, n. 1, p.54-61, 2 jul. 2014. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-014-0680-9>.

SHIRAI, Marianne Ayumi et al. Adipate and Citrate Esters as Plasticizers for Poly (Lactic Acid)/Thermoplastic Starch Sheets. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, n. 1, p. 54–61, 2015.

SHUAI, Xintao et al. Miscibility and phase structure of binary blends of poly(L-lactide) and poly(vinyl alcohol). **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 81, n. 3, p.762-772, 2001. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.1493>

SIN, L.T.; RAHMAT, A.R.; RAHMAN, A.W.A. Overview of Poly(lactic acid). In: **Handbook of biopolymers and biodegradable plastics**. Cap. 2, p.11-52, 2013.

STODDART, J. Fraser. Mechanically Interlocked Molecules (MIMs)-Molecular Shuttles, Switches, and Machines (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, [s.l.], v. 56, n. 37, p.11094-11125, 16 ago. 2017. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201703216>.

STUART, Amanda et al. Poly(vinyl chloride) plasticized with succinate esters: synthesis and characterization. **Polymer Bulletin**, [s.l.], v. 65, n. 6, p.589-598, 13 abr. 2010. Springer Nature.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00289-010-0271-4>.

TSUJI, Hideto; MURAMATSU, Hiroki. Blends of aliphatic polyesters. IV. Morphology, swelling behavior, and surface and bulk properties of blends from hydrophobic poly(L-lactide) and hydrophilic poly(vinyl alcohol). **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 81, n. 9, p.2151-2160, 2001. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1651>

VALIEV, M. et al. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. **Computer Physics Communications**, [s.l.], v. 181, n. 9, p.1477-1489, set. 2010. Elsevier BV.

VESTENA, Mauro et al. Nanocomposite of Poly(Lactic Acid)/Cellulose Nanocrystals: Effect of CNC Content on the Polymer Crystallization Kinetics. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], p.905-911,

2015. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).
<http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150343>

VIEIRA, M. G. A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254–263, 2011A

VIEIRA, Melissa Gurgel Adeodato et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 47, n. 3, p.254-263, mar. 2011. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011>.

VROMAN, Isabelle; TIGHZERT, Lan. Biodegradable Polymers. **Materials**, [s.l.], v. 2, n. 2, p.307-344, 1 abr. 2009. MDPI AG.
<http://dx.doi.org/10.3390/ma2020307>

WANG, H., SHENG, M., ZHAI, L., & LI, Y. Study on hydrophilicity and degradability of polyvinyl alcohol/polylactic acid blend film. **Journal of Biomedical Engineering**, v. 25, n. 1, p.139-142, 2008.

WANG, S. et al. Influence of urea and glycerol on functional properties of biodegradable PVA/xylan composite films. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 495–505, 2014.

WANG, Xiu-li; YANG, Ke-ke; WANG, Yu-zhong. Properties of Starch Blends with Biodegradable Polymers. **Journal Of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, [s.l.], v. 43, n. 3, p.385-409, 9 jan. 2003. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1081/mc-120023911>

WARD, I. M.; SWEENEY, J. **An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers**. [s.l.]: Wiley, p. 68, 2004.

WASANASUK, Kaewkan; TASHIRO, Kohji. Crystal structure and disorder in Poly(l-lactic acid) δ form (α' form) and the phase transition

mechanism to the ordered α form. **Polymer**, [s.l.], v. 52, n. 26, p.6097-6109, dez. 2011. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.10.046>

WRÓBLEWSKA-KREPSZTUL, Jolanta et al. Recent progress in biodegradable polymers and nanocomposite-based packaging materials for sustainable environment. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, [s.l.], v. 23, n. 4, p.383-395, 19 abr. 2018. Informa UK Limited.
<http://dx.doi.org/10.1080/1023666x.2018.1455382>

WU, Chin-san. Renewable resource-based composites of recycled natural fibers and maleated polylactide bioplastic: Characterization and biodegradability. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 94, n. 7, p.1076-1084, jul. 2009. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.002>.

WU, Chin-san. Renewable resource-based green composites of surface-treated spent coffee grounds and polylactide: Characterisation and biodegradability. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 121, p.51-59, nov. 2015. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.011>.

WU, Chin-san; LIAO, Hsin-tzu; CAI, Yu-xuan. Characterisation, biodegradability and application of palm fibre-reinforced polyhydroxyalkanoate composites. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 140, p.55-63, jun. 2017. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.04.016>.

WYPYCH, G. Handbook of Plasticizers, 1st Edition. **Toronto: Chemtech Publishing**, 747 p, 2004.

WYPYCH, G. Handbook of Plasticizers, 2nd Edition. **Toronto: Chemtech Publishing**, 747 p, 2012.

WYPYCH, George. Effect of Plasticizers on Properties of Plasticized Materials. In: WYPYCH, George. Handbook of Plasticizers. Toronto: Chemtech Publishing, 2004. p. 193-201.

YANG, Hao-ran et al. Morphology and Crystallization Behavior of Compatibilized Isotactic Polypropylene/Poly(butylene terephthalate) Blends under Shear Flow. **Polymer-plastics Technology And Engineering**, [s.l.], v. 51, n. 5, p.507-513, mar. 2012. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/03602559.2011.651248>.

YAWS, Carl L. **Handbook of Chemical Compounds Data for Process Safety**, 1997.

ZENER, Clarence. **Elasticity and anelasticity of metals**. Chicago: University Of Chicago Press, 1948.

ZHANG, Jian-feng; SUN, Xiuzhi. Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 5, n. 4, p.1446-1451, jul. 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/bm0400022>.