



Sérgio Ambrósio Sangarote

**Estudo da plastificação de  
poli(ácido láctico) via extrusão  
reativa utilizando álcoois  
ramificados e oligómeros de ácido  
láctico.**

Dissertação na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Professor Doutor Arménio Coimbra Serra e pela Doutora Ana Clotilde Fonseca apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro 2016



Sérgio Ambrósio Sangarote

# **Estudo da plastificação de poli(ácido láctico) via extrusão reativa utilizando álcoois ramificados e oligómeros de ácido láctico.**

Dissertação na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Professor Doutor Arménio Coimbra Serra e pela Doutora Ana Clotilde Fonseca apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar o meu agradecimento vai para os orientadores, Doutor Arménio Coimbra Serra e Doutora Ana Clotilde Fonseca pela atenção, ensinamento, supervisão e apoio dado para que este trabalho fosse materializado.

Agradeço também o grupo de pesquisa em polímeros do Departamento de Engenharia Química pelo apoio dado e companheirismo proporcionado durante o período de trabalho de laboratório.

Obrigado extensivo vai para os funcionários e responsáveis do DEQ pelo esforço que têm efetuado para que todo um conjunto de atividades no departamento aconteça da melhor forma.

Para terminar, agradeço à minha família pela paciência e apoio dado nos momentos bons e turbulentos durante a realização do trabalho do final do curso.

## ABSTRACT

The poly(lactic acid) (PLA) is a polymer characterized by being hard and brittle at room temperature. In this context, this work aimed to study the plasticization of PLA by means of reactive extrusion (REx) using three different plasticizers: a branched alcohol (BA), a BA based diester and lactic acid oligomers functionalized with double bonds (OLA-HEMA, 1000 and 5000 g/mol) in the presence of dicumyl peroxide (DCP). The BA is commercially available, whereas the diester and OLA-HEMA were successfully synthesized in this work. Plasticizers were then used in different concentrations (4, 10 to 20 % wt.) and two blending methods were used: (i) dissolution of the components of the mixture (PLA, DCP, plasticizer) in chloroform, followed by evaporation to obtain a film and (ii) physical mixture of the components without solvent. Then the mixtures were subjected to REx on a laboratory single-screw extruder in order to graft the plasticizers onto PLA chains. The plasticized blends were collected in the form of strands with 1.4 mm in diameter. For some characterization tests, namely, dynamic thermomechanical analysis (DMTA) and tensile tests, it was necessary to obtain test pieces (e.g., dog-bone-shape) and in such cases the extruded strand was subjected to additional processing (hot melt pressing).

From the preliminary studies performed on the extruded blends, it was found that the plasticization effect of the materials mixed physically and where lower molecular weight OLA-HEMA ( $\approx 1000$  g/mol) was used as plasticizer was not significant and because of that, the work developed during the study focused essentially on the REx of the mixtures obtained by dissolving the components in chloroform, followed by evaporation, and mixtures in which the BA, diester and OLA-HEMA (5000 g/mol) were used as plasticizers.

The results of thermogravimetric analysis (TGA) showed that the blends comprising 10 % (wt.) of the diester had better thermal stability (359 °C) than neat PLA (311 °C). However, it is noteworthy that none of the other plasticizers led to a significant decrease in thermal stability. The differential scanning calorimetry (DSC) showed a reduction of  $T_g$  by 12 °C and 13 °C for plasticized PLA (in the form of strands) with 4 and 20 % (wt) of diester and OLA-HEMA, respectively. The DMTA results revealed that the blends showed no phase separation related to the immiscibility of the PLA-plasticizer system, and it was found that all the plasticized materials had an elastic modulus ( $E'$ ) lower than that of neat PLA. This decrease is more evident for the

formulation with 10 % (wt.) of the diester ( $E'_{\text{PLA/Ester-10}}=1415$  MPa vs  $E'_{\text{neat PLA}}=2524$  MPa). Tensile tests showed increased elongation up to 6 and 52 times for samples on dog-bone-shaped samples (PLA/AR-10) and strands (PLA/OLA-10), respectively, compared to neat PLA. The plasticized PLA with OLA-HEMA showed good chemical stability against acetic acid and ethanol in the migration tests.

## RESUMO

O poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero caracterizado por ser rígido e quebradiço à temperatura ambiente. Neste contexto, o presente trabalho teve como principal objetivo o estudo da plastificação do PLA com recurso à extrusão reativa (REx), utilizando três plastificantes diferentes: álcool ramificado (AR), diéster derivado do AR e oligômeros de ácido láctico funcionalizados com ligações duplas (OLA-HEMA de 1000 e 5000 g/mol) na presença de peróxido de dicumilo (DCP). O AR está disponível comercialmente, ao passo que o diéster e o OLA-HEMA foram sintetizados com sucesso no decorrer do trabalho. Os plastificantes foram depois usados em diferentes concentrações (4, 10 e 20 % m/m), tendo sido utilizados dois métodos de mistura das formulações: (i) dissolução dos componentes da mistura (PLA, DCP, plastificante) em clorofórmio, seguido de evaporação para a obtenção de um filme e (ii) mistura física dos componentes sem uso de solvente. De seguida as misturas foram submetidas à REx numa extrusora laboratorial de fuso simples com objetivo de enxertar os plastificantes nas cadeias do PLA. O PLA plastificado foi recolhido na forma de fios com cerca de 1.4 mm de diâmetro. Para alguns testes de caracterização, nomeadamente, análise dinâmica termomecânica (DMTA) e ensaios de tração, foi necessário obter provetes pelo que o fio extrudido foi sujeito a um processamento adicional (prensagem a quente).

A partir da avaliação preliminar efetuada às misturas extrudidas, constatou-se que o efeito plastificante nos materiais misturados fisicamente e plastificados com OLA-HEMA de menor peso molecular ( $\approx 1000$  g/mol) não foi significativo, razão pela qual foram abandonados e o estudo passou a dar atenção aos materiais resultantes da REx a partir das misturas obtidas por dissolução dos componentes em clorofórmio, seguido de evaporação, e em cujas misturas foram usados como plastificantes o AR, diéster e OLA-HEMA de 5000 g/mol.

Da avaliação efetuada, os resultados de análise termogravimétrica (TGA) revelaram maior estabilidade térmica (359 °C) para os materiais plastificados com 10 % (m/m) de diéster em comparação com PLA puro (311 °C). No entanto, é de salientar que nenhum dos outros plastificantes levou a um decréscimo acentuado da estabilidade térmica. A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) revelou uma redução da  $T_g$  em 12 °C e 13 °C, para o PLA plastificado (na forma de fio) com 4 e 20 % (m/m) de diéster e OLA-HEMA, respetivamente. Os

resultados de DMTA revelaram que as misturas não apresentaram nenhuma separação de fase relacionada com imiscibilidade do sistema PLA-plastificante, tendo-se verificado que todos os materiais plastificados tinham um módulo elástico ( $E'$ ) inferior ao apresentado para o PLA puro. Esta diminuição é mais evidente para a formulação com 10 % (m/m) de diéster ( $E'_{\text{PLA/Ester-10}}=1415$  MPa vs  $E'_{\text{PLA puro}}=2524$  MPa). Os ensaios de tração revelaram aumento da alongação até 6 e 52 vezes para amostras em provetes (PLA/AR-10) e fios (PLA/OLA-10), respetivamente em relação ao PLA puro. O PLA plastificado com OLA-HEMA apresentou boa estabilidade química face ao ácido acético e etanol nos testes de migração.

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AcrylPEG	Acrilato do Éter Metílico do PEG
ADM	Archer Daniels Midland
AR	Álcool Ramificado
ATBC	Citrato de Tributíliceto
ATEC	Citrato de Trietilacetilo
BDH	British Drug Houses
CDCl <sub>3</sub>	Clorofórmio deuterado
DBM	Malonato de Dietilo <i>bis</i> (Hidroximetil)
DCP	Peróxido de Dicumilo
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DMSO	Dimetil Sulfóxido
DMTA	Análise Dinâmica Termomecânica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
D <sub>2</sub> O	Água deuterada
FCTUC	Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
FTIR	Fourier Transform Infrared
GEE	Gases de Efeito Estufa
GTA	Triacetato de Glicerina
HEMA	Metacrilato de 2-Hidroxietilo
HIPS	Poliestireno de alto impacto
HQ	Hidroquinona
ILs	Líquidos Iônicos
LA	Ácido Láctico
LLC	Limited Liability Company
L101	Lupersol 101
MA	Anidrido Maleico
MAPEG	Metacrilato do Éter Metílico do PEG
MIEQ	Mestrado Integrado em Engenharia Química
MHz	Mega Hertz
M <sub>n</sub>	Peso Molecular Numérico
M <sub>w</sub>	Peso Molecular Ponderal
PEBA	Polyether Block Amide
PEG	Poli(Etileno Glicol)
PET	Poli(Tereftalato de Etileno)
PLA	Poli(Ácido Láctico)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
REx	Extrusão Reativa
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TBC	Citrato de Tributíliceto
TEC	Citrato de Trietilo
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
T <sub>g</sub>	Temperatura de Transição Vítrea
T <sub>m</sub>	Temperatura de Fusão
VWR	Van Waters And Rogers

## INDICE

Conteúdos	Página
<b>I. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>II. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>3</b>
2.1. Breve historial sobre o Poli(ácido láctico) .....	3
2.2. Ácido láctico: o monómero do poli(ácido láctico) .....	4
2.3. Produção de Poli(ácido láctico) .....	5
2.4. Propriedades do poli(ácido láctico) .....	8
2.5. Plastificação: generalidades .....	10
2.5.1. Métodos de plastificação do PLA .....	13
<b>III. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>25</b>
3.1. Materiais .....	25
3.2. Síntese dos plastificantes .....	25
3.2.1. Preparação do diéster derivado do álcool ramificado .....	25
3.2.2. Preparação dos oligómeros de LA com ligações duplas terminais .....	26
3.3. Preparação de misturas de PLA com os diferentes plastificantes .....	27
3.3.1. Mistura dos componentes por dissolução .....	28
3.3.2. Mistura física dos materiais .....	28
3.4. Extrusão das misturas de PLA .....	29
3.5. Preparação de provetes .....	29
3.6. Avaliação da estrutura química dos plastificantes e das propriedades térmicas e mecânicas das misturas após extrusão .....	30
3.6.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de protão ( <sup>1</sup> H RMN) .....	30
3.6.2. Análise Termogravimétrica (TGA) .....	30
3.6.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	30
3.6.4. Análise dinâmica termomecânica (DMTA) .....	30
3.6.5. Ensaio de tração .....	31
3.6.6. Testes de migração .....	31
<b>IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>32</b>
4.1. Síntese dos plastificantes .....	32
4.2. Reações de enxertia na extrusão reativa .....	35
4.3. Análise Termogravimétrica (TGA) .....	38
4.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	41
4.5. Análise dinâmica termo-mecânica (DMTA) .....	47
4.6. Ensaio de tração .....	50
4.7. Testes de migração .....	55
<b>V. CONCLUSÃO E PERSPETIVAS</b> .....	<b>62</b>
<b>VI. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>64</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>XI</b>
Anexo 1: Formulações misturadas fisicamente e respetivos parâmetros de extrusão .....	XII
Anexo 2: Resultados de ensaios de tração dos materiais misturados fisicamente e do PLA plastificado com OLA-HEMA 1k .....	XIII

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estereoisómeros do ácido láctico .....	4
<b>Figura 2:</b> Rotas de produção do PLA .....	5
<b>Figura 3:</b> Reação de extensão de cadeia usando: (A) oligômeros de LA com grupos ácido e hidroxilo e (B) oligômeros de LA com grupos hidroxilo. ....	6
<b>Figura 4:</b> Três estruturas enantioméricas do PLA.....	8
<b>Figura 5:</b> Nitrato de celulose e cânfora, mostrando similaridade de estruturas entre polímero e plastificante .....	12
<b>Figura 6:</b> Plastificantes monoméricos (ésteres de citrato e adipato).....	14
<b>Figura 7:</b> Plastificantes oligoméricos .....	15
<b>Figura 8:</b> Plastificantes poliméricos .....	15
<b>Figura 9:</b> Possíveis misturas de plastificantes .....	15
<b>Figura 10:</b> Estrutura química dos líquidos iônicos (IL-1 e IL-2).....	18
<b>Figura 11:</b> Esquema de uma extrusora de termoplásticos.....	20
<b>Figura 12:</b> Mecanismo de reação de enxertia de TbC no MA-PLA via REX .....	21
<b>Figura 13:</b> Estruturas do (a) MAPEG e (b) AcrylPEG .....	23
<b>Figura 14:</b> Sistema reacional de síntese do diéster .....	26
<b>Figura 15:</b> Sistema reacional de síntese de OLA-HEMA .....	27
<b>Figura 16:</b> Reação de síntese do diéster.....	33
<b>Figura 17:</b> Reação de síntese de OLA-HEMA .....	33
<b>Figura 18:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do diéster .....	34
<b>Figura 19:</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H dos oligômeros de LA-HEMA.....	34
<b>Figura 20:</b> Possível mecanismo de enxertia do AR no MA-PLA .....	35
<b>Figura 21:</b> Possível mecanismo de enxertia de OLA-HEMA 5k na cadeia de PLA.....	36
<b>Figura 22:</b> Possível mecanismo de enxertia do diéster na cadeia do PLA .....	36
<b>Figura 23:</b> Espectro RMN <sup>1</sup> H do produto resultante da REX do PLA com o AR.....	37
<b>Figura 24:</b> Espectro RMN <sup>1</sup> H do produto da REX do PLA com OLA-HEMA 5k .....	38
<b>Figura 25:</b> Espectro RMN 1H do produto da REX do PLA com diéster.....	38
<b>Figura 26:</b> Curvas de perda de massa e correspondentes derivadas em função da temperatura, (a) e (b) para álcool ramificado; (c) e (d) para OLA-HEMA 5k; (e) e (f) para diéster respetivamente, em comparação com PLA puro. ....	39
<b>Figura 27:</b> Curvas de fluxo de calor do 1° ciclo de aquecimento de misturas com (a) AR, (b) OLA-HEMA 5k e (c) diéster, comparadas com PLA puro.....	42
<b>Figura 28:</b> Curvas de fluxo de calor dos ciclos de arrefecimento e 2° aquecimento de misturas (a) e (b) para AR, (c) e (d) para OLA-HEMA 5k, (e) e (f) para diéster, respetivamente, comparadas com PLA puro. ....	45
<b>Figura 29:</b> Curvas de módulo elástico e correspondentes tan δ em função da temperatura a 1 Hz, (a) e (b) para álcool ramificado; (c) e (d) para OLA-HEMA 5k; (e) e (f) para diéster respetivamente, comparadas com PLA puro. ...	48

**Figura 30:** Curvas exemplo de tensão vs alongamento de PLA puro e misturas com (a) AR, (b) OLA-HEMA e (c) diéster na forma de provetes. ....51

**Figura 31:** Curvas exemplo de tensão vs alongamento de PLA puro e misturas com (a) álcool ramificado, (b) OLA-HEMA e (c) diéster na forma de fios.....53

**Figura 32:** Espectros  $^1\text{H}$  RMN do material migrante do PLA puro extrudido, (a) e (b) em água, (c) e (d) em ácido acético, (e) e (f) em etanol durante 2 e 10 dias respetivamente. ....57

**Figura 33:** Espectros  $^1\text{H}$  RMN do material migrante do PLA plastificado com AR, (a) e (b) em água, (c) e (d) em ácido acético, (e) e (f) em etanol durante 2 e 10 dias respetivamente. ....58

**Figura 34:** Espectros RMN  $^1\text{H}$  do material migrante do PLA plastificado com OLA-HEMA, (a) e (b) em água, (c) e (d) em ácido acético, (e) e (f) em etanol durante 2 e 10 dias respetivamente.....59

**Figura 35:** Espectros RMN  $^1\text{H}$  do material migrante do PLA plastificado com diéster, (a) e (b) em água, (c) e (d) em ácido acético, (e) e (f) em etanol durante 2 e 10 dias respetivamente.....60

**Figura 36:** Curvas exemplo de tensão vs alongamento de PLA puro e misturas (física) com (a) álcool ramificado, (b) OLA-HEMA 1k e (c) diéster na forma de fios. ....XIII

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Diferentes catalisadores usados para produção de PLA.....	7
<b>Tabela 2:</b> Algumas propriedades dos diferentes estereoisômeros do PLA .....	9
<b>Tabela 3:</b> Comparação de propriedades típicas de PLA com as dos termoplásticos de base petroquímica mais usados.....	10
<b>Tabela 4:</b> Propriedades térmicas e mecânicas de PLA plastificado com ésteres de citrato .....	17
<b>Tabela 5:</b> Pesos moleculares de algumas misturas de plastificantes e seus efeitos no PLA .....	19
<b>Tabela 6:</b> Características mecânicas de PLA puro e PLA plastificado com TbC e ATbC medidas por DMTA e testes de tração.....	22
<b>Tabela 7:</b> Propriedades térmicas e mecânicas dos materiais estudados .....	23
<b>Tabela 8:</b> Quantidades dos reagentes utilizados na preparação dos oligômeros de LA .....	27
<b>Tabela 9:</b> Formulação das misturas de PLA por dissolução com clorofórmio .....	28
<b>Tabela 10:</b> Parâmetros de extrusão de PLA puro e misturas por dissolução .....	29
<b>Tabela 11:</b> Temperaturas de interesse retiradas da análise termogravimétrica: $T_{5\%}$ , temperatura à qual as amostras perdem 5 % da sua massa inicial; $T_{10\%}$ , temperatura à qual as amostras perdem 10 % da sua massa inicial; $T_p$ , temperatura de pico.....	40
<b>Tabela 12:</b> Dados de interesse retirados das curvas de fluxo de calor do 1º ciclo de aquecimento ( $T_g$ : temperatura de transição vítrea; $T_m$ : temperatura de fusão, $T_{cc}$ : temperatura de cristalização a frio), entalpias de cristalização ( $\Delta H_{cc}$ ) e fusão ( $\Delta H_m$ ) e percentagem de cristalinidade ( $\chi$ ). .....	43
<b>Tabela 13:</b> Dados de interesse retirados das curvas de fluxo de calor dos ciclos de arrefecimento e 2º aquecimento ( $T_c$ : temperatura de cristalização e $\Delta H_c$ : entalpia de cristalização no arrefecimento). .....	46
<b>Tabela 14:</b> Temperaturas de transição alfa ( $T_\alpha$ ) e módulo elástico ( $E'$ ) determinados por DMTA.....	49
<b>Tabela 15:</b> Valores de $\epsilon$ e E para as amostras em forma de provete .....	52
<b>Tabela 16:</b> Valores de $\epsilon$ e módulo de Young para as amostras em forma de fio .....	54
<b>Tabela 17:</b> Resumo dos resultados de perda de massa do PLA puro e plastificado .....	56
<b>Tabela 18:</b> Formulação de mistura sem uso de solvente .....	XII
<b>Tabela 19:</b> Parâmetros de extrusão de misturas sem uso solvente .....	XII
<b>Tabela 20:</b> Valores de $\epsilon$ e E para amostras (mistura física) em forma de fios.....	XIV

## I. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, produtos, processos e tecnologias são julgados em termos de sua sustentabilidade global. Aqueles que usam grandes quantidades de energia, esgotam os recursos naturais, poluem o meio ambiente, ou emitem gases de efeito estufa (GEE) são vistos como menos sustentáveis. Os polímeros de base petroquímica, como polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno) (PET) contribuem para compostos orgânicos voláteis e geração de CO<sub>2</sub> quando incinerados. Cálculos de avaliação de ciclo de vida indicam que PP, PS, PET e nylon tem uma taxa de emissão de GEE de cerca de 1850, 2740, 4140, e 7150 kg CO<sub>2</sub>/tonelada métrica, respectivamente<sup>1</sup>. No mundo de hoje, da química verde e a preocupação com o meio ambiente, o poli(ácido láctico) (PLA) tem atributos que o tornam atraente no mercado e candidato promissor para substituir os termoplásticos de origem fóssil exemplo PP, PS, PET, que atualmente se encontram no mercado em variadas aplicações comerciais<sup>2</sup>.

O PLA é um polímero de baixo impacto de GEE (cerca de 1600 kg CO<sub>2</sub>/tonelada métrica) porque o CO<sub>2</sub> gerado durante a biodegradação é equilibrado pela retirada de CO<sub>2</sub> da atmosfera durante o crescimento das matérias-primas vegetais, que lhe deram origem<sup>1</sup>. O material de partida para o polímero final, o ácido láctico (LA), é produzido por processos de fermentação usando recursos renováveis. Para além disso, o PLA é biodegradável sendo o seu produto da degradação o LA que é depois convertido metabolicamente em H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> por ação de microrganismos. No entanto, o PLA é caracterizado por ser rígido e quebradiço à temperatura ambiente, sendo suscetível à degradação térmica durante o processamento. Estas desvantagens limitam tanto as técnicas de processamento passíveis de serem usadas, como as aplicações finais do polímero<sup>1</sup>.

Para tentar colmatar algumas das desvantagens do PLA, estratégias têm sido propostas, nomeadamente a co-polimerização do LA com outros monómeros como o caso da caprolactona<sup>3,4</sup>; a mistura do PLA com outros polímeros (por exemplo o uso de polietileno glicol<sup>5</sup>) ou a sua plastificação com o uso de lactídeo<sup>6</sup> e ésteres de citrato<sup>7</sup>. A utilização da extrusora como reator, onde se misturam materiais que combinam as propriedades dos seus

componentes é presentemente uma das principais estratégias de desenvolvimento de materiais com especificações mais avançadas, uma vez que a extrusão permite: a síntese contínua de materiais quimicamente modificados, a execução de reações em ambiente fluido na ausência de solventes, e a indução de várias reações numa só etapa<sup>8</sup>.

Neste sentido, o presente trabalho tem como principal objetivo melhorar as propriedades termomecânicas do PLA através da plastificação com recurso à extrusão reativa (REx), utilizando como plastificantes álcoois ramificados e seus derivados e oligômeros de LA funcionalizados com ligações duplas. As propriedades do PLA após extrusão reativa são analisadas por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), análise dinâmica termomecânica (DMTA), e ensaios de tração, por forma a avaliar o efeito plastificante. Espera-se que este estudo sirva de impulso e referência adicional no campo da plastificação de PLA em particular e no desenvolvimento de produtos ambientalmente sustentáveis em geral.

## II. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Breve historial sobre o Poli(ácido láctico)

O PLA não é novo no mundo dos polímeros. *Carothers*<sup>9</sup> em 1932 investigou a produção do PLA a partir do dímero cíclico do ácido láctico. Mesmo antes disso, dímeros e oligômeros de baixo peso molecular foram detetados quando uma solução aquosa de ácido láctico foi aquecida, tendo-se libertado água<sup>10</sup>.

Em 1954, a DuPont patenteou a produção de um PLA de alto peso molecular e desde aí, empresas norte-americanas e de outras partes do mundo (p.e., Solanyl da Holanda, Galactic da Bélgica, Mitsui Toatsu do Japão) começaram a comercializar este polímero<sup>11</sup>. Desde que os primeiros produtos comerciais de polímeros à base de LA foram introduzidos no mercado, várias tentativas foram feitas para produzir produtos baseados em LA<sup>12</sup>. O uso principal foi inicialmente em aplicações médicas, e este campo ainda continua a ser importante para muitas empresas ativas (p.e., Corbion em Amsterdam e Boehringer Ingelheim na Alemanha)<sup>13</sup>. Ao longo das duas últimas décadas, tem havido também um aumento na produção industrial em grande escala para artigos de utilidade, por exemplo, nas indústrias de embalagem e de papel<sup>14,15</sup>.

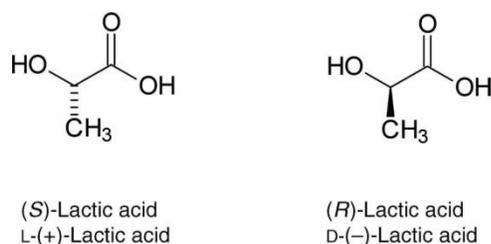
Desde 2005, o negócio de produção do PLA tem crescido significativamente. Este crescimento é impulsionado por três fatores principais: (i) o elevado preço do petróleo que se reflete no preço dos polímeros tradicionais e nos custos de energia; (ii) a legislação favorável e o apoio dos governos fazem o uso de materiais de base biológica uma opção atraente em relação aos polímeros tradicionais; e (iii) uma maior consciência entre os detentores das marcas e distribuidores faz dos produtos compostáveis e renováveis alternativas reais com valor acrescentado em termos de sustentabilidade<sup>16</sup>.

Em 2013, a capacidade mundial de PLA oscilou em torno de 320000 toneladas, das quais 90 % vieram dos seis principais fabricantes: NatureWorks LLC, ADM (USA), Cargill Dow Polymers LLC, Cargill teaming up with Japan-based Teijin, DuPont and Plantic alliance, Galactic (Bélgica). A NatureWorks LLC apresentou a maior capacidade anual de produção (150000 toneladas), com uma quota de mercado de 45.2 %. Atualmente, os principais fabricantes de PLA estão

concentrados nos Estados Unidos da América, Holanda, Alemanha e em outros países desenvolvidos<sup>17</sup>.

## 2.2. Ácido láctico: o monómero do poli(ácido láctico)

O ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropiónico) é o ácido 2-hidrocarboxílico mais simples com um átomo de carbono quiral e existe na forma de estereoisômeros “L” e “D” (Figura 1)<sup>18</sup> na qual “L” é a forma natural e a mais comum, e a forma “D” pode também ser produzida por microrganismos ou através da racemização, podendo ser incorporada no L-PLA (PLLA) para otimizar a cinética de cristalização para processos de fabricação específicos e aplicações específicas<sup>1</sup>.



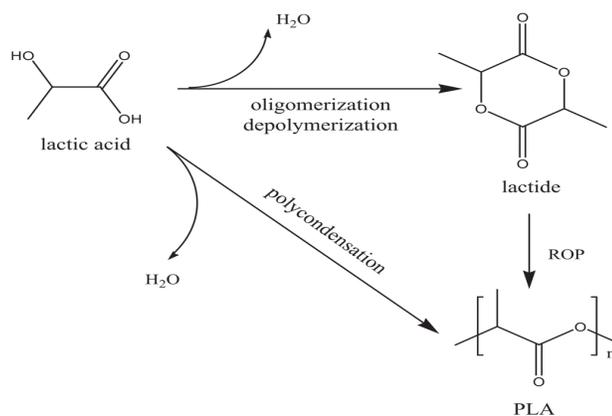
**Figura 1:** Estereoisômeros do ácido láctico<sup>18</sup>

O LA pode ser fabricado quer por fermentação de hidratos de carbono (glucose, maltose e dextrose do amido da batata; sacarose da cana ou beterraba; e lactose do soro de leite) ou por síntese química, que é baseada principalmente na hidrólise de lactonitrilo por ácidos fortes, que dá origem à mistura racémica de D-LA e L-LA<sup>19,20</sup>. O isómero L(+) é produzido em humanos e outros mamíferos, podendo também ser produzido por sistemas bacterianos. O estereoisómero D(-) é produzido somente em sistemas bacterianos. A maior parte do LA produzido comercialmente é obtida por fermentação bacteriana de hidratos de carbono, usando organismos homoláticos tais como várias estirpes otimizadas ou modificadas do género *Lactobacillus*, que formam exclusivamente ácido láctico<sup>21</sup>. Os organismos que predominantemente produzem o isómero L(+) são *Lactobacilli amylophilus*, *L. bavaricus*, *L. casei*, *L. maltaromicus* e *L. salivarius*. Estirpes tais como *L. delbrueckii*, *L. jensenii*, ou *L. acidophilus* produzem isómero D(-) ou misturas de ambos<sup>21</sup>. Estas bactérias são classificadas

como homofermentativas, produzem LA através de via *Embden-Meyerhof*, e permitem obter 1.8 moles de LA por mol de hexose (> 90 % de rendimento de LA a partir de glucose). Estas estirpes produzem altas conversões de carbono a partir de cargas de alimentação em condições de fermentação convencionais, tais como pH relativamente abaixo de 7, temperaturas de cerca de 40 °C, e baixas concentrações de oxigénio<sup>22</sup>.

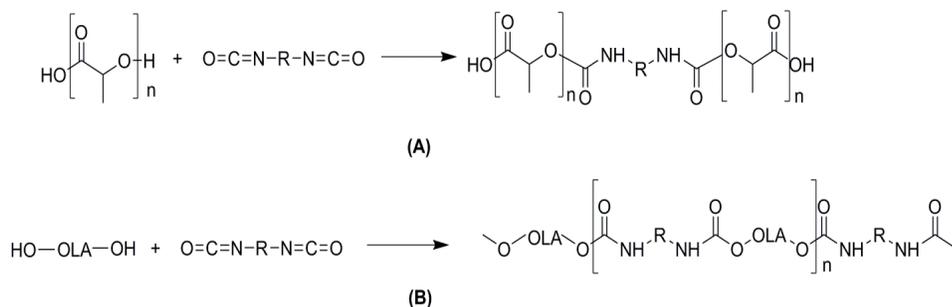
### 2.3. Produção de Poli(ácido láctico)

O PLA pode ser obtido por duas vias de síntese distintas: (i) policondensação direta do LA ou (ii) polimerização por abertura de anel (ROP) do lactídeo, o monómero cíclico do LA (Figura 2).



**Figura 2:** Rotas de produção do PLA<sup>23</sup>

A primeira via de síntese, que tradicionalmente usa ácidos fortes e compostos organometálicos como catalisadores<sup>18</sup>, dá origem a oligómeros de ácido láctico ( $1000 < M_n < 5000$ ), que por si não têm qualquer tipo de aplicabilidade prática. Tipicamente, estes oligómeros são sujeitos a reações de extensão de cadeia<sup>24</sup> ou modificados com grupos terminais reativos<sup>25</sup> para que possam ter uma aplicação prática. Os diisocianatos são, sem dúvida, os materiais mais utilizados na extensão de cadeia de oligómeros de LA<sup>18</sup>. O oligómero de LA pode ter a funcionalidade ácido e álcool e, neste caso, obtém-se um poli(éster uretano) com uma unidade central de extensor de cadeia, flanqueada por duas unidades oligoméricas (Figura 3A)<sup>18</sup>. Outra abordagem, mais comum, consiste em preparar oligómeros de LA com grupos hidroxilo terminais, que são feitos reagir com o diisocianato (Figura 3B)<sup>26</sup>.



**Figura 3:** Reação de extensão de cadeia usando: (A) oligómeros de LA com grupos ácido e hidroxilo e (B) oligómeros de LA com grupos hidroxilo.

Os oligómeros de LA terminados com grupos hidroxilo podem ser sintetizados pela condensação de LA na presença de uma pequena quantidade de compostos hidroxilo multifuncionais, tais como 2-buteno-1,4-diol, glicerol, ou 1,4-butanodiol. Podem também ser obtidos pela modificação do grupo ácido carboxílico de um oligómero de LA com um epóxido monofuncional, como por reação de pós-condensação de éter butilglicidílico<sup>27</sup>. O facto de na policondensação direta se obterem produtos de peso molecular muito baixo está relacionado com a dificuldade de remover a água do meio reacional devido ao aumento da viscosidade do produto, no decorrer da reação. Para contornar esta situação, é prática comum a aplicação de um sistema de vácuo para remoção da água. Outra alternativa é polimerizar o LA em presença de um solvente de elevado ponto de ebulição (p.e., xileno ou tolueno), capaz de formar um azeótropo com a água. Desta forma, ultrapassa-se o problema da viscosidade do meio reacional e a água gerada no decorrer da reação é removida de forma eficiente<sup>28,29</sup>. A polimerização por condensação azeotrópica é um método para se obter polímero de elevado peso molecular, sem o uso de extensores de cadeia.

No entanto, atualmente, o método empregue para produção do PLA é a ROP do *L*-lactídeo que permite obter PLA de alto peso molecular, essencialmente porque neste método de síntese não se forma qualquer tipo de sub-produto de reação. A polimerização do lactídeo pode ocorrer no estado fundido, na massa, em solução, ou em suspensão. A primeira fase da polimerização no estado fundido ocorre a uma temperatura abaixo do ponto de fusão ou amolecimento dos polímeros resultantes da reação. À medida que a reação decorre, há um aumento da viscosidade do meio reacional e quando esta atinge um valor tal que impossibilita uma

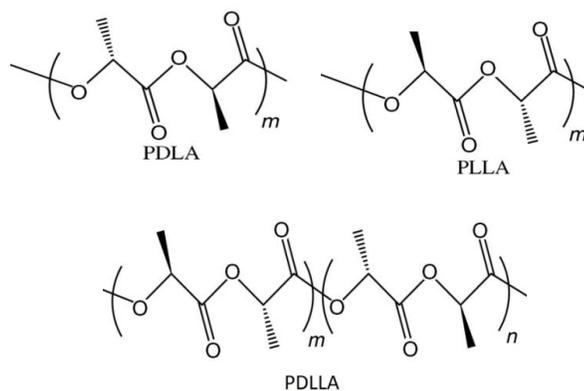
adequada agitação, a temperatura é aumentada para um valor acima da temperatura de fusão do polímero. Tipicamente, neste tipo de polimerização usam-se temperaturas entre os 140-230 °C e muitas vezes ocorrem reações secundárias que comprometem o desempenho do produto final. A polimerização na massa ocorre a temperaturas abaixo do ponto de fusão do polímero e permite obter polímeros com pesos moleculares mais elevados do que os observados na polimerização no estado fundido. Este facto deve-se às mais baixas temperaturas que são utilizadas, evitando assim que ocorram reações secundárias. Ambos os tipos de polimerização atrás descritos apresentam problemas de transferência de calor resultantes da elevada viscosidade do meio reacional. A polimerização em solução faz uso de um solvente e, neste caso, são evitados os problemas de transferência de calor resultantes da viscosidade. É um método mais reprodutível quando comparado com os anteriores. A maior desvantagem está no facto de ser necessário remover o solvente no final da polimerização<sup>30</sup>. A ROP é frequentemente catalisada pelo octanoato de estanho. No entanto, existem muitos outros catalisadores que têm vindo a ser usados, tal como apresentado na tabela 1<sup>11</sup>.

**Tabela 1:** Diferentes catalisadores usados para produção de PLA<sup>11</sup>

Polímero	Catalisador	Solvente	Peso molecular
D,L PLA/L-PLA	Isopropóxido de alumínio	Tolueno	$M_n$ , 90,000
D-L PLA	Octanoato de estanho	Alcoóis	$M_w < 350,000$
L-PLA	Octanoato de estanho	Alcoóis	$M_n$ , 250,000
L-PLA	Octanoato de Sn e compostos de Ti e Zr	Tolueno	$M_n = 40,000-100,000$
D-PLA	Trifluormetano sulfonato de estanho, Trifluormetano sulfonato de escândio (III)	Etanol	–
L-PLA	Alcóxidos de Mg, Zn, Al e Ti	Diclorometano	–
L-PLA	Itrium Tris (2,6-di-tert butilo de fenolato) (em tolueno)	2-propanol, butanol, etanol	$M_n < 25,000$
D-L PLA	Lactato de Zn	Sem solvente	$M_n = 212,000$
D-L PLA	Butilmagnésio, reagente de Grignard	Éteres	$M_n < 300,000$
L-PLA	Naftalenídeo de potássio	THF, tolueno	$M_n < 16,000$
L-PLA	Complexos de ferro com ácidos (acético, butírico, isobutírico, dicloroacético)	Sem solvente	$M_w = 150,000$

## 2.4. Propriedades do poli(ácido láctico)

O PLA é um polímero que contém átomos de carbono assimétricos com uma conformação helicoidal<sup>31</sup>, podendo existir em três formas enantioméricas: poli(*L*-lactídeo) (PLLA), poli(*D*-lactídeo) (PDLA) ou poli(*D,L*-lactídeo) (PDLLA) como ilustra a figura 4.



**Figura 4:** Três estruturas enantioméricas do PLA<sup>18</sup>

O PLA pode ser produzido com diferentes composições enantioméricas, dependendo da percentagem de unidades *L*- ou *D*- (pureza ótica) na sua estrutura. Assim sendo, o PLA pode variar significativamente as suas propriedades dependendo da sua composição enantiomérica; PLA com percentagens em isómero *D*- de 50 % tende a ser amorfo, enquanto que PLA com percentagens em isómero *L*- superiores a 99 % tende a ser cristalino<sup>15</sup>. A temperatura de fusão ( $T_m$ ), a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), e a cristalinidade do PLA diminuem com o decréscimo de quantidades de isómero *L*-<sup>32</sup>. A  $T_g$  pode variar entre 50 a 80 °C, e  $T_m$  pode ir dos 130 °C até aos 230 °C. Outras propriedades como a percentagem de alongação à rutura ou o máximo de força suportada antes da rutura são também significativamente afetadas pela percentagem de cada enantiómero na cadeia de PLA<sup>1</sup>.

Quanto à solubilidade, o PLA amorfo é solúvel na maior parte dos solventes orgânicos, tais como tetrahydrofurano (THF), solventes clorados, benzeno, acetonitrilo, clorofórmio, e dioxano, ao passo que o PLA semi-cristalino é solúvel em solventes clorados e benzeno a temperaturas elevadas<sup>21</sup>.

PLA tem um tempo de degradação da ordem de 6 meses a 2 anos, muito inferior aos 500-1000 anos para os plásticos tradicionais, tais como poliestireno e polietileno<sup>33</sup>. O PLA amorfo mostra

uma taxa de degradação mais rápida do que o PLA semi-cristalino<sup>34</sup>. A tabela 2 sumariza as principais propriedades dos diferentes estereoisômeros de PLA.

**Tabela 2:** Algumas propriedades dos diferentes estereoisômeros do PLA<sup>1,35</sup>

Estereo- isômeros	M <sub>w</sub> (g/mol)	Cristalinidade (%)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	Resistência à			Elongação na rutura (%)
					Tração (MPa)	Flexão (MPa)	Impacto* (kJ/m <sup>2</sup> )	
PLLA	23000	9	55-65	130-230	59	64	1.9	1.5
	58000	9			58	100	2.5	5
	67000	3			59	106	2.6	7
PDLA	-----	semi- cristalino	55-65	130-230	----	----	----	----
PDLA	47500	Amorfo	variável	n.a	40	84	1.8	7.5
	75000				44	86	1.7	4.8
	114000				44	88	1.8	5.4

\*= Impacto Izod com entalhe; n.a=não aplicável

O PLA é um polímero único, que em alguns aspetos se comporta como o PET, nomeadamente no que respeita à hidrofobicidade<sup>15</sup>. O PLA tem resistência à tração, módulo e alongação na rutura comparável ao PS (Tabela 3), um termoplástico amplamente utilizado em muitos produtos industriais e domésticos<sup>36</sup>. Em última análise, pode ser o polímero com a mais ampla gama de aplicações, devido à sua capacidade de ser cristalizado termicamente e por tensão, modificado por impacto, co-polimerizado e processado na maioria dos equipamentos de processamento de polímeros. O PLA pode ser processado na forma de filmes, fibras, ou moldado por injeção para fabricar pré-formas de garrafas moldáveis a sopro, tal como o PET. O PLA também tem excelentes características organolépticas e é excelente para contacto com alimentos e aplicações relacionadas com embalagem<sup>1</sup>.

O PLA é considerado como um dos mais promissores polímeros biodegradáveis com potencial de substituir os polímeros derivados do petróleo tradicionais em muitas aplicações de artigos de utilidade e de engenharia. Para além da sua elevada rigidez em comparação com muitos materiais termoplásticos comuns, tais como PET, PS, HIPS e PP, como mostrado na tabela 3, PLA sofre de uma fragilidade inerente, o que pode limitar suas aplicações, especialmente onde é

necessária resistência mecânica, como a deformação plástica a taxas elevadas de impacto ou alongamento<sup>37</sup>.

**Tabla 3:** Comparação de propriedades típicas de PLA com as dos termoplásticos de base petroquímica mais usados<sup>36</sup>

Proprieties	PLA	PET	PS	HIPS	PP
$T_g$ (°C)	55-56	75	105	-	10
Tensile strength at break (MPa)	53	54	45	23	31
Tensile modulus (GPa)	3.4	2.8	2.9	2.1	0.9
Elongation at break (%)	6	130	7	45	120
Notched Izod impact strength (J/m)	13	59	27	123	27( <i>i</i> -PP)
Gardner impact (J)	0.06	0.32	0.51	11.30	0.79
Cost (\$/lb) <sup>a</sup>	1-1.5	0.70-0.72	0.99-1.01	1.01-1.03	1.15-1.17

HIPS=high impact polystyrene; *i*=isotactic, *a*=cost cited from "Plastic News", March 31, 2011 except PLA resin

Portanto, para efetiva utilização há necessidade de melhorar o desempenho mecânico do PLA. Para isso, muitos trabalhos tem sugerido o uso de várias técnicas tais como: a modificação química (enxerto, reticulação, funcionalização e degradação controlada) e mistura do PLA com outros polímeros (p.e., PEBA e PEG). Nos últimos anos, no entanto, tem sido dada especial atenção aos métodos de plastificação do PLA, nomeadamente por meios de extrusão reativa<sup>38</sup>.

## 2.5. Plastificação: generalidades

Plastificação, em geral, refere-se a uma alteração nas propriedades térmicas e mecânicas de um determinado polímero que envolve: a redução da rigidez à temperatura ambiente; abaixamento da  $T_g$ ; aumento do alongamento à rutura à temperatura ambiente; aumento da resistência ao impacto para menores temperaturas de serviço<sup>39</sup>. A plastificação de polímeros ocorre por adição dos chamados plastificantes. Estes compostos são definidos como sendo materiais de volatilidade baixa ou negligenciável que, quando incorporados num polímero, são capazes de diminuir o intervalo de temperatura de amolecimento do material, ao mesmo tempo que facilitam o seu processamento e aumentam a sua flexibilidade e ductilidade<sup>37</sup>. Os plastificantes podem ser divididos em internos e externos.

Os plastificantes internos são parte integrante do polímero, isto é, a molécula responsável pela

plastificação é ligada covalentemente à estrutura polimérica, por meio de reações de copolimerização. A introdução destas moléculas impede que as cadeias poliméricas empacotem de forma eficiente, tornando-se assim mais desordenadas, com consequente aumento do volume livre entre cadeias. Os sistemas poliméricos plastificados internamente consistem essencialmente em co-polímeros aleatórios simples, muito embora a plastificação interna possa também incluir a introdução de cadeias laterais (quer substituintes ou ramos enxertados). Este efeito é bem conhecido para os poliacrilatos e polimetacrilatos<sup>40</sup>, e é causado pela diminuição das forças de interação entre as cadeias poliméricas, devido ao volume dos grupos substituintes<sup>41</sup>.

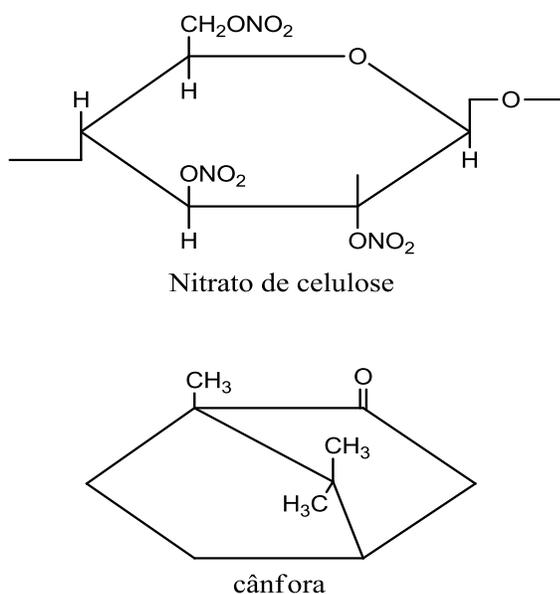
Os plastificantes externos são compostos de baixa pressão de vapor que, sem reação química, interagem com o polímero, principalmente a temperatura elevada, por meio da sua capacidade como solvente, ou poder de inchaço<sup>39</sup>. Este tipo de plastificantes é dos mais utilizados, pois fornecem mais combinações satisfatórias de propriedades e permitem ao fabricante mais flexibilidade na formulação do que no caso da plastificação interna. Os plastificantes externos podem ainda ser divididos em plastificantes solventes e plastificantes não-solventes.

Com um polímero amorfo, qualquer plastificante comporta-se de maneira semelhante a um solvente, isto é, sob condições adequadas, eventualmente, o polímero dissolve-se no plastificante. Com um polímero cristalino ou semi-cristalino, existem alguns compostos que penetram tanto nas regiões amorfas (desordenadas), como cristalinas (ordenadas). Estes são os verdadeiros plastificantes, às vezes chamados de plastificantes primários. Se, por outro lado, apenas as regiões amorfas são penetradas, o composto pode ser considerado como um plastificante não-solvente, também conhecido como plastificante secundário. Os plastificantes secundários são por vezes utilizados como diluentes para os plastificantes primários<sup>39</sup>.

Para poder exercer com eficiência o seu propósito, um bom plastificante tem de obedecer a uma série de requisitos, para além da baixa volatilidade, estabilidade térmica, estabilidade à luz, pouco ou nenhum odor. Um deles requer que todas as forças intermoleculares (plastificante-plastificante, polímero-polímero e plastificante-polímero) sejam da mesma ordem de grandeza. Para além destes, há outros três critérios importantes<sup>39</sup>. São eles:

**Capacidade solvente:** o plastificante deve, na maioria dos casos, ter um elevado grau de solubilidade para com o polímero. Com polímeros cristalinos, há um tipo de solvente plastificante que vai ser capaz de penetrar em ambas regiões ordenadas e desordenadas, ao passo que um plastificante não-solvente apenas vai penetrar nas regiões amorfas. No entanto, deve ter-se em consideração que quando um composto de baixo peso molecular penetra nas regiões cristalinas, determinadas propriedades que dependem da cristalinidade (p.e., resistência à tração, módulo de elasticidade) irão deteriorar-se. Em polímeros onde essas propriedades são de primordial importância, pode, portanto, ser mais vantajoso usar apenas um plastificante secundário<sup>39</sup>.

**Compatibilidade:** o plastificante deve ser compatível com o sistema polimérico tanto à temperatura de processamento, como na gama de temperaturas de utilização. É também desejável que a exposição subsequente do artigo plastificado a substâncias ou condições comuns, tais como água, óleo, oxigénio, ou a luz solar, não deve perturbar o equilíbrio de compatibilidade. Para além da polaridade, outros fatores que afetam o grau de compatibilidade são o tamanho (peso molecular) e a estrutura química do plastificante. Um exemplo de boa compatibilidade, devido à similaridade entre estruturas químicas (polaridade, forma, tamanho) é o sistema plastificante-polímero mais antigo: cânfora e nitrato de celulose (Figura 5)<sup>39</sup>.



**Figura 5:** Nitrato de celulose e cânfora, mostrando similaridade de estruturas entre polímero e plastificante<sup>39</sup>

**Eficiência:** o termo “eficiência plastificante” é utilizado para relacionar uma modificação desejável das propriedades de um determinado produto com a quantidade de plastificante necessária para conseguir este efeito. Por exemplo, a eficiência de vários plastificantes na "plastificação" de um dado polímero pode ser expressa em termos da depressão da  $T_g$  por moles, ou fração em volume de plastificante. Assim sendo, não existe um valor absoluto para a eficiência de um determinado agente plastificante, e a eficiência relativa de diferentes plastificantes vai depender da propriedade de polímero que é utilizada para medir a eficiência plastificante. Além do tamanho e do peso molecular, um dos fatores mais importantes que determina a eficiência plastificante é a taxa de difusão do agente plastificante na matriz polimérica. Do ponto de vista da dinâmica de solvatação-dessolvatação entre as moléculas do plastificante e as cadeias do polímero, quanto maior for a taxa de difusão, maior será a eficiência do composto como agente plastificante. No entanto, as altas taxas de difusão correspondem geralmente a pequenas moléculas que, infelizmente, também estão sujeitas a uma maior tendência de migração<sup>39</sup>.

**Permanência:** a permanência de um plastificante, isto é, a sua tendência para permanecer no material plastificado, depende do tamanho da molécula de plastificante e da sua taxa de difusão através da matriz polimérica. Quanto maior for a molécula de plastificante, menor será a sua pressão de vapor, ou volatilidade e, portanto, maior será a sua permanência. Isso explica a popularidade de certos plastificantes poliméricos, tais como poliésteres, apesar do seu preço relativamente elevado. Outros fatores, tais como a polaridade e pontes de hidrogénio, também, evidentemente, afetarão a pressão de vapor do plastificante. A taxa de difusão das moléculas de plastificante no seio da matriz do polímero também vai determinar a permanência plastificante. Apesar de plastificantes com alta taxa de difusão proporcionarem uma maior eficiência de plastificação, estes tendem também a exibir um baixo tempo de permanência<sup>39</sup>.

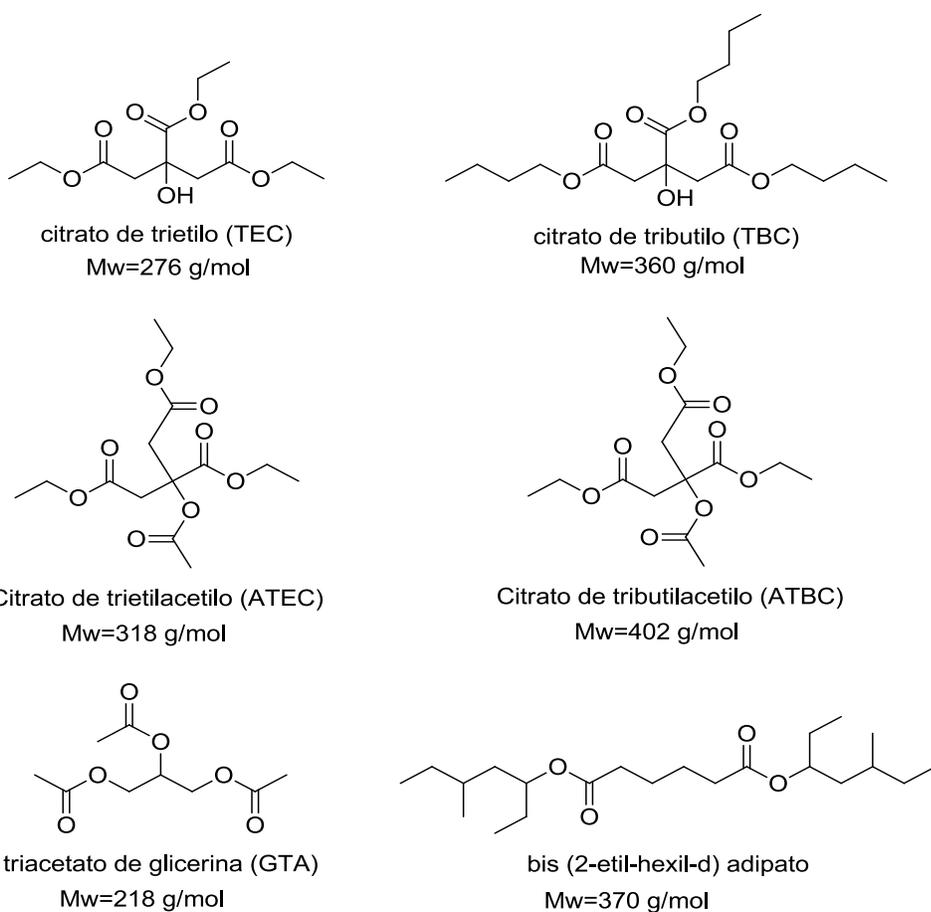
### 2.5.1. Métodos de plastificação do PLA

Tal como dito anteriormente, o PLA é um polímero relativamente frágil à temperatura ambiente, sendo por isso inadequado para aplicações onde sejam necessários materiais com elevada resistência mecânica. Um dos métodos mais comuns para alterar as propriedades

termomecânicas deste material consiste em fazer a sua plastificação. Idealmente, um plastificante para o PLA deve apresentar as seguintes características: peso molecular ótimo que permita uma boa miscibilidade com o polímero; reduzir significativamente a  $T_g$ ; ser de origem renovável, biodegradável, não volátil e não-tóxico; e exibir migração negligenciável<sup>37</sup>.

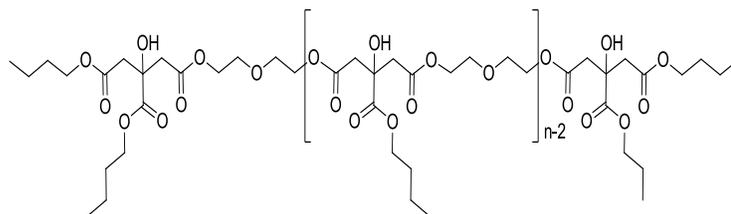
Existem basicamente três classes de plastificantes para PLA, como mostrado nas figuras 6 a 9 que consistem em monoméricos, oligoméricos ou poliméricos e mistura:

(i) Monoméricos, que correspondem a moléculas de baixo peso molecular

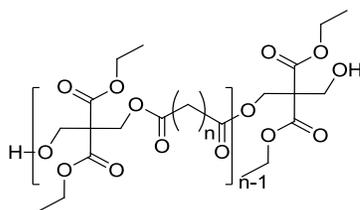


**Figura 6:** Plastificantes monoméricos (ésteres de citrato e adipato)<sup>36</sup>

(ii) Oligoméricos ou poliméricos, são moléculas de peso molecular relativamente maior em relação aos primeiros

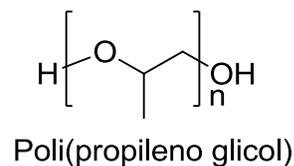
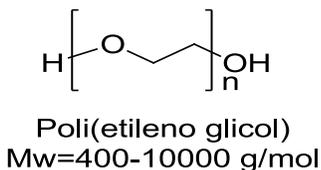


Oligomero baseado em TBC



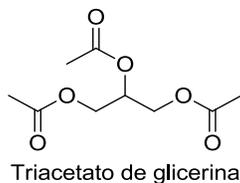
oligoéster baseado em malonato de dietilo *bis* (hidroximetil) (DBM)

**Figura 7: Plastificantes oligoméricos<sup>36</sup>**

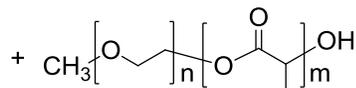
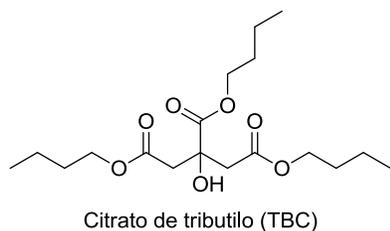
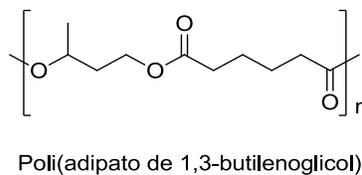


**Figura 8: Plastificantes poliméricos<sup>36</sup>**

(iii) Mistura dos dois tipos de plastificantes atrás mencionados



+



**Figura 9: Possíveis misturas de plastificantes<sup>36</sup>**

São vários os trabalhos de investigação que têm sido levados a cabo no sentido de identificar plastificantes e técnicas que melhor modificam as propriedades do PLA.

O lactídeo, por si mesmo, é um agente plastificante eficaz para o PLLA, mas tem a desvantagem de migração rápida devido ao seu baixo peso molecular<sup>42,6</sup>. Com 19,2 % em peso de lactídeo no PLA, Sinclair *et al.*<sup>33</sup> demonstraram que o alongamento do PLA plastificado aumentou para 536 %, e o módulo de elasticidade e a tensão na rutura correspondentes caíram para 0,66 GPa e 29,2 MPa, respetivamente. A maior redução da transição vítrea ( $T_g=32$  °C) aconteceu com a concentração de 20 % em peso de lactídeo. Infelizmente, foi observada a volatilização do lactídeo durante o processamento por causa do seu baixo ponto de ebulição. O mesmo estudo também relatou plastificação de PLA usando oligômeros de LA, tendo-se verificado um menor decréscimo na  $T_g$  em comparação com o uso de lactídeo<sup>36</sup>.

A Lapol LLC introduziu recentemente um bioplastificante comercial, Lapol<sup>TM</sup>, projetado especificamente para PLA, que é um líquido viscoso. O mesmo é reivindicado de ser um polímero derivado de ácido láctico. Pensa-se ser compatível e miscível com o PLA e outros biopolímeros até 20 % (m/m) e não necessita de qualquer compatibilizante adicional. Em comparação com plastificantes tradicionais de baixo peso molecular, alega-se que Lapol<sup>TM</sup> pode melhorar a "flexibilidade" do PLA sem sacrificar consideravelmente o módulo em baixas concentrações relativas (5-10 % m/m)<sup>36</sup>.

Labrecque *et al.*<sup>7</sup> demonstraram boa miscibilidade do PLA com diferentes ésteres de citrato até 20-30 % em peso de plastificante, dependendo do tipo de citrato empregue. A resistência à tração e alongação à rutura ( $\epsilon$ ) do PLA plastificado com os ésteres de citrato são apresentados na tabela 4, verificando-se alteração das diferentes propriedades em estudo para percentagens mássicas de 10 e 30 % de plastificante. Os plastificantes diminuíram significativamente (em cerca de 50 %) a resistência à tração do PLA, mesmo a uma concentração de 10 % em peso, e a diminuição foi maior em concentrações mais elevadas. Por outro lado, o  $\epsilon$  não mostrou qualquer alteração significativa em percentagens mais baixas, mas notou-se aumento de alongamento em concentrações mais elevadas em todos os casos. Todos os ésteres de citrato

investigados foram eficazes na redução da  $T_g$  e  $T_m$  e a eficácia de plastificação foi maior para os plastificantes de peso molecular intermédio.

**Tabela 4: Propriedades térmicas e mecânicas de PLA plastificado com ésteres de citrato<sup>7</sup>**

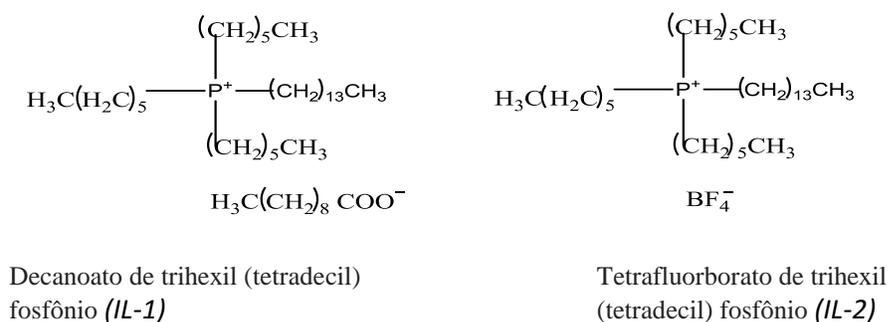
Nome do material	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	Resistência à tração (MPa, <i>yield</i> )	Elongação à rutura (%)
PLA	59.1	145.2	51.7	7
Citrato de trietilo (% m/m)				
10	42.1	134.1	28.1	21.3
20	32.6	130.9	12.6	382
30	22.0	126.8	7.2	610
Citrato de tributilo (% m/m)				
10	40.4	143.1	22.4	6.2
20	17.6	139.0	7.1	350
Citrato de trietilacetilo (% m/m)				
10	50.8	141.7	34.5	10
20	30.0	138.1	9.6	320
30	14.2	131.6	7.6	228
Citrato de tributilacetilo (% m/m)				
10	25.4	139.2	17.7	2.3
20	17.0	138.9	9.2	420

Ljungberg *et al.*<sup>43,44</sup> estudaram por DMTA as características do PLA plastificado com diferentes plastificantes, nomeadamente citrato de tributilo (TbC) e citrato de tributilo oligomérico, obtidos pela transesterificação do TbC com dietilenoglicol, com três e sete unidades de repetição (TbC-3 e TbC-7). Os resultados de DMTA mostraram a evolução do módulo de armazenamento e de perda em função da temperatura para filmes prensados de PLA puro e misturas contendo 15 % em peso de plastificante. Verificaram que os filmes obtidos a partir das misturas tinham uma transição alfa ( $T_\alpha$ ) entre 30 e 60 °C e entre 80 e 100 °C. Também constataram que a queda do módulo de armazenamento aconteceu para uma temperatura mais baixa para o material plastificado em comparação com PLA puro. A mesma tendência foi observada nas curvas de módulo de perda, onde a  $T_g$  é significativamente reduzida para todos os materiais plastificados, sendo a maior diminuição obtida para o plastificante com menor peso molecular, isto é, o TbC<sup>45</sup>.

O polietileno glicol (PEG) é um outro composto que tem sido testado como plastificante para PLA<sup>5</sup>. De acordo com Martin e Avérous, o PEG com um peso molecular de 400 g/mol reduz o módulo de Young ( $E$ ) do PLLA puro de 2050 MPa para 1488 MPa a uma concentração de 10 % e

para 976 MPa a 20 % (m/m), ao passo que o alongamento à ruptura aumenta de 9 % para 26 % e 160 %, respectivamente<sup>46</sup>. Relativamente à  $T_g$  do PLA plastificado, esta diminui quase linearmente com o aumento da concentração de plastificante. O PLA puro tem uma  $T_g$  de 67 °C ao passo que os PLAs plastificados com 10 % e 20 % (m/m) de PEG apresentam  $T_g$  de 54 e 46 °C, respectivamente<sup>18</sup>.

Recentemente, dois líquidos iônicos (ILs) do tipo fosfônio com diferentes aniões (figura 10), foram avaliados como potenciais agentes plastificantes e/ou lubrificantes para PLA amorfo<sup>47</sup>. Foi constatado que ambos ILs baixam a  $T_g$  do PLA e modificam as suas características reológicas, manifestado por reduzidas viscosidades e ausência de separação de fase. Estes efeitos foram muito mais pronunciados para o IL-1, que contém um anião decanoato hidrofóbico, presumivelmente como resultado de uma maior compatibilidade global com a matriz polimérica em comparação com o que contém anião  $\text{BF}_4^-$  hidrofílico. As propriedades mecânicas dos materiais de PLA plastificado com ILs não foram reportadas<sup>36</sup>.



**Figura 10:** Estrutura química dos líquidos iônicos (IL-1 e IL-2)<sup>36</sup>

Para usar as vantagens complementares, a combinação de plastificantes de baixo peso molecular com os oligoméricos ou poliméricos também foi tentada<sup>36</sup>. Ren *et al.*<sup>48</sup> usaram uma mistura (1/1, m/m) de triacetato de glicerina (GTA) e poli(1,3-butileno adipato) oligomérico para plastificar PLA. A  $T_g$  diminuiu de 59.7 °C para 37.4 °C, quando a quantidade de plastificante usada foi de 29 % (m/m). A resistência à tração diminuiu progressivamente com o aumento da percentagem de mistura de plastificantes, enquanto um aumento significativo no alongamento ocorreu no teor de cerca de 5-9 % em peso de plastificante. O PLA apresentou-se quebradiço

com menos de 5 % (m/m) de plastificantes, tornando-se dúctil para concentrações de plastificantes maiores que 9 % (m/m).

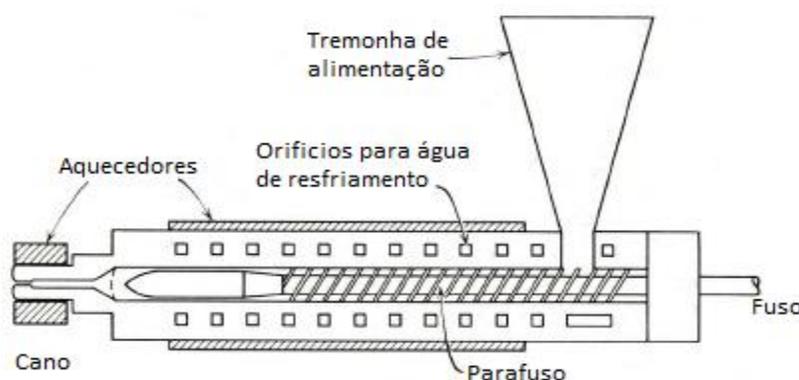
Recentemente, Lemmouchi *et al.*<sup>49</sup> reportaram a plastificação de PLA usando uma mistura de TBC e do co-polímero poli(*D,L*-LA)-*b*-poli(etileno glicol) (PLA-*b*-PEG) de baixo peso molecular e, termicamente estável, com diferentes arquiteturas moleculares (Tabela 5). O TBC foi o mais eficaz na redução da  $T_g$  e no aumento do alongamento do PLA em comparação com a utilização de PLA-*b*-PEG ou das misturas de plastificantes. Os co-polímeros do tipo dibloco (COPO1 ou COPO2) apresentaram-se mais eficientes na diminuição da  $T_g$  do que o tribloco (COPO3) ou co-polímeros em estrela (COPO4). No entanto, a combinação de misturas de TBC e co-polímeros (COPO1 ou COPO2) (1/1, m/m) conduziu a um nível médio de decréscimo da  $T_g$  e das propriedades mecânicas, em comparação com a utilização de um plastificante individual. Verificou-se que variando a estrutura dos co-polímeros usados como plastificantes é possível adaptar as características do material para diferentes aplicações alvo<sup>36</sup>. A tabela 5 resume o peso molecular de alguns plastificantes e seus efeitos de plastificação sobre o PLA.

**Tabela 5:** Pesos moleculares de algumas misturas de plastificantes e seus efeitos no PLA<sup>49</sup>

Materiais		Percentagem mássica (%)	$T_g$ , $T_{DSC}$ (°C)	Resistência à tração (MPa, <i>yield</i> )	Módulo de elasticidade (MPa)	Elongação à rutura (%)	NIS (kJ/m <sup>2</sup> )
Nome	$M_n$ (g/mol)						
PLA	81000	100	61	52±2	1800±150	6±1	2.6±0.2
TBC	360	20	20	20±1	9±1	320±20	NB
COPO1	650	20	29	21±1	790±180	170±10	1.6±0.6
COPO2	1000	20	26	25±1	300±50	220±20	8.3±2.5
COPO3	1050	20	36	30±1	1700±100	130±20	1.9±0.6
COPO4	1750	20	35	24±2	1150±150	170±10	1.9±0.7
COPO1/TBC	-	10	42	40±2	2000±1	4±1	2.7±0.2
		20	24	17±1	9±1	260±20	6.4±1.9
COPO2/TBC	-	10	-	27±1	1480±80	140±20	2.4±0.2
		20	26	24±1	19±5	260±10	NB
COPO3/TBC	-	10	-	37±1	1850±200	4±1	-
		20	25	16±1	16±7	300±20	-
COPO4/TBC	-	10	41	39±2	2000±100	4±1	2.5±0.2
		20	27	22±1	150±65	250±10	5.5±0.8
COPO5/TBC	-	10	47	37±1	1950±150	4±1	2.5±0.2
		20	23	20±1	400±140	260±20	3.8±1.1

COPO1 e COPO2: copolímeros do tipo AB de PDLLA com PEG350 éter de monometilo ou com PEG750 éter de monometilo (PDLLA-*b*-PEG350 (10/4, razão molar de *D,L*-LA/PEG usada na alimentação)) ou (PDLLA-*b*-PEG750 (10/4, razão molar de *D,L*-LA/PEG usada na alimentação)); COPO3: copolímero do tipo ABA de *D,L*-LA e PEG400 (PDLLA-*b*-PEG400-*b*-PDLLA (10/2, razão molar de *D,L*-LA/PEG usada na alimentação)); COPO4: copolímero em estrela com três braços (PEG-*b*-PDLLA (10/1.3, razão molar de *D,L*-LA/PEG usada na alimentação)); COPO5: copolímero em estrela com quatro braços (PEG-*b*-PDLLA (10/1, razão molar de *D,L*-LA/PEG usada na alimentação)); NIS: resistência ao impacto com entalhe; NB: não quebra.

Nos últimos anos tem-se recorrido à extrusão reativa (REx) para efeitos de plastificação do PLA. Genericamente, a REx, envolve a modificação de materiais através de reação na fase fundida numa extrusora<sup>50</sup>, sendo uma das tecnologias mais amplamente utilizadas para enxertar e funcionalizar polímeros. A figura 11 ilustra o esquema de uma extrusora típica: os materiais são alimentados na extrusora por meio de uma tremonha com a forma de funil. Ao longo do tambor do equipamento a mistura é transportada por um parafuso e a reação conduzida até ao grau desejado. No final do cano do tambor, o produto polimérico fundido é bombeado para fora do tambor sendo arrefecido, solidificado e peletizado<sup>51,52,53</sup>.



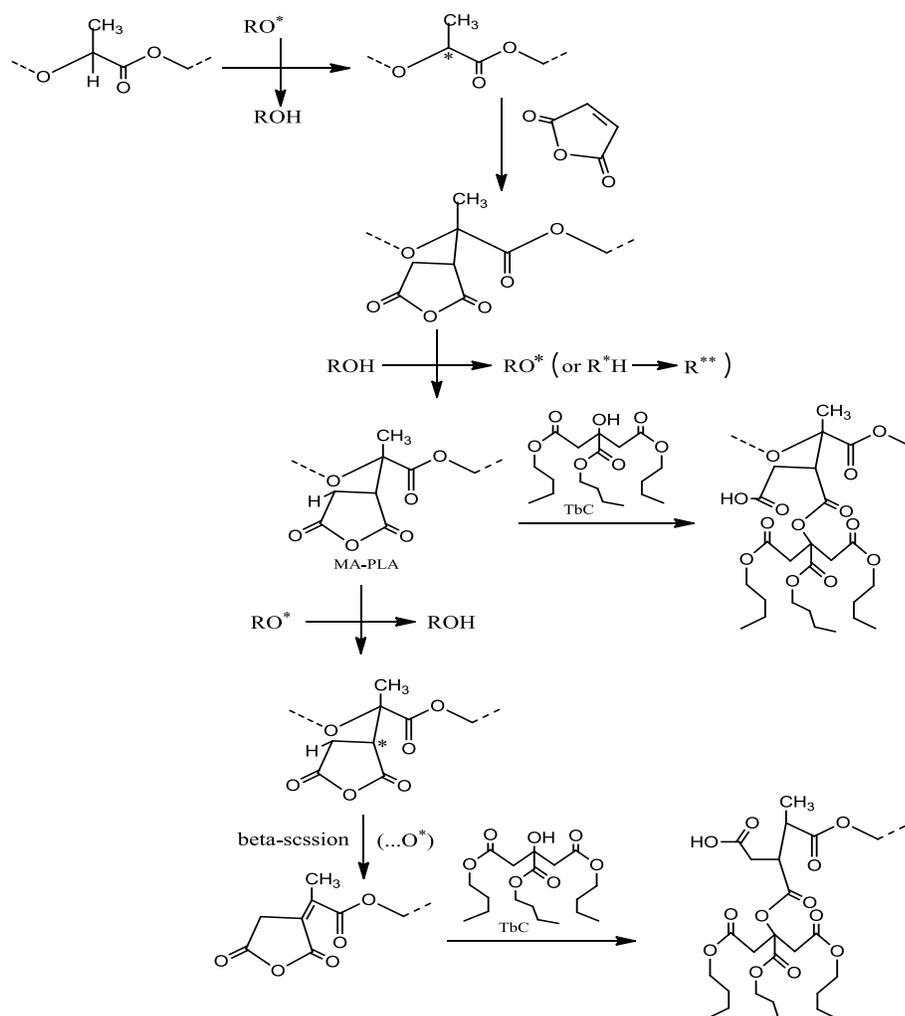
**Figura 11:** Esquema de uma extrusora de termoplásticos<sup>54</sup>

A utilização da REx na plastificação do PLA surge como um meio de ligar covalentemente os plastificantes à estrutura do polímero, minimizando, por um lado, os problemas de migração quando se trata de plastificantes de baixo peso molecular, e por outro, os problemas de separação de fases quando se utilizam plastificantes oligoméricos ou poliméricos<sup>55</sup>.

Hassouna *et al.*<sup>56</sup> usaram um processo de REx para ligar covalentemente citratos na estrutura do PLA. Primeiramente, foi enxertado o anidrido maleico (MA) na estrutura do PLA por REx, na presença de um iniciador radicalar, o Lupersol 101. Ao MA-PLA que se encontrava na extrusora foram depois adicionados os citratos (TbC e ATbC), e o processo de REx continuou por forma a promover a ligação dos mesmos à cadeia de MA-PLA (figura 12).

A ligação do MA ao PLA foi comprovada por FTIR e foi quantificada por titulação (*back-titration*) após a eliminação do MA que não reagiu. Recorrendo ao FTIR, onde se verificou uma redução na intensidade da banda correspondente ao grupo anidrido, os autores provaram a ligação dos

citratos às funcionalidades anidrido presentes na cadeia de PLA, para misturas de 10 ou 20 % em massa de TbC com PLA+10 % MA-PLA<sup>56</sup>.



**Figura 12:** Mecanismo de reação de enxertia de TbC no MA-PLA via REX<sup>56</sup>

No mesmo estudo, os autores constataram que quando o plastificante (TbC ou ATbC) é adicionado à mistura de PLA+10 % MA-PLA: (i)  $T_g$  diminui de 60.5 °C para um mínimo de 26 °C, (ii)  $T_{cc}$  diminui de 126 °C para um mínimo de 89 °C e (iii)  $T_m$  diminui a partir de 154 °C para um mínimo de 149 °C, com o aumento da quantidade de plastificante até 20 % (m/m), enquanto que a entalpia de fusão aumenta de 21 para 25-26 J/g, independentemente da quantidade de plastificante. No entanto, no caso dos sistemas PLA/MA-PLA/TbC, a redução da  $T_g$  e  $T_{cc}$  é mais acentuada do que no caso dos sistemas PLA/TbC devido à alta concentração de TbC livre. Os resultados de DMTA foram concordantes com os de DSC relativamente a  $T_g$ . O módulo elástico

( $E'$ ) medido à temperatura ambiente (23 °C) é descrito na tabela 6 para os materiais estudados<sup>56</sup>.

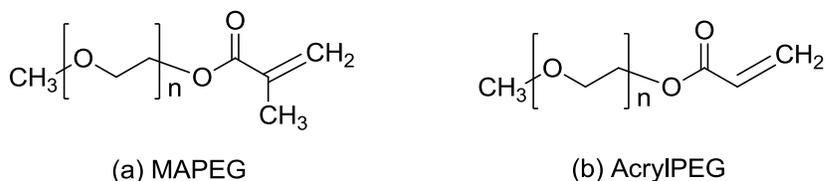
**Tabela 6:** Características mecânicas de PLA puro e PLA plastificado com TbC e ATbC medidas por DMTA e testes de tração<sup>56</sup>

Material	$E'$ a 23 °C (MPa)	$T_g$ , DMA (°C)	Resistência à tração (MPa, <i>yield</i> )	Elongação ( <i>Yield</i> ) ( $\epsilon_{y,33}$ )	Resistência à tração (MPa, rutura)	Elongação à rutura ( $\epsilon_{u,33}$ )
PLA puro	2190	60	67.8	0.02	55.3	0.07
PLA+10%TbC	2403	42	–	–	38.5	0.025
PLA+20%TbC	572	15	1.7	0.02	>65.6	>1.3
PLA+10%MA- -PLA +10%Tbc	2564	44	–	–	47.2	0.04
PLA+10%MA- - PLA +20%TbC	950	19	6.65	0.02	>60.0	>1.2
PLA+10%ATbC	1970	47	49.0	0.02	17	0.2
PLA+20%ATbC	1120	26	–	–	>70	>1.35
PLA+10%MA- -PLA+10%ATbC	1991	47	44	0.02	15	0.1
PLA+10%MA- -PLA+20%ATbC	1328	27	–	–	>63	>1.3

Os autores analisaram, ainda, amostras de PLA/TbC e PLA/ATbC após 6 meses de ‘envelhecimento’ a uma temperatura de *ca.* 20 °C. No caso das amostras de PLA/TbC não se notou qualquer efeito na  $T_g$ , que pudesse indicar migração de plastificante ao longo do tempo. Os autores atribuíram este resultado ao facto de o TbC apresentar um grupo hidroxilo livre que poderia estabelecer ligações por pontes de hidrogénio com os grupos éster, impedindo (ou retardando), deste modo, a saída de plastificante. No que respeita às amostras plastificadas com ATbC, verificou-se um decréscimo, em cerca de 10 °C, da  $T_g$  para as amostras envelhecidas. Tendo estas amostras  $T_g$ s muito próximas da temperatura ambiente. À temperatura a que se deu o envelhecimento, as cadeias de PLA tinham uma mobilidade considerável, permitindo que estas se rearranjassem e cristalizassem, ‘expulsando’ neste processo o plastificante. No entanto, a quantidade de plastificante que ficou na mistura foi suficiente para plastificar as zonas amorfas do PLA, levando a uma redução da  $T_g$ <sup>56</sup>.

Kfoury e colegas<sup>55</sup> modificaram quimicamente a matriz de PLA via REx utilizando derivados de poli(etileno glicol) (PEG) insaturados e de baixo peso molecular, nomeadamente o metacrilato

do éter metílico do PEG (MAPEG) e acrilato do éter metílico do PEG (AcrylPEG) (figura 13) na presença de Lupersol 101 como iniciador radicalar.



**Figura 13:** Estruturas do (a) MAPEG e (b) AcrylPEG

Para além de terem recorrido à REx, os autores fizeram também misturas simples do PLA com os derivados do PEG para procederem à comparação da eficácia da plastificação recorrendo a estes dois procedimentos. Os resultados indicaram que as amostras plastificadas com recurso à REx, para ambos os plastificantes, não levaram a um decréscimo tão acentuado da  $T_g$  como o verificado para as amostras plastificadas sem recurso à REx. Em termos de alongação à rutura, pôde observar-se um aumento da mesma para todas as formulações com plastificantes, tendo os melhores resultados sido verificados para as amostras PLA/MAPEG (sem REx) e PLA/AcrylPEG/L101 (79.5/20/0.5) (com REx) (Tabela 7). De salientar que o facto de as amostras plastificadas por extrusão reativa usando AcrylPEG terem tido um aumento significativo da percentagem de cristalinidade ( $\chi_c$ ), os autores atribuíram este resultado ao facto de o PLA enxertado com AcrylPEG poder atuar como agente de nucleação, levando à formação de uma maior quantidade de zonas cristalinas. Os resultados de DMTA revelaram a presença de um só pico na curva de  $\tan \delta$ , o que indica que o PLA e os plastificantes são miscíveis.

**Tabela 7:** Propriedades térmicas e mecânicas dos materiais estudados<sup>55</sup>

X	PLA/X/L101 (%, m/m)	$T_g^{a)}$ (°C)	$T_{cc}^{a)}$ (°C)	$T_m^{a)}$ (°C)	$\chi_c^{b)}$ (%)	$T_\alpha^{c)}$ (°C)	$E'$ (MPa)	$\epsilon^d)$ (%)
-	100/0/0 <sup>e)</sup>	61	132	153	1	59	1776±17	4 ±1
MAPEG	80/20/0	16	59	146	1	17	72±3	313±6.3
MAPEG	79.75/20/0.25	25	63	150	1	28	289±63	60±9.1
MAPEG	79.5/20/0.5	25	64	150	2	29	302±51	77.5±11
AcrylPEG	80/20/0	29	67	149	2	35	643±46	86±8.6
AcrylPEG	79.75/20/0.25	n.d	n.d	144, 153	25	41	820±77	101.6±5.6
AcrylPEG	79.5/20/0.5	n.d	n.d	148, 153	25	41	827±109	102.6±16.3

a)  $T_g$ ,  $T_{cc}$ ,  $T_m$  obtidas por DSC; b)  $\chi_c$ =cristalinidade; c) temperatura de transição  $\alpha$  obtida no pico máximo da  $\tan \delta$  (DMTA); d) Alongamento à rutura a 20 °C segundo ASTM D638 (velocidade 5 mm/min); e) PLA extrudido; n.d=não detetado.

Kfoury *et al.*<sup>57</sup> utilizaram a extrusão reativa para ligar covalentemente o acrilato do éter metílico do poli(etileno glicol) (AcrylPEG) na presença do iniciador radicalar Lupersol 101. Os resultados demonstraram que o PLA enxertado com 20 % em massa de AcrylPEG apresentava melhorias significativas quer na resistência ao impacto ( $102 \text{ kJ/m}^2$  para PLA enxertado vs  $2.9 \text{ kJ/m}^2$  para PLA puro), quer na elongação à rutura (150 % para PLA enxertado vs 4 % para PLA puro). A DMTA revelou a existência de duas  $T_g$ , ( $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $44 \text{ }^\circ\text{C}$ ), o que indica alguma imiscibilidade entre o PLA e o plastificante. A  $T_g$  mais baixa corresponde aos domínios do PEG, ao passo que a  $T_g$  mais alta corresponde aos domínios do PLA. Ainda assim, e apesar da notória imiscibilidade, houve uma redução na  $T_g$  dos domínios de PLA (de  $58$  para  $44 \text{ }^\circ\text{C}$ ). O módulo de armazenamento  $E'$  medido a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  do PLA puro é de cerca de  $1776 \text{ MPa}$  e para as misturas reativas de PLA/L101/AcrylPEG foram de cerca de  $1247$  e  $1000 \text{ MPa}$ , para as formulações de 89/1/10/ e 79/1/20 % em peso, respetivamente. De facto, as últimas misturas demonstraram estar mais plastificadas e miscíveis.

Neste trabalho, pretende-se plastificar PLA, utilizando um álcool ramificado, e um diéster derivado deste, e oligómeros de LA funcionalizados com ligações duplas, com recurso à extrusão reativa, usando o peróxido de dicumilo como iniciador radicalar. Tanto quanto nos é dado conhecer, os álcoois ramificados e os oligómeros de LA funcionalizados nunca foram usados para plastificar PLA por REx.

### III. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Materiais

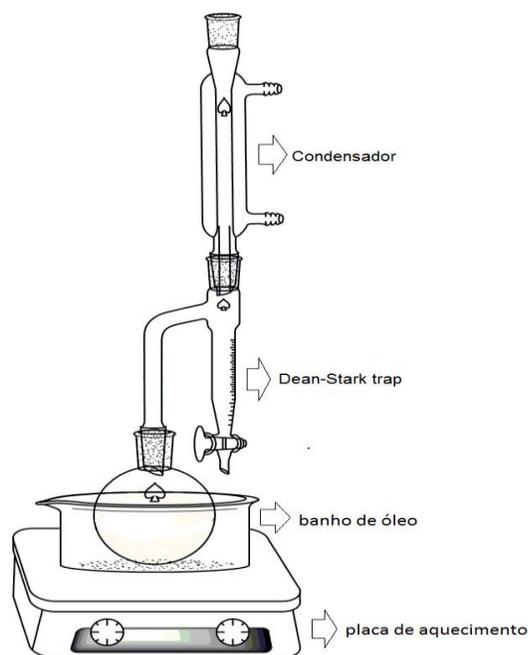
PLA 2500HP em *pellets* ( $M_n=80000$  g/mol) da NatureWorks LLC; *L*(+) ácido láctico (90 %,  $M_w=90.08$  g/mol) da Acros Organics; peróxido de dicumilo (DCP, 98 %,  $M_w=270.37$  g/mol) e dimetil sulfóxido (DMSO, 99.9 %,  $M_w=84.17$  g/mol) da Sigma-Aldrich; anidrido maleico (MA, 99 %,  $M_w=98.06$  g/mol) da Riedel-de Haën; álcool ramificado (AR) da Sasol Germany; clorofórmio (99.2 %,  $M_w=119.38$  g/mol) da VWR Chemicals; Clorofórmio deuterado ( $CDCl_3$ , 99.8 %,  $M_w=120.38$  g/mol) e água deuterada ( $D_2O$ , 99.9 %) da Euriso-top; tolueno (99.99 %,  $M_w=92.14$  g/mol) e ácido acético (99.79 %,  $M_w=60.05$  g/mol) da Fisher Chemicals; etanol (96 %,  $M_w=46.07$  g/mol) da PanReac Applichem; metacrilato de 2-hidroxiétilo (HEMA, >95 %,  $M_w=130.14$  g/mol) da Tokyo Chemicals Industry; hidroquinona (HQ, >99 %,  $M_w=110.11$  g/mol) da BDH Chemicals Ltd. Estes materiais foram utilizados como recebidos, isto é, não tiveram um tratamento adicional antes de serem utilizados, excepto os *pellets* de PLA que foram mantidos em estufa a 40 °C até serem utilizados.

#### 3.2. Síntese dos plastificantes

Para além de ser utilizado como plastificante um álcool ramificado disponível comercialmente, testou-se ainda a plastificação do PLA com recurso a um diéster derivado do álcool ramificado (AR) e a um oligómero de LA com uma ligação dupla terminal (OLA-HEMA). Os métodos de síntese utilizados na preparação dos mesmos encontram-se descritos de seguida.

##### 3.2.1. Preparação do diéster derivado do álcool ramificado

Num balão de fundo redondo foram colocadas 0.173 moles de álcool ramificado e 0.093 moles de anidrido maleico. Adicionaram-se de seguida 150 ml de tolueno e 0.0182 moles de hidroquinona. Ao balão foi acoplada uma montagem de *Dean-Stark* e um condensador (figura 14). A reação decorreu durante 24 horas, a 130 °C.



**Figura 14:** Sistema reacional de síntese do diéster

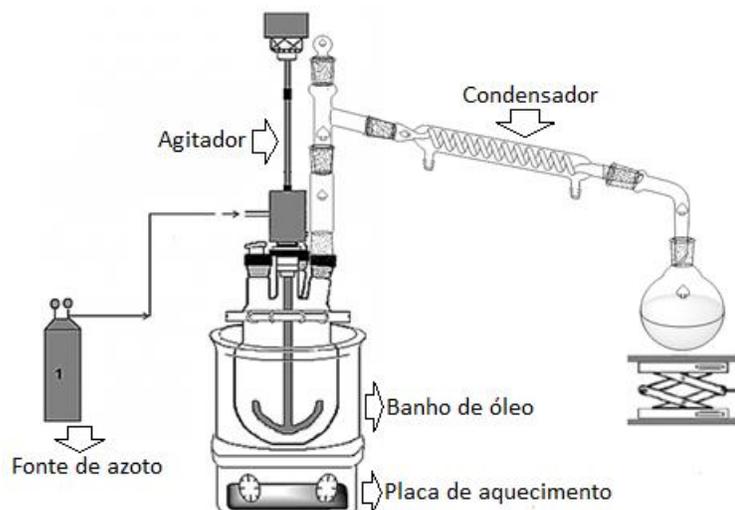
Terminada a reação, a mistura reacional foi submetida à evaporação do solvente resultando num produto oleoso e viscoso que depois de cerca de 8 horas sob vazio, solidificou. Por último, o produto foi seco em exsicador sob vácuo durante 48 horas, à temperatura ambiente.

### 3.2.2. Preparação dos oligômeros de LA com ligações duplas terminais

Os oligômeros de LA foram sintetizados com diferentes pesos moleculares, e para tal foram usadas as quantidades de reagentes indicadas na tabela 8. A síntese dos oligômeros foi levada a cabo na massa, num reator de 250 ml, equipado com um agitador mecânico, e um condensador ligado a um balão de recolha de água, produto secundário da reação. Durante a reação manteve-se um fluxo constante de azoto. O aquecimento da mistura reacional foi efetuado com uma placa de aquecimento e a temperatura foi controlada com um termómetro mergulhado no banho de óleo (figura 15). A reação foi levada a cabo a uma temperatura de 150 °C, durante 4 h, após o que se elevou a temperatura para 180 °C e a reação decorreu durante mais 8 horas.

**Tabela 8:** Quantidades dos reagentes utilizados na preparação dos oligômeros de LA

Experiência	$M_{n, th}$ (g/mol)	n (LA) (mol)	$V_{90\%}$ (LA) (mL)	n (HEMA) (mol)	V (HEMA) (mL)	m (HQ) (g)
OLA-HEMA 1k	1000	1.2	100.089	0.099	12.061	0.259
OLA-HEMA 5k	5000	1.2	100.089	0.018	2.152	0.046

**Figura 15:** Sistema reacional de síntese de OLA-HEMA

### 3.3. Preparação de misturas de PLA com os diferentes plastificantes

A mistura de PLA com os diferentes plastificantes utilizados foi efetuada de duas maneiras distintas: (i) mistura dos componentes por dissolução e posterior evaporação do solvente, para a obtenção de um filme e, (ii) mistura física simples dos materiais com uma granulometria de cerca de 3 mm de diâmetro num saco plástico transparente.

As concentrações dos compostos nas misturas tiveram como base a massa de *pellets* de PLA puro, sendo que, a concentração do iniciador foi mantida constante, isto é, 0.5 % em peso para todas misturas estudadas ao passo que a de MA variou de 1 a 2 % em peso e a dos plastificantes variou de 4 até 20 % em peso. Foram produzidas diferentes misturas, nomeadamente: PLA2500HP, DCP, MA e AR (PLA/AR-n); PLA2500HP, DCP e OLA-HEMA (PLA/OLA-n); PLA2500HP, DCP e diéster (PLA/Ester-n), onde os significados dentro de parenteses correspondem às respetivas abreviaturas e “n” representa a percentagem mássica do plastificante, de acordo com as quantidades apresentadas na tabela 9.

### 3.3.1. Mistura dos componentes por dissolução

Os compostos (PLA2500HP, DCP, MA e plastificante) foram pesados (Tabela 9) e colocados em Erlenmeyers individuais, tendo sido depois adicionado o clorofórmio. Após dissolução dos componentes individuais, estes foram colocados num único Erlenmeyer e mantidos sob agitação magnética de forma a homogeneizar a solução. Esta solução foi depois vertida para um tabuleiro, coberta com papel de alumínio perfurado e colocada na *hotte* para permitir a evaporação do solvente (24 h), tendo-se obtido um filme com cerca de 1 mm de espessura. O filme obtido foi depois cortado num tamanho tal que permitisse alimentar a extrusora. Os pedaços foram mantidos na estufa a 50 °C até à sua utilização no processo de extrusão.

### 3.3.2. Mistura física dos materiais

Os compostos (PLA2500HP, DCP, MA e plastificante) foram pesados (Anexo 1, tabela 18) e colocados num saco plástico transparente e misturados através de agitação manual e em seguida alimentados diretamente na extrusora.

**Tabela 9:** Formulação das misturas de PLA por dissolução com clorofórmio

Designação das misturas	Compostos usados em massa e respetivas percentagens											
	PLA2500HP		DCP		MA		AR		OLA-HEMA		Diéster	
	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
PLA/AR-4	47.25	94.5	0.25	0.5	0.5	1	2	4	----	----	----	----
PLA/AR-10	44.25	88.5	0.25	0.5	0.5	1	5	10	----	----	----	----
PLA/AR-20	38.75	77.5	0.25	0.5	1.0	2	10	20	----	----	----	----
PLA/OLA-4	47.75	95.5	0.25	0.5	----	----	----	----	2	4	----	----
PLA/OLA-10	44.75	89.5	0.25	0.5	----	----	----	----	5	10	----	----
PLA/OLA-20	39.75	79.5	0.25	0.5	----	----	----	----	10	20	----	----
PLA/Ester-4	47.75	95.5	0.25	0.5	----	----	----	----	----	----	2	4
PLA/Ester-10	44.75	89.5	0.25	0.5	----	----	----	----	----	----	5	10
PLA/Ester-20	39.75	79.5	0.25	0.5	----	----	----	----	----	----	10	20

### 3.4. Extrusão das misturas de PLA

A extrusão das misturas de PLA foi realizada numa extrusora laboratorial de fuso simples (de razão L/d igual a 27) com três zonas de aquecimento e um painel digital de controlo das temperaturas de aquecimento, velocidades de rotação do fuso e do *pull*. A alimentação dos materiais foi feita na fase sólida para todas misturas e o produto da extrusão foi recolhido continuamente na forma de fios com cerca de 1.4 mm de diâmetro. Os fios foram arrefecidos logo à saída do tambor do parafuso, com água à temperatura ambiente. As condições de extrusão usadas para cada uma das misturas são apresentadas na tabela 10.

**Tabela 10:** Parâmetros de extrusão de PLA puro e misturas por dissolução

Designação das misturas	Parâmetros de extrusão				
	Temperaturas (°C)			Velocidades (rpm)	
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Fuso	Pull
PLA2500HP	175	182	175	15.0	10.1
PLA/AR-4	169	177	165	15.0	7.6
PLA/AR-10	157	150	149	15.0	8.0
PLA/AR-20	145	159	140	15.0	10.1
PLA/OLA-4	159	163	149	15.5	5.7
PLA/OLA-10	145	159	150	15.0	7.0
PLA/OLA-20	140	144	136	14.0	7.0
PLA/Ester-4	154	151	142	14.0	4.6
PLA/Ester-10	140	136	135	15.0	5.3
PLA/Ester-20	146	151	144	11.5	7.8

### 3.5. Preparação de provetes

A compressão a quente das diversas misturas foi levada a cabo numa prensa laboratorial da marca Carver, com uso de três moldes diferentes de dimensões: (i) 34×10.25×2.10 mm<sup>3</sup> (provetes para testes de DMTA e migração); (ii) 74×4×3 mm<sup>3</sup> e 74×4×1 mm<sup>3</sup> (provetes para ensaios de tração). Resumidamente, os moldes foram preenchidos com os fios das misturas extrudidas (devidamente cortados) e iniciou-se o aquecimento. Após fusão (*ca.* 160 a 180 °C, durante 10 a 15 minutos), as amostras foram comprimidas durante 2 minutos, a uma pressão entre 1 a 2 toneladas métricas. Os provetes foram depois arrefecidos à temperatura ambiente, e retirados do molde.

### **3.6. Avaliação da estrutura química dos plastificantes e das propriedades térmicas e mecânicas das misturas após extrusão.**

#### **3.6.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (<sup>1</sup>H RMN)**

Os espectros de RMN de próton foram obtidos num espectrómetro *Bruker Avance III* 400 MHz, com uma sonda de detecção tripla TIX 5 mm. Foram usados diferentes solventes deuterados, dependendo do tipo de amostra a analisar.

#### **3.6.2. Análise Termogravimétrica (TGA)**

A análise de TGA foi levada a cabo num equipamento da marca *TA Instruments* modelo Q500, num intervalo de temperatura de 25 a 600 °C e com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo de azoto de 50 ml/min). O *software TA Instruments version 4.2E Build 4.2.0.38* foi usado para o tratamento de dados.

#### **3.6.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)**

As análises de DSC foram realizadas utilizando o equipamento da marca *TA Instruments* modelo Q100, equipado com uma unidade de arrefecimento RSC90. As amostras foram analisadas em três ciclos (25 a 200 °C; 200 a -80 °C e -80 a 200 °C) com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de azoto. O *software TA Instruments version 4.2E Build 4.2.0.38* foi usado para tratamento de dados. As massas de amostra utilizadas variaram entre 5 e 10 mg.

#### **3.6.4. Análise dinâmica termomecânica (DMTA)**

As análises térmicas dinâmico-mecânicas foram realizadas no equipamento *DMA 242E Artemis*. Os provetes foram analisados no modo de *single cantilever*. O equipamento foi operado a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, de 20 a 150 °C em modo multifrequência (1, 5, 10 Hz).

### 3.6.5. Ensaios de tração

Os ensaios de tração foram realizados no equipamento da marca *Chatillon TCD 1000* conectado a um computador com *software Chatillon TCD 1000* versão 3.5 no qual a informação foi registada e guardada. Todas as amostras foram tracionadas a uma velocidade de 10 mm/min e temperatura ambiente depois de 48 horas de armazenamento. Para cada tipo de material, foram testados entre 4 a 6 amostras (em fios ou provetes).

### 3.6.6. Testes de migração

Para cumprir o regulamento que estabelece as normas de migração para o fabrico de materiais e objetos de matéria plástica<sup>58</sup> e garantir a permanência do plastificante na matriz polimérica<sup>59</sup>, foram levados a cabo testes de migração de plastificante em três líquidos simuladores: água (simulador “A”) para representar alimentos aquosos (pH > 4,5); ácido acético aquoso a 3 % (v/v) (simulador “B”) para representar alimentos aquosos ácidos (pH < 4,5); 10 % (v/v) de etanol aquoso (simulador “C”) para simular produtos alimentares alcoólicos, comumente utilizados para simplificar os testes de migração para fins de conformidade regulamentar desde que os simuladores sejam menos complexos quimicamente que os alimentos<sup>60</sup>.

Inicialmente, os provetes foram mantidos em estufa a 50 °C até a sua utilização. Em seguida estes foram pesados, registadas as suas massas e imersos completamente nos líquidos simuladores com volumes iguais de 25 ml, contidos em frascos de vidro identificados e fechados com tampas metálicas. Os provetes em frascos foram armazenados numa estufa a 40 °C onde permaneceram 2 e 10 dias. Terminado o tempo de teste, os provetes foram retirados dos líquidos simuladores e secos em estufa a 50 °C até peso constante. Em paralelo, as soluções (simuladores e resíduos) foram transferidas para balões de fundo redondo de 100 ml e evaporadas. Os balões foram secos em estufa a 50 °C até peso constante. Em seguida os resíduos nos balões foram lavados em água deuterada e analisados por RMN de protão.

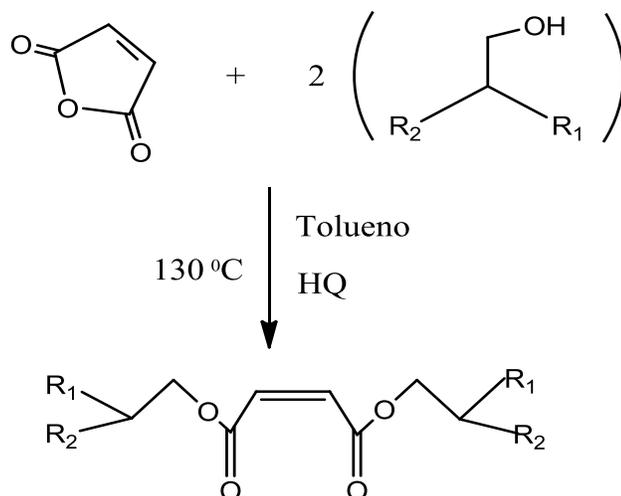
## IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos apenas os resultados obtidos com a utilização das misturas (PLA/plastificante) produzidas por dissolução e misturas com oligómero de LA-HEMA de maior peso molecular teórico ( $\approx 5000$  g/mol) como plastificante, uma vez que estes materiais apresentaram resultados preliminares promissores para estudo e avaliação subsequente. Contrariamente, os materiais misturados fisicamente, isto é, sem o uso de solvente e misturas com OLA-HEMA de baixo peso molecular ( $\approx 1000$  g/mol) (Anexo 1: tabelas 18 e 19) tiveram resultados preliminares pouco promissores (Anexo 2: figura 36 e tabela 20).

### 4.1. Síntese dos plastificantes

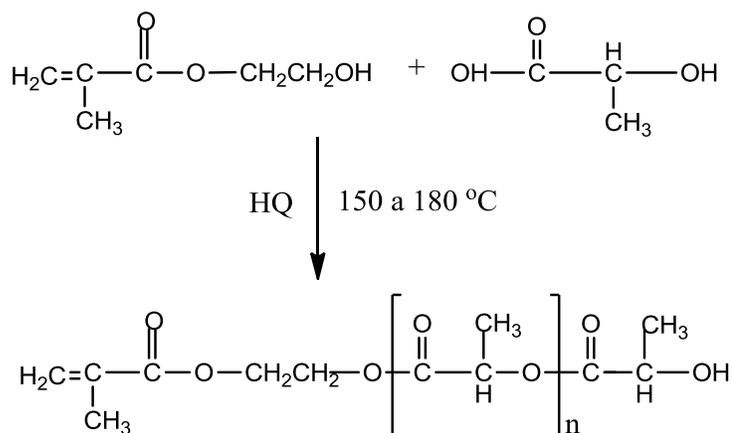
Tal como referido anteriormente, este trabalho tem como principal objetivo a plastificação do PLA com recurso a REx, usando como plastificantes um álcool ramificado, e respectivo diéster, e um oligómero de LA com ligações duplas terminais. A REx dá-se na presença de um iniciador radicalar que, ao decompor-se, cria radicais na estrutura do PLA capazes de ‘atacarem’ ligações duplas. Quando se pretende ligar covalentemente um plastificante com grupos hidroxilo livres, usa-se o MA, que liga através da sua ligação dupla à cadeia de PLA, deixando pendente um grupo anidrido. É com este grupo que o grupo hidroxilo do plastificante vai reagir, levando à abertura do anel e à consequente ligação covalente através de uma ligação éster do plastificante à cadeia do PLA. Quando o plastificante tem uma ligação dupla, não é necessário introduzir o MA na formulação, na medida em que o plastificante se liga diretamente à cadeia de PLA pela ligação dupla.

De estudos preliminares (sem REx) sabia-se que o álcool ramificado era efetivo em plastificar o PLA, pelo que para além de usar-se este mesmo álcool no processo de REx, decidiu-se usar também um diéster derivado deste composto. Este diéster, obtido a partir da reação do MA com o álcool (figura 16), apresenta na sua estrutura uma ligação dupla, flanqueada por duas unidades do álcool ramificado, o que se pensou que se poderia traduzir num aumento da eficácia plastificante.



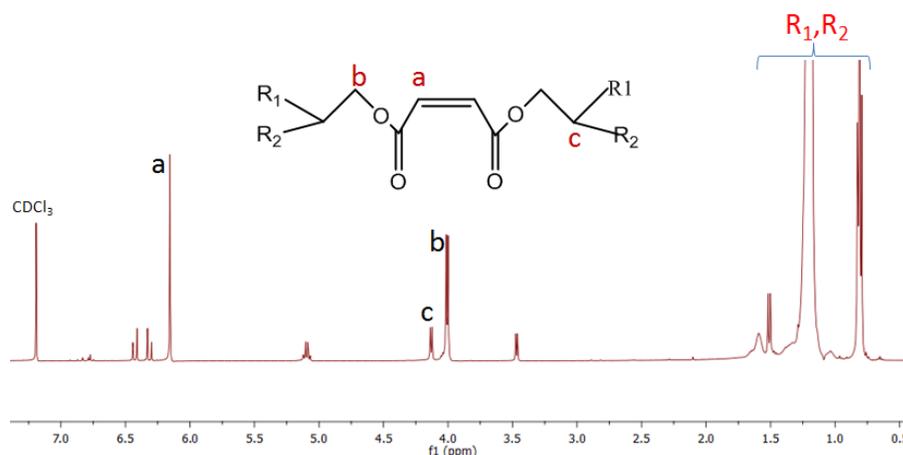
**Figura 16:** Reação de síntese do diéster

Os oligômeros de LA foram já descritos como plastificantes do PLA<sup>36</sup>, no entanto a abordagem seguida foi a da via tradicional, ou seja, sem recurso a REx. Assim, aqui propôs-se a preparação de um oligômero de LA com ligações duplas terminais, para que este pudesse ligar-se covalentemente ao PLA. Para a obtenção deste oligômero funcionalizado, fez-se reagir o LA com o HEMA, de acordo com o apresentado na figura 17.



**Figura 17:** Reação de síntese de OLA-HEMA

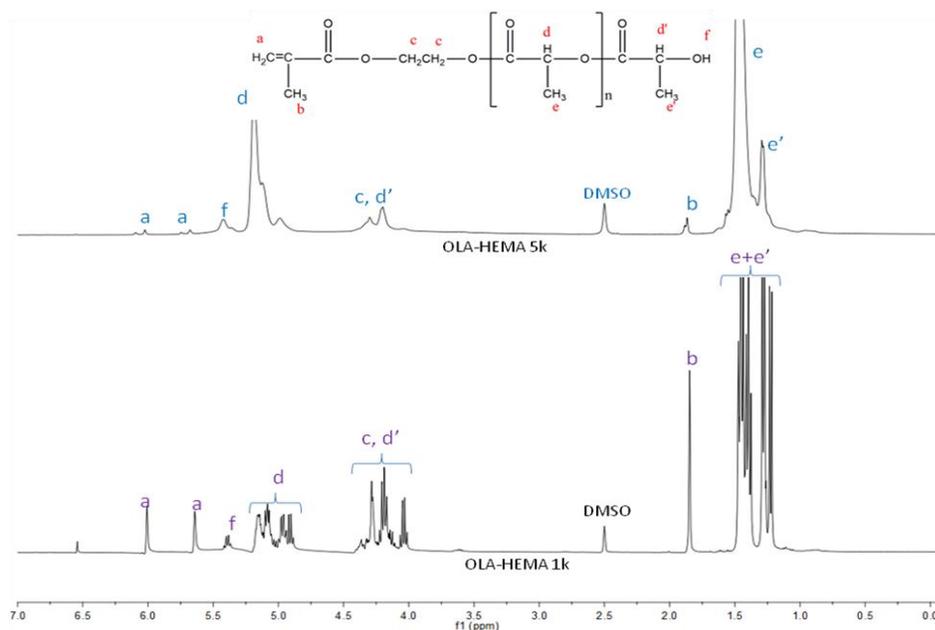
Após terem sido obtidos, tanto o diéster derivado do álcool ramificado como o oligômero de LA com HEMA (OLA-HEMA) foram analisados por <sup>1</sup>H RMN para averiguar o sucesso das reações. A figura 18 apresenta o espectro de <sup>1</sup>H RMN do diéster.



**Figura 18:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do diéster

No espectro apresentado na figura 18 é possível observar um pico a *ca.* 4 ppm (**b**), que corresponde aos prótons do grupo  $-\text{CH}_2$  ligado a um grupo éster. A presença desta ressonância é indicativa do sucesso da reação. O pico a cerca de 6.2 ppm (**a**) corresponde aos prótons da ligação  $\text{CH}=\text{CH}$ . É também de salientar a presença do pico a *ca.* 3.5 ppm, que pertence aos prótons do grupo  $-\text{CH}_2$  ligado a um grupo  $-\text{OH}$ . A presença deste pico indica que nem todo o AR que se encontrava no meio reacional foi consumido na reação de formação do diéster.

Na figura 19 são apresentados os espectros de  $^1\text{H}$  RMN dos oligômeros de LA com os pesos moleculares teóricos de 5000 g/mol (5k) e 1000 g/mol (1k).

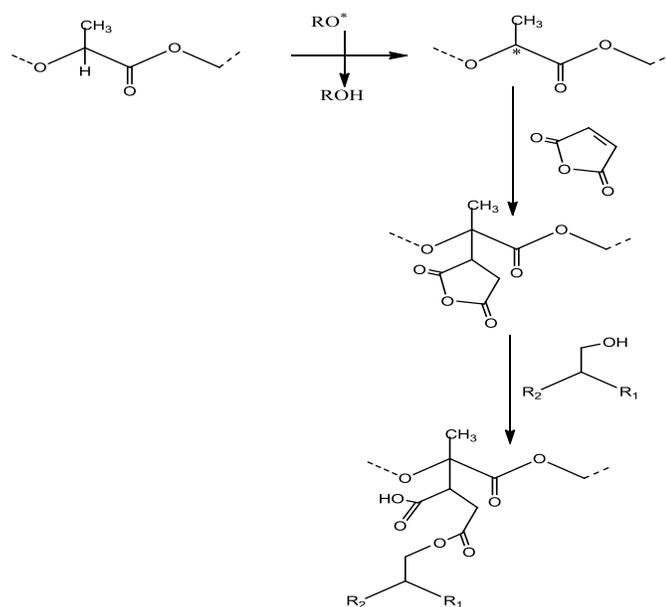


**Figura 19:** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos oligômeros de LA-HEMA

Nos espectros apresentados na figura 19 é possível identificar as ressonâncias correspondentes aos prótons das unidades centrais de LA ( $-CH$  a 5.2 ppm (**d**) e  $-CH_3$  a 1.5 ppm (**e**)), bem como aos prótons pertencentes às unidades de LA terminais ( $-CH$  a 4.2 ppm (**d'**) e  $-CH_3$  a 1.3 ppm (**e'**)). Os sinais designados por (**a**), (**b**), e (**c**) correspondem aos prótons do HEMA. A inexistência de um pico a *ca.* 3.5 ppm (correspondente aos prótons do grupo  $-CH_2$  do HEMA ligado ao grupo  $-OH$ ) em ambos espectros, indica a efetiva incorporação do HEMA na estrutura do LA. Foram ainda calculados os pesos moleculares dos oligômeros usando os valores dos integrais correspondentes às unidades de LA e do HEMA. Os pesos moleculares obtidos foram de 905 g/mol e 7331 g/mol, para o OLA-HEMA 1k e OLA-HEMA 5k, respetivamente.

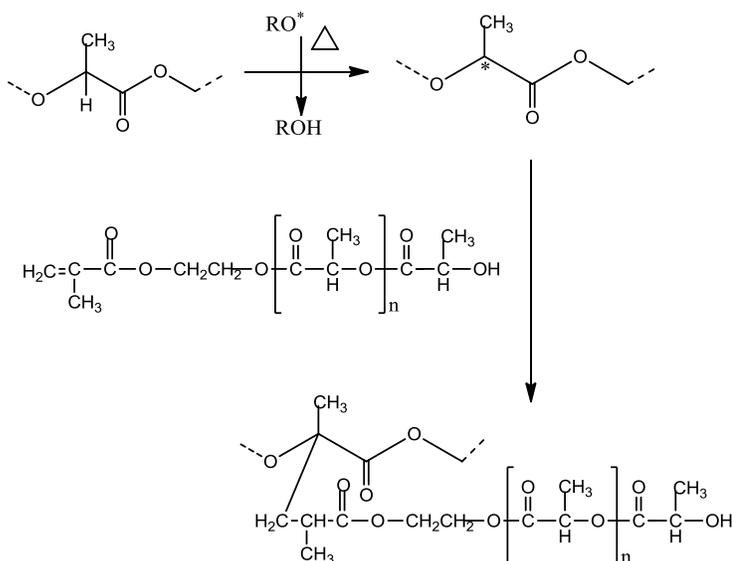
#### 4.2. Reações de enxertia na extrusão reativa

O mecanismo proposto de enxertia do anidrido maleico e em seguida do plastificante é ilustrado na figura 20. Durante a extrusão a temperatura de cerca de 170 °C são gerados, na massa fundida, radicais livres que abstraem hidrogénio da cadeia do PLA criando assim um sítio ativo onde é ligado covalentemente o MA, através das suas ligações duplas. O álcool ramificado na massa fundida, que possui grupos hidroxilo vai por sua vez reagir com as funções anidrido enxertadas nas cadeias de PLA.



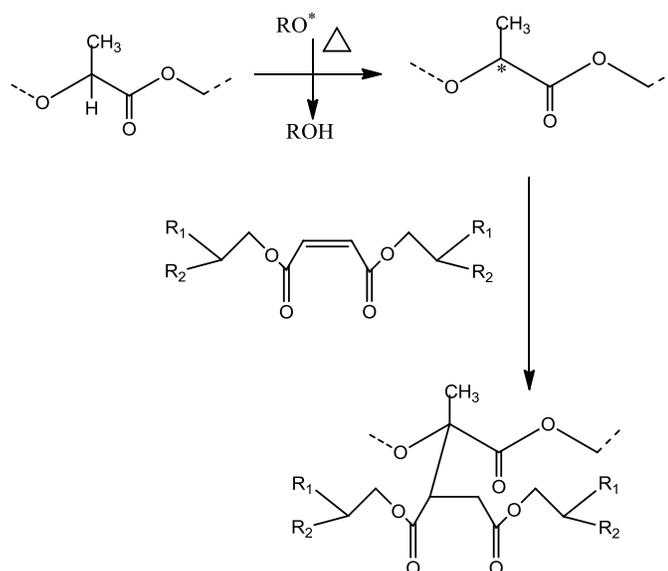
**Figura 20:** Possível mecanismo de enxertia do AR no MA-PLA

O mecanismo proposto de enxertia do OLA-HEMA é ilustrado na figura 21. Neste caso, os radicais gerados por decomposição térmica do iniciador abstraem o hidrogénio da cadeia de PLA, formando um radical que depois vai atacar as ligações duplas do OLA-HEMA, formando-se assim uma ligação covalente entre os dois compostos.



**Figura 21:** Possível mecanismo de enxertia de OLA-HEMA 5k na cadeia de PLA

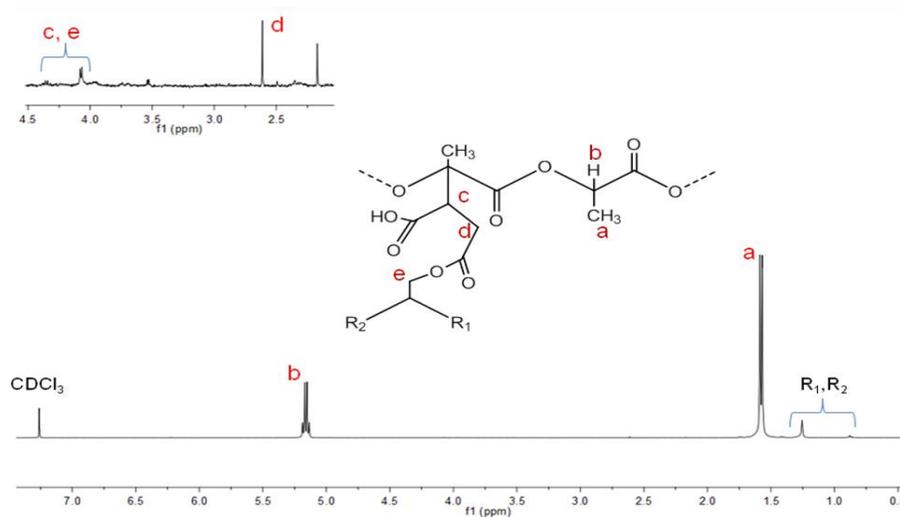
A reação de enxertia do diéster nas cadeias do PLA (figura 22) é semelhante à que ocorre na presença do OLA-HEMA (figura 21).



**Figura 22:** Possível mecanismo de enxertia do diéster na cadeia do PLA

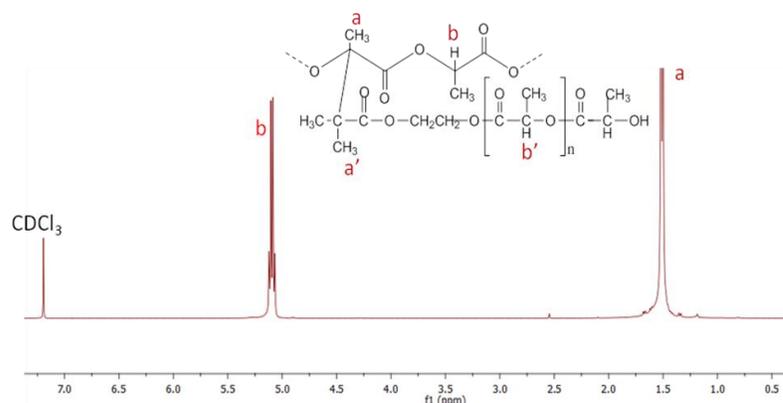
Numa tentativa de averiguar a ligação covalente dos diferentes plastificantes à cadeia de PLA, analisaram-se os produtos obtidos na extrusão por  $^1\text{H}$  RMN. De salientar que os resultados apresentados correspondem às misturas contendo 4 % (m/m) de cada um dos plastificantes.

A partir do espectro na figura 23, é possível identificar as ressonâncias dos prótons pertencentes a cadeia do PLA ( $-\text{CH}$  a 5.17 ppm (**b**) e  $-\text{CH}_3$  a 1.59 ppm (**a**)), bem como dos prótons pertencentes às ramificações do álcool ( $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$  entre 0.88 a 1.26 ppm). A ressonância a *ca.* 2.63 ppm (**d**) corresponde aos prótons do grupo  $-\text{CH}_2$  ligado ao grupo carbonilo da ligação éster, resultante da abertura do anidrido succínico pelo grupo  $-\text{OH}$  do álcool ramificado. A existência do pico a 4.1 ppm (**e**) confirma a ligação covalente do AR à cadeia de PLA, mediada pelo anidrido. No entanto, a ressonância a 3.53 ppm, corresponde aos prótons do grupo  $-\text{CH}_2$  ligado ao  $-\text{OH}$  do AR, o que indica que nem todo o AR foi ligado covalentemente à cadeia de PLA.



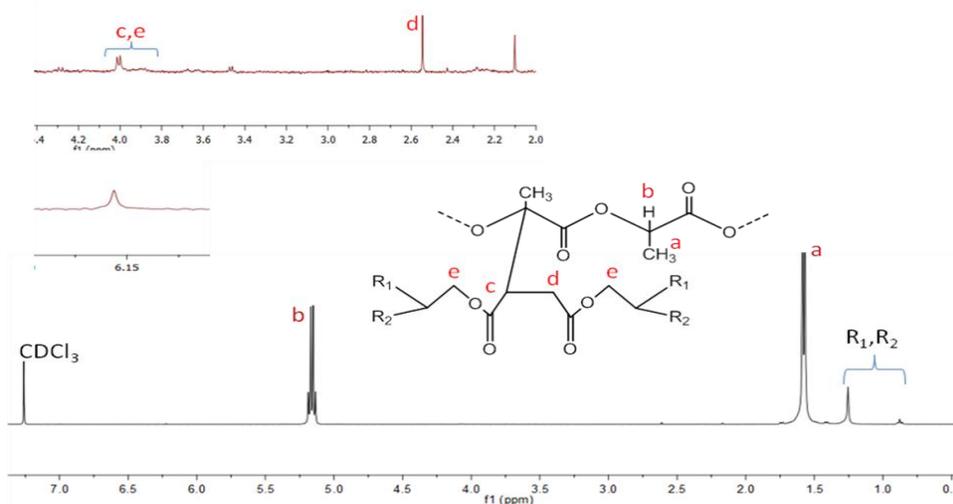
**Figura 23:** Espectro RMN  $^1\text{H}$  do produto resultante da REx do PLA com o AR

Nas misturas em que foi usado como plastificante o OLA-HEMA 5k, dada a semelhança entre os ambientes químicos dos prótons dos dois componentes (figura 24), torna-se complicado avaliar se a enxertia foi ou não bem sucedida através da análise de  $^1\text{H}$  RMN.



**Figura 24:** Espectro RMN  $^1\text{H}$  do produto da REx do PLA com OLA-HEMA 5k

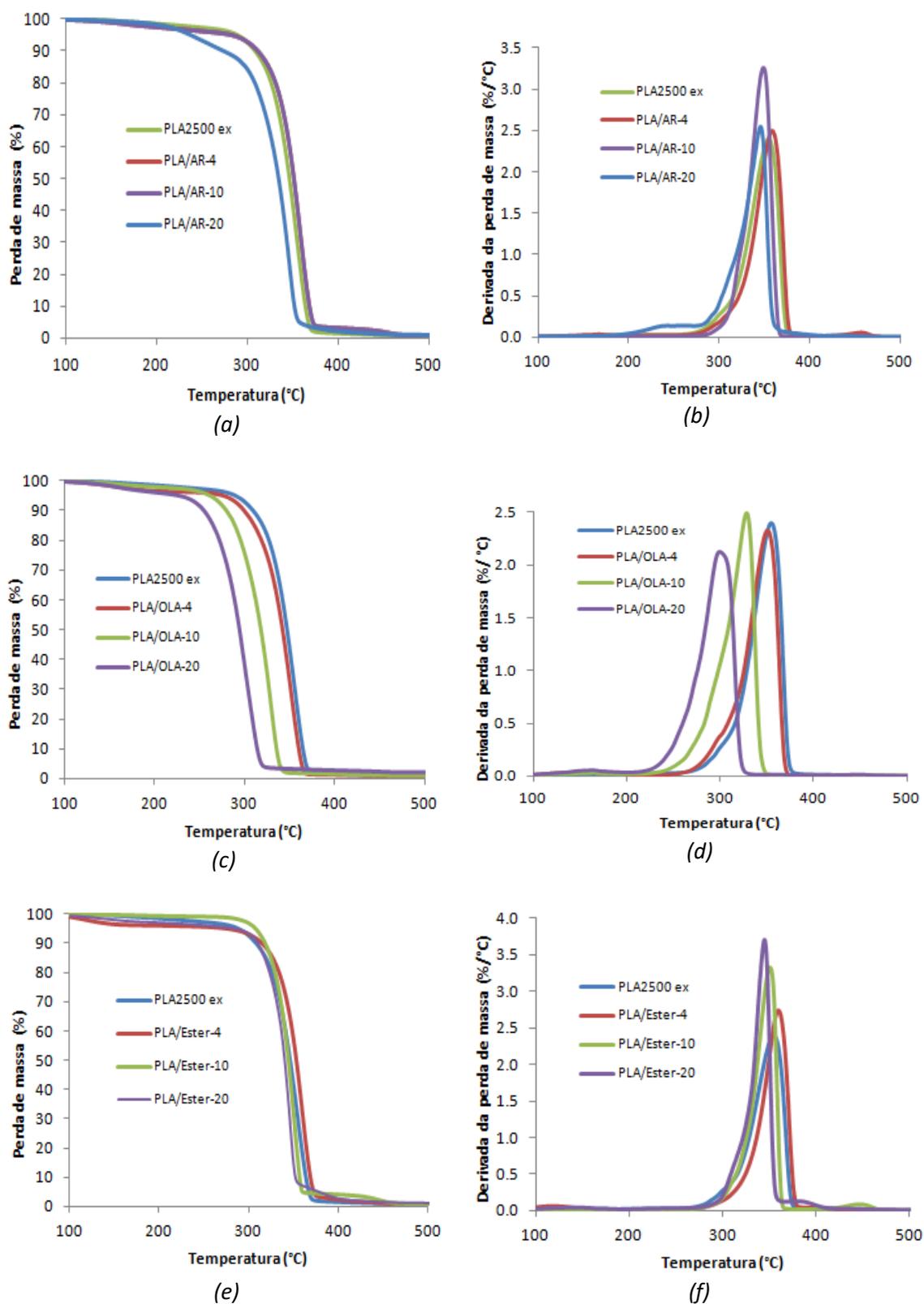
A ligação covalente do diéster à cadeia de PLA pode observar-se pela presença da ressonância correspondente aos prótons  $-\text{CH}_2$  a 2.54 ppm (**d**) na figura 25. A presença do pico a ca. 6 ppm com menor intensidade, pertencente aos prótons da ligação dupla do diéster indica que nem todo o diéster se ligou covalentemente à cadeia de PLA.



**Figura 25:** Espectro RMN  $^1\text{H}$  do produto da REx do PLA com diéster

### 4.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

Estudos de TGA foram efetuados sobre os materiais plastificados para determinar o impacto dos plastificantes na estabilidade térmica dos sistemas PLA-plastificante. As curvas termogravimétricas são apresentadas na figura 26.



**Figura 26:** Curvas de perda de massa e correspondentes derivadas em função da temperatura, (a) e (b) para álcool ramificado; (c) e (d) para OLA-HEMA 5k; (e) e (f) para diéster respetivamente, em comparação com PLA puro.

A partir das curvas (figura 26), é possível verificar que todos os materiais, com exceção do PLA/AR-20, apresentam um estágio principal de perda de massa correspondente à degradação das ligações éster. No caso da amostra PLA/AR-20, a perda de massa inicial, entre os 200 °C e os 300 °C, correspondente a cerca de 16 % de perda de massa, poderá dever-se à perda do plastificante. Este resultado pode indicar que no caso em que se usou 20 % (m/m) do AR, grande parte deste não se ligou covalentemente à cadeia de PLA. A tabela 11 apresenta as temperaturas de interesse retiradas das curvas termogravimétricas das diferentes amostras.

**Tabela 11:** Temperaturas de interesse retiradas da análise termogravimétrica:  $T_{5\%}$ , temperatura à qual as amostras perdem 5 % da sua massa inicial;  $T_{10\%}$ , temperatura à qual as amostras perdem 10 % da sua massa inicial;  $T_p$ , temperatura de pico.

Designação da amostra	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_p$ (°C)
PLA2500 ex	299	311	347
PLA/AR-4	280	312	360
PLA/AR-10	313	321	350
PLA/AR-20	272	355	347
PLA/OLA-4	273	299	351
PLA/OLA-10	260	280	330
PLA/OLA-20	224	254	300
PLA/Ester-4	271	315	360
PLA/Ester-10	319	359	351
PLA/Ester-20	310	353	345

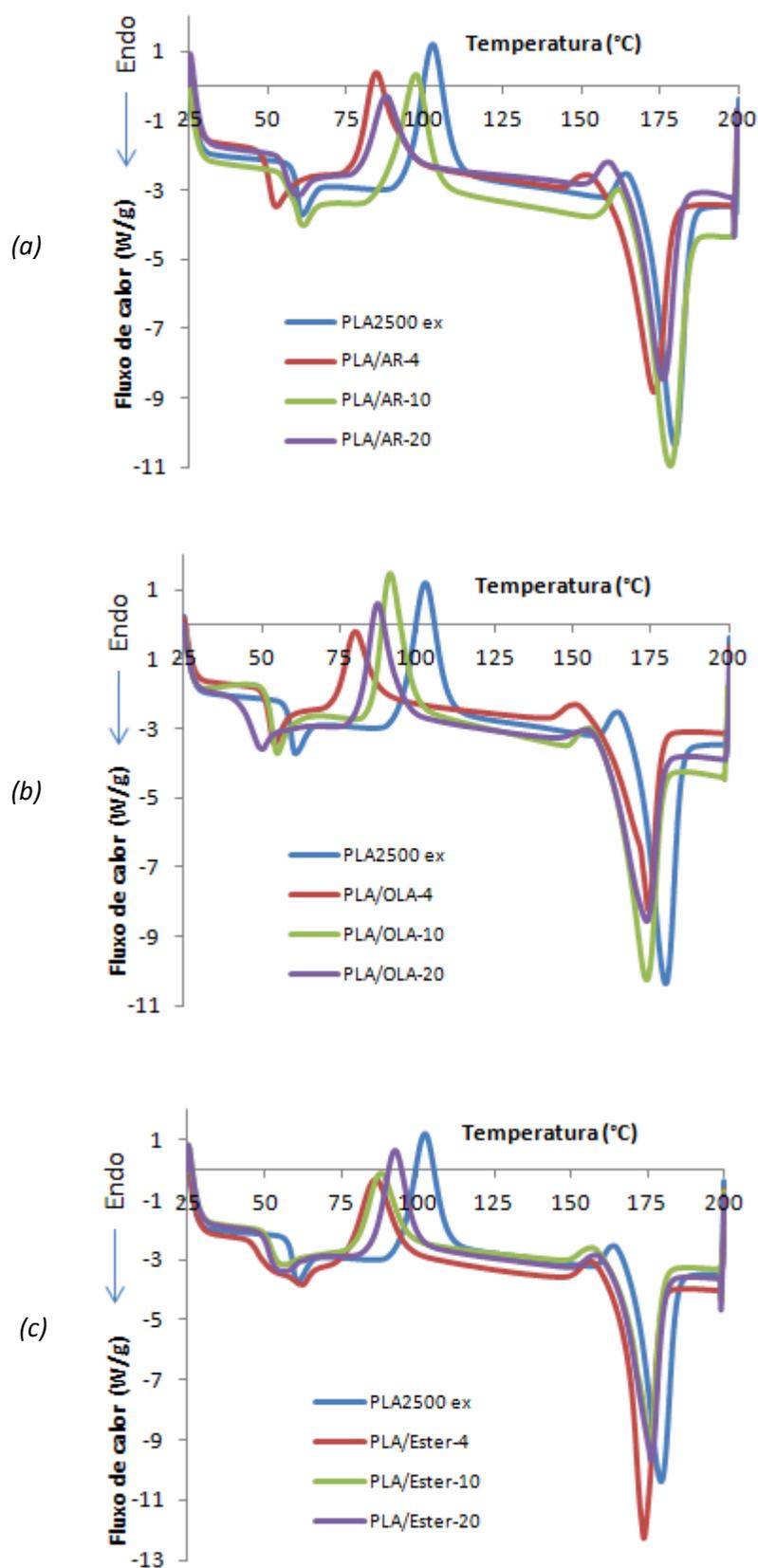
Da tabela 11, verifica-se que as amostras de PLA com plastificante apresentam valores de  $T_{5\%}$  inferiores aos do PLA puro, sendo as únicas exceções as amostras PLA/AR-10, PLA/Ester-10 e PLA/Ester-20. De entre todas as amostras estudadas, as de PLA/OLA-10 e PLA/OLA-20 são aquelas que apresentaram menor estabilidade térmica. Este resultado poderá estar relacionado com a degradação inicial das cadeias oligoméricas de LA, cujos produtos de degradação podem depois ter um efeito catalítico na degradação da cadeia principal de PLA, fazendo com que esta ocorra a temperaturas mais baixas. Um resultado semelhante foi obtido por Burgos *et al.*<sup>59</sup>

aquando da plastificação de PLA com OLA, por métodos convencionais, não tendo os autores avançado com qualquer tipo de explicação.

Os resultados obtidos, ainda assim, indicam que as amostras com plastificantes têm uma estabilidade térmica considerável, sendo as temperaturas de degradação dos materiais bastante superiores aquelas que se utilizam no processo de extrusão (135 a 177 °C).

#### **4.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)**

Os eventos térmicos do PLA puro e das amostras com plastificante após extrusão, abaixo da temperatura de degradação foram avaliados por DSC. Na figura 27 estão representadas as curvas de fluxo de calor em função da temperatura respeitantes ao 1º ciclo de aquecimento, para os materiais em estudo.



**Figura 27:** Curvas de fluxo de calor do 1º ciclo de aquecimento de misturas com (a) AR, (b) OLA-HEMA 5k e (c) diéster, comparadas com PLA puro.

Todas as amostras extrudidas na presença dos diferentes plastificantes têm curvas de fluxo de calor com perfil similar à do PLA puro, sendo possível detetar três eventos térmicos: a transição, a cristalização a frio (do inglês *cold crystallization*), e a fusão. O ombro que se observa imediatamente antes da fusão é definido como sendo a pre-fusão<sup>44</sup>.

A tabela 12 apresenta as temperaturas de interesse retiradas das curvas de fluxo de calor correspondentes ao 1º ciclo de aquecimento.

**Tabela 12:** Dados de interesse retirados das curvas de fluxo de calor do 1º ciclo de aquecimento ( $T_g$ : temperatura de transição vítrea;  $T_m$ : temperatura de fusão,  $T_{cc}$ : temperatura de cristalização a frio), entalpias de cristalização ( $\Delta H_{cc}$ ) e fusão ( $\Delta H_m$ ) e percentagem de cristalinidade ( $\chi$ ).

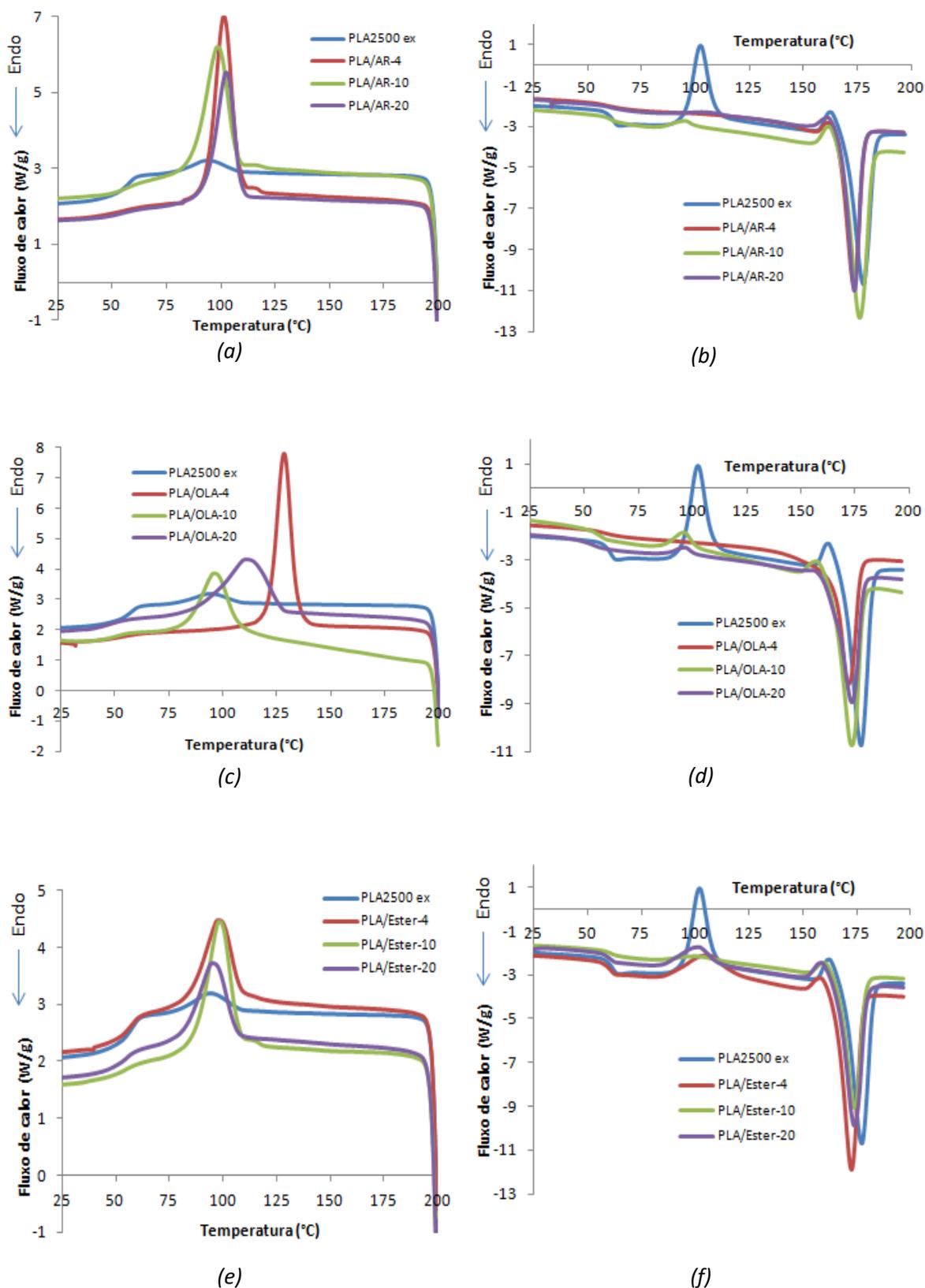
Designação da amostra	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$\chi$ (%)
PLA2500 ex	60	180	103	56	36	22
PLA/AR-4	51	173	85	49	23	28
PLA/AR-10	60	178	97	63	34	32
PLA/AR-20	56	176	88	57	23	36
PLA/OLA-4	53	174	80	47	17	33
PLA/OLA-10	53	174	91	61	32	31
PLA/OLA-20	47	173	87	53	32	28
PLA/Ester-4	48	174	86	44	21	25
PLA/Ester-10	53	176	88	49	25	26
PLA/Ester-20	52	176	93	48	27	23

$$\chi = (\Delta H_m - \Delta H_{cc}) / \Delta H_m \times 100 \% ; \Delta H_m = 93.4 \text{ J/g para PLA } 100 \% \text{ cristalino}$$

Da Tabela 12 pode verificar-se que os plastificantes, nas percentagens adequadas, foram eficazes em promover uma redução da  $T_g$  face ao PLA puro. O OLA-HEMA na percentagem de 20 % (m/m), o diéster na percentagem de 4 % (m/m) e o AR também na percentagem de 4 % (m/m) levaram a uma redução na  $T_g$  em cerca de 13 °C, 12 °C e 9 °C, respetivamente. O decréscimo da  $T_g$  devido à presença dos plastificantes não é tão acentuado como o verificado na literatura para plastificantes de base PEG, onde este decréscimo chegou a atingir 40 °C<sup>55</sup>. Interessante notar que o decréscimo da  $T_g$  não é proporcional à quantidade de plastificante na mistura, parecendo existir uma percentagem ótima para cada um deles. Tal facto poderá estar relacionado com a estrutura de cada um dos plastificantes, e da ‘afinidade’ que este possui para

com o PLA, bem como do equilíbrio entre a quantidade do plastificante e a quantidade das zonas cristalinas formadas durante o aquecimento. Verifica-se ainda que todos os plastificantes, para todas as percentagens testadas levaram a um decréscimo da  $T_{cc}$ , o que é indicativo de que as cadeias cristalizam a temperaturas mais baixas, devido a um aumento da mobilidade das cadeias de PLA<sup>61</sup>. Relativamente à cristalinidade das amostras, verifica-se que esta aumenta com adição do plastificante. A maior mobilidade das cadeias leva a que estas possam empacotar de uma forma mais eficaz, com conseqüente aumento da cristalinidade. O mesmo comportamento já foi observado para amostras de PLA plastificado por REx com PEG<sup>55</sup>.

Os resultados apresentados na figura 27 e tabela 12 correspondem à análise do fio que sai diretamente da extrusão e é arrefecido em banho de água. No entanto, é de todo conveniente que se conheça o comportamento do mesmo quando sujeito a um arrefecimento, após a sua fusão, uma vez que, para a preparação dos provetes do tipo *dog-bone-shape*, o fio extrudido é sujeito a fusão e depois arrefecido até à temperatura ambiente, de forma lenta. Assim sendo, o material resultante do 1º ciclo de aquecimento foi depois arrefecido, e aquecido novamente. As curvas de fluxo de calor relativas ao arrefecimento e 2º aquecimento estão representadas na figura 28.



**Figura 28:** Curvas de fluxo de calor dos ciclos de arrefecimento e 2º aquecimento de misturas (a) e (b) para AR, (c) e (d) para OLA-HEMA 5k, (e) e (f) para diéster, respetivamente, comparadas com PLA puro.

As curvas de fluxo de calor das amostras de PLA com plastificante (figura 28) apresentam algumas diferenças, nomeadamente no que respeita ao pico de cristalização e à transição vítrea. As amostras PLA/AR-4, PLA/AR-20 e PLA/OLA-4 não apresentam pico de cristalização na etapa de aquecimento e a  $T_g$  também não é detetada. Para estas amostras, a cristalização dá-se na etapa de arrefecimento. Nas restantes amostras, a cristalização ocorre na etapa de arrefecimento, mas esta não é completa, na medida em que no ciclo de aquecimento subsequente ocorre também cristalização. Nestes casos a  $T_g$  é passível de ser determinada, muito embora se apresente mais alargada. O PLA puro é o único material que a sua cristalização ocorre essencialmente no ciclo de aquecimento. Nota-se também um pico de cristalização na etapa de arrefecimento, mas este não é tão notório quanto o que se observa no caso das amostras com plastificante. O facto de as amostras com plastificante cristalizarem, totalmente ou em parte, no arrefecimento indica que os mesmos podem atuar como agentes de nucleação. O facto de a  $T_g$  não ser detetada ou não se apresentar bem definida no 2º ciclo de aquecimento indica que os domínios cristalinos formados no arrefecimento impedem ou dificultam o movimento dos domínios amorfos. Este comportamento também foi reportado para PLA plastificado com PEG por REx<sup>57</sup>.

Na tabela 13 apresentam-se as temperaturas de interesse retiradas das curvas de fluxo de calor para os diferentes materiais, bem como as entalpias correspondentes à fusão e cristalização.

**Tabela 13:** Dados de interesse retirados das curvas de fluxo de calor dos ciclos de arrefecimento e 2º aquecimento ( $T_c$ : temperatura de cristalização e  $\Delta H_c$ : entalpia de cristalização no arrefecimento).

Designação da amostra	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\chi$ (%)
PLA2500 ex	62	178	102	94 <sup>a)</sup>	61	30	5	33
PLA/AR-4	n.d.	174	n.d.	101	44	n.d.	36	47
PLA/AR-10	61	176	95	98	65	2	32	67
PLA/AR-20	n.d.	174	n.d.	102	54	n.d.	32	58
PLA/OLA-4	n.d.	172	n.d.	128	40	n.d.	44	43
PLA/OLA-10	58	174	96	96	59	6	27	57
PLA/OLA-20	58	174	97	110	47	3	39	48
PLA/Ester-4	61	173	106	98	43	12	13	33
PLA/Ester-10	61	174	101	98	48	3	25	48
PLA/Ester-20	60	174	102	95	52	11	17	44

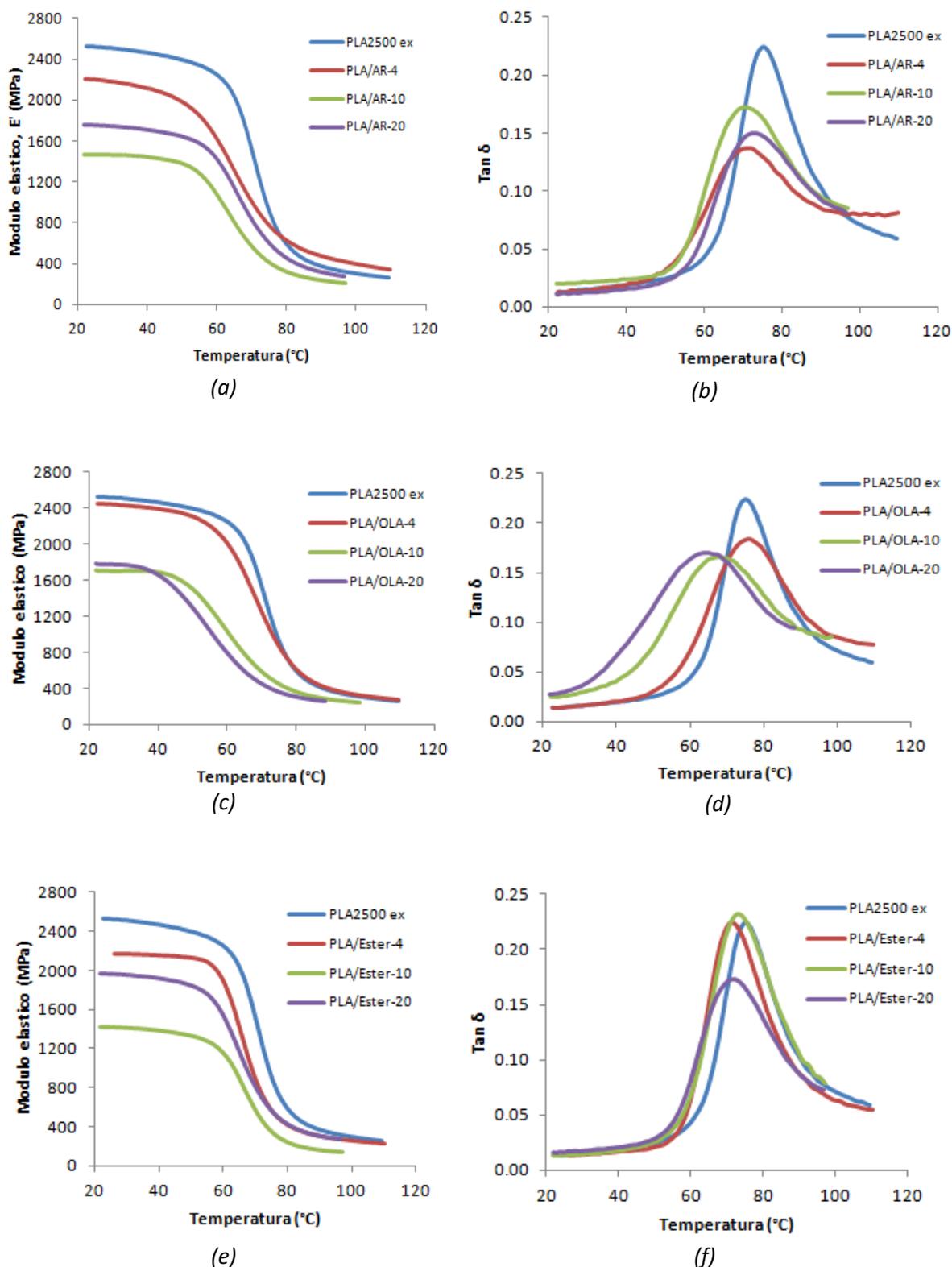
$$\chi = (\Delta H_m) / \Delta H_m^\circ \times 100 \% \text{ ou } \chi = (\Delta H_m - \Delta H_{cc}) / \Delta H_m^\circ \times 100 \%; \Delta H_m^\circ = 93.4 \text{ J/g para PLA } 100 \% \text{ cristalino};$$

a) Pico alargado; n.d.= não detetado.

Os resultados apresentados na tabela 13 indicam um decréscimo modesto da  $T_g$  quando o material é sujeito a um arrefecimento, a partir do respetivo fundido. O maior decréscimo obtido foi de 4 °C, para as formulações PLA/OLA-10 e PLA/OLA-20. Em todos os casos se observa um aumento da  $T_c$  com a adição de plastificantes, o que indica que os materiais começam a cristalizar mais cedo que o PLA puro quando arrefecidos. Este facto deve-se à maior mobilidade das cadeias do PLA conferida pela presença do plastificante. Este facto contribui também para o aumento da cristalinidade das amostras face ao PLA puro. Estes resultados indicam que um processamento adicional aos materiais plastificados (fusão, seguido de arrefecimento) poderá alterar de forma significativa as suas propriedades.

#### **4.5. Análise dinâmica termo-mecânica (DMTA)**

A influência da adição dos plastificantes nas propriedades termomecânicas do PLA foi avaliada por DMTA. De notar que os provetes sujeitos a análise resultaram da prensagem a quente do fio extrudido, seguido de arrefecimento. A figura 29 apresenta os traços de DMTA dos diferentes materiais em estudo neste trabalho.



**Figura 29:** Curvas de módulo elástico e correspondentes  $\tan \delta$  em função da temperatura a 1 Hz, (a) e (b) para álcool ramificado; (c) e (d) para OLA-HEMA 5k; (e) e (f) para diéster respetivamente, comparadas com PLA puro.

Dos traços de DMTA apresentados na figura 29 é possível verificar que a introdução de plastificante levou a um decréscimo significativo do módulo elástico das amostras, com excepção da amostra PLA/OLA-4. A justificação para este comportamento poderá estar no facto de as cadeias poliméricas nesta amostra terem facilidade em se organizarem, dando origem a uma estrutura mais coesa. Na verdade, a análise de DSC para esta amostra (ciclo de arrefecimento) revela que esta tem uma  $T_c=128$  °C, indicando que pode cristalizar numa fase muito inicial do seu arrefecimento. Relativamente aos perfis de  $\tan \delta$ , verifica-se um deslocamento das curvas para temperaturas mais baixas, com a adição dos plastificantes. Este deslocamento da curva é mais notório para as amostras plastificadas com 10 % (m/m) e 20 % (m/m) de OLA-HEMA. De salientar que na gama de temperaturas testada existe apenas um pico na  $\tan \delta$ , o que indica que os dois componentes na mistura (PLA e plastificante) são miscíveis. A tabela 14 apresenta os valores de  $E'$  a 25 °C e as  $T_\alpha$  das diferentes misturas, determinados pelo pico do traço da  $\tan \delta$ , a 1 Hz.

**Tabela 14:** Temperaturas de transição alfa ( $T_\alpha$ ) e módulo elástico ( $E'$ ) determinados por DMTA

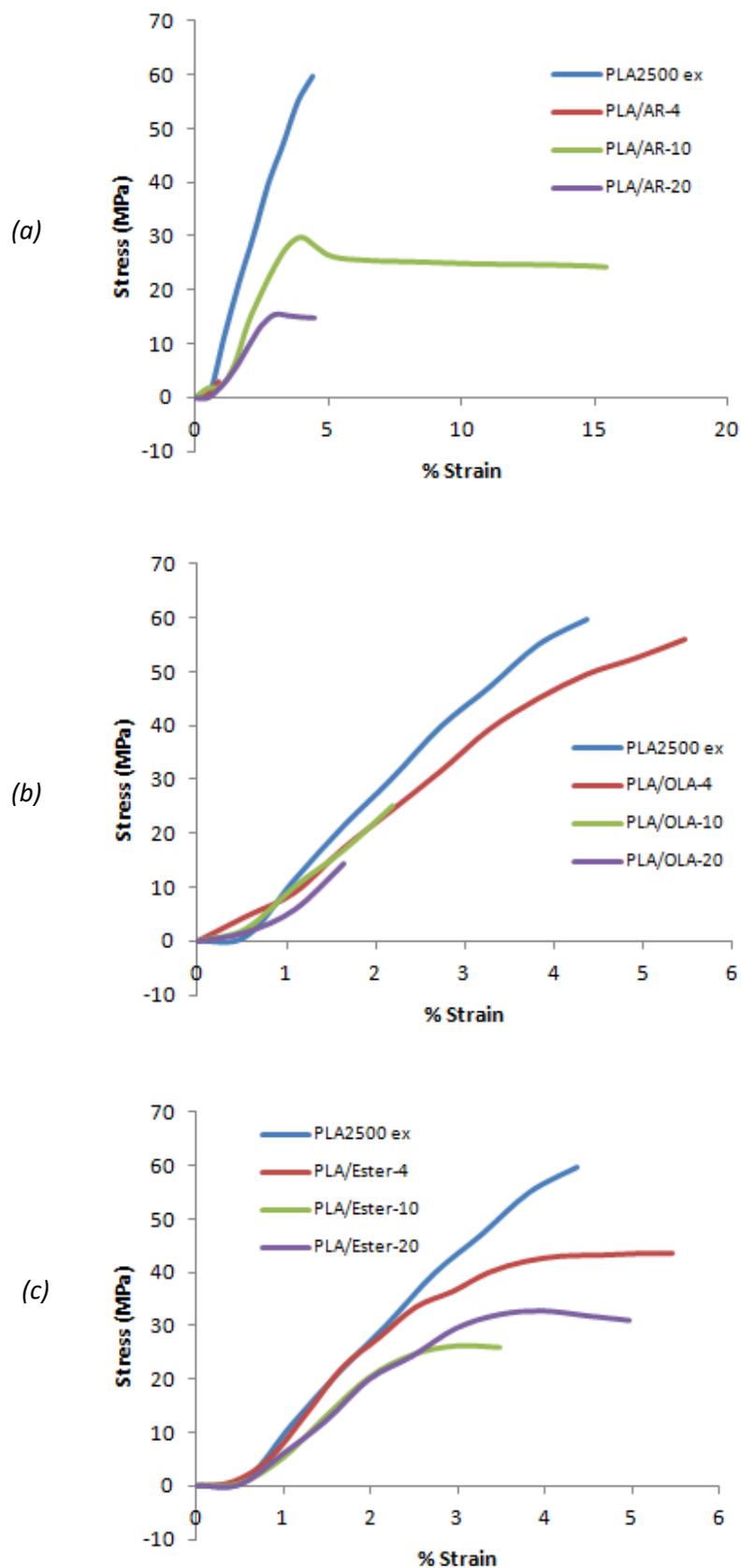
Amostra	$T_\alpha$ (°C)	$E'_{25\text{ °C}}$ (MPa)
PLA2500 ex	75	2524
PLA/AR-4	71	2203
PLA/AR-10	70	1468
PLA/AR-20	73	1757
PLA/OLA-4	76	2447
PLA/OLA-10	68	1698
PLA/OLA-20	65	1775
PLA/Ester-4	71	2168
PLA/Ester-10	73	1415
PLA/Ester-20	72	1967

Relativamente aos materiais plastificados, verifica-se uma redução considerável do  $E'$  para o PLA plastificado com 10 % (m/m) de diéster (1415 MPa) em relação ao PLA puro (2524 MPa). No entanto, os melhores resultados em termos de redução de  $T_g$  foram obtidos para o PLA/OLA-10 (ca. de 7 °C) e para o PLA/OLA-20 (ca. 10 °C). Estes resultados vão de encontro aos obtidos por DSC (tabela 13). Mais uma vez se verifica que a redução no  $E'$  ou  $T_g$  não é proporcional à

quantidade de plastificante, parece existir um ótimo na quantidade que deve ser utilizada para o efeito plastificante ser maximizado (10 % (m/m) para o AR, 10 % (m/m) para o OLA-HEMA e 10 % (m/m) para o diéster).

#### **4.6. Ensaaios de tração**

Numa primeira fase, os fios obtidos após REx foram cortados em pequenos pedaços e reprocessados por prensagem a quente, para a obtenção de provetes do tipo *dog-bone-shape*. Os primeiros provetes a serem testados tinham as dimensões 74×4×3 mm<sup>3</sup>, tendo-se verificado a impossibilidade de ensaiar estes provetes, devido a limitações do equipamento. Optou-se então pela preparação de provetes com as dimensões de 74×4×1 mm<sup>3</sup>, tendo-se verificado que estes já eram passíveis de ser ensaiados na máquina de tração. Na figura 30 estão representadas as curvas de tensão vs deformação para o PLA puro e PLA com os diferentes plastificantes usados, obtidas para os provetes na forma de *dog-bone*.



**Figura 30:** Curvas exemplo de tensão vs alongamento de PLA puro e misturas com (a) AR, (b) OLA-HEMA e (c) diéster na forma de provetes.

Os resultados obtidos em termos de curvas de tensão vs deformação para os provetes em *dog-bone-shape* revelam alguma inconsistência, não se tendo obtido curvas concordantes, mesmo quando usado o mesmo tipo de plastificante. Ainda assim, pode ver-se que o PLA puro apresenta o comportamento típico de um material frágil, não apresentado o chamado ponto de cedência (*yield point*), nem deformação plástica. Nos provetes, este comportamento só foi alterado aquando da introdução de 10 % (m/m) do AR e de 4 % (m/m) do diéster derivado do álcool. No entanto, em nenhum dos casos se observou um aumento significativo no alongamento à rutura. A tabela 15 representa os valores de alongamento à rutura ( $\epsilon$ ) e módulo de Young ( $E$ ) obtidos para os provetes ensaiados.

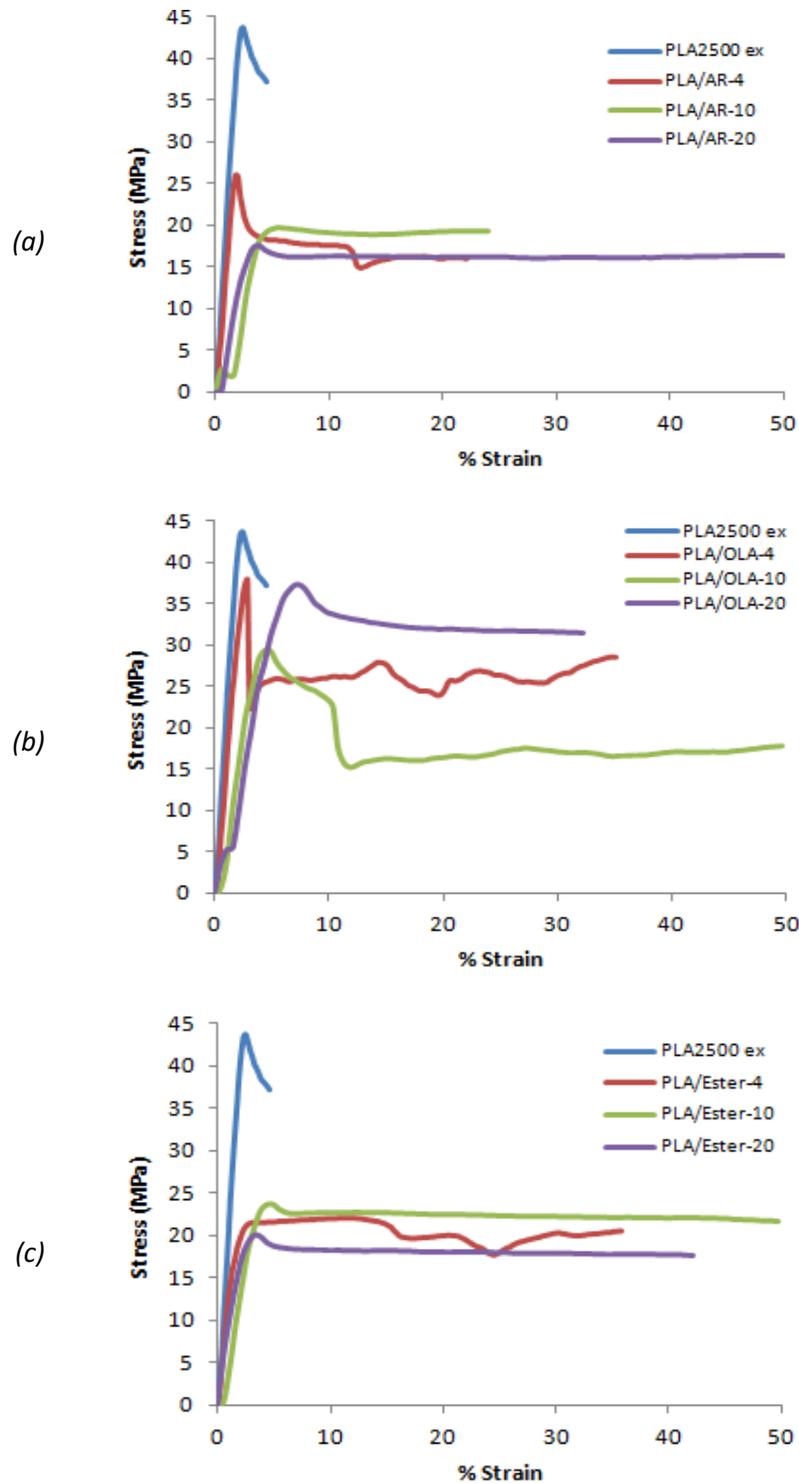
**Tabela 15:** Valores de  $\epsilon$  e  $E$  para as amostras em forma de provete

Amostra	$\epsilon$ (%)	$E$ (MPa)
PLA2500 ex	2.37±0.5	1770±135
PLA/AR-4	5.04±4.8	559±16
PLA/AR-10	13.17±3.2	901±60
PLA/AR-20	4.94±1.6	897±177
PLA/OLA-4	3.99±2.1	1498±224
PLA/OLA-10	2.66±0.4	1371±210
PLA/OLA-20	2.60±0.0	1546±34
PLA/Ester-4	6.80±2.1	1314±253
PLA/Ester-10	3.69±0.6	1330±226
PLA/Ester-20	7.16±1.0	1621±315

Os valores apresentados na tabela 15 mostram que apenas nas misturas com AR se verifica um efeito plastificante, que é traduzido num aumento do valor de  $\epsilon$  e numa diminuição do módulo de Young face ao PLA puro. No caso dos materiais plastificados com OLA-HEMA e diéster, constatou-se ligeiro aumento do valor de  $\epsilon$  e ligeira diminuição do módulo de Young, relativamente à amostra de PLA sem plastificante.

Os resultados de DSC (figura 27 e tabela 12 vs figura 28 e tabela 13) sugerem que se os materiais passarem por um processo de fusão, seguido de arrefecimento, pode haver alterações no seu comportamento térmico, podendo mesmo haver uma diminuição do efeito plastificante (p.e., o DSC mostrou que após o arrefecimento a  $T_g$  das amostras aumentou). Desta forma, optou-se por sujeitar os fios obtidos diretamente da REx aos ensaios de tração. As curvas tensão

vs deformação para os diferentes materiais em estudo são apresentados na figura 32. De referir que as curvas apresentadas foram selecionadas dentro das que mais se pronunciaram no alongamento.



**Figura 31:** Curvas exemplo de tensão vs alongamento de PLA puro e misturas com (a) álcool ramificado, (b) OLA-HEMA e (c) diéster na forma de fios.

Usando as amostras de fio resultantes diretamente do processo de REx, conseguiram-se observar diferenças significativas entre o PLA puro e o PLA com os diferentes plastificantes. Em todas as amostras provenientes da REx, é possível detetar três zonas: (i) a zona elástica, caracterizada por um aumento significativo do valor de tensão até um ponto máximo, o denominado ponto de cedência (*yield point*); (ii) o *onset* da zona plástica, caracterizado por uma diminuição do valor de tensão, e (iii) a zona plástica, onde, para a maioria das amostras, o valor de tensão se mantém constante até ao ponto de rutura. Estes resultados são característicos de materiais que possuem alguma ductilidade. A tabela 16 apresenta os valores de  $\epsilon$  e módulo de Young para as diferentes amostras.

**Tabela 16:** Valores de  $\epsilon$  e módulo de Young para as amostras em forma de fio

Amostra	$\epsilon$ (%)	$E$ (MPa)
PLA2500 ex	4.48±0.5	2233±70
PLA/AR-4	20.01±5.5	1519±219
PLA/AR-10	22.82±2.2	729±141
PLA/AR-20	43.78±9.3	922±60
PLA/OLA-4	160.59±17.4	1936±111
PLA/OLA-10	235.02±160	1027±197
PLA/OLA-20	151.11±45	921±211
PLA/Ester-4	35.69±14	869±192
PLA/Ester-10	230.42±46	980±37
PLA/Ester-20	91.25±46	804±21

De acordo com os valores apresentados na tabela 16 verifica-se que os plastificantes que têm um maior efeito são o diéster derivado do álcool ramificado e o OLA-HEMA, quando usados na percentagem mássica de 10 %. Estes dois plastificantes aumentam significativamente o valor de  $\epsilon$  face ao PLA puro ( $\epsilon_{\text{PLA puro}}=4.48\%$  vs  $\epsilon_{\text{PLA/Ester-10}}=230.42\%$  vs  $\epsilon_{\text{PLA/OLA-10}}=235.02\%$ ), e levam a uma diminuição do módulo de Young ( $E_{\text{PLA puro}}=2233$  MPa vs  $E_{\text{PLA/Ester-10}}=980$  MPa vs  $E_{\text{PLA/OLA-10}}=1027$  MPa). Estes valores são comparáveis aos obtidos na plastificação do PLA por REx com um acrilato derivado do PEG<sup>55</sup>. Estes resultados indicam que os plastificantes usados plastificam de facto o PLA (em maior ou menor extensão) quando este se encontra sob a forma de fio. A não obtenção de resultados similares quando se usaram os provetes na forma *dog-bone* pode

estar relacionado com o processamento (prensagem a quente) adicional a que estes são sujeitos. Aqui, os materiais ficam expostos a temperaturas relativamente altas (160 a 180 °C) durante cerca de 10-15 minutos, o que poderá induzir a ocorrência de algumas reações que de alguma maneira alteram as características do material. Adicionalmente, o arrefecimento lento dos provetes (15 a 20 minutos) após prensagem pode levar a que as cadeias do polímero se possam reorganizar, permitindo um melhor empacotamento das cadeias, conseqüentemente tornando o material rígido e quebradiço, o que não acontece com os materiais produzidos na extrusão onde os fios são arrefecidos com água imediatamente à saída do tambor da extrusora. De facto, os dados obtidos por DSC indicam que as amostras com plastificante têm a capacidade de cristalizar quando arrefecidas lentamente.

#### 4.7. Testes de migração

Por forma a avaliar a migração de plastificante nos materiais plastificados, provetes destes foram imersos em três líquidos simuladores: água, para representar alimentos aquosos (pH > 4.5); ácido acético aquoso a 3 % (v/v) para representar alimentos aquosos ácidos (pH < 4.5); e 10 % (v/v) de etanol para simular produtos alimentares alcoólicos. As amostras testadas foram aquelas que continham na sua constituição 4 % (m/m) de plastificante. A migração do plastificante foi avaliada após 2 e 10 dias de imersão, através da determinação da perda de massa dos provetes e da análise por  $^1\text{H}$  RMN do resíduo resultante da evaporação do líquido simulador. Para efeitos de controlo, provetes de PLA puro foram também sujeitos aos testes.

A perda de massa devida à migração do plastificante foi determinada depois dos provetes retirados de cada líquido simulador serem secos até peso constante, onde a massa seca ( $m_s$ ) foi comparada com a massa inicial ( $m_0$ ) segundo a equação (1). Os resultados obtidos encontram-se na tabela 17.

$$\text{Perda de massa} = \frac{m_0 - m_s}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

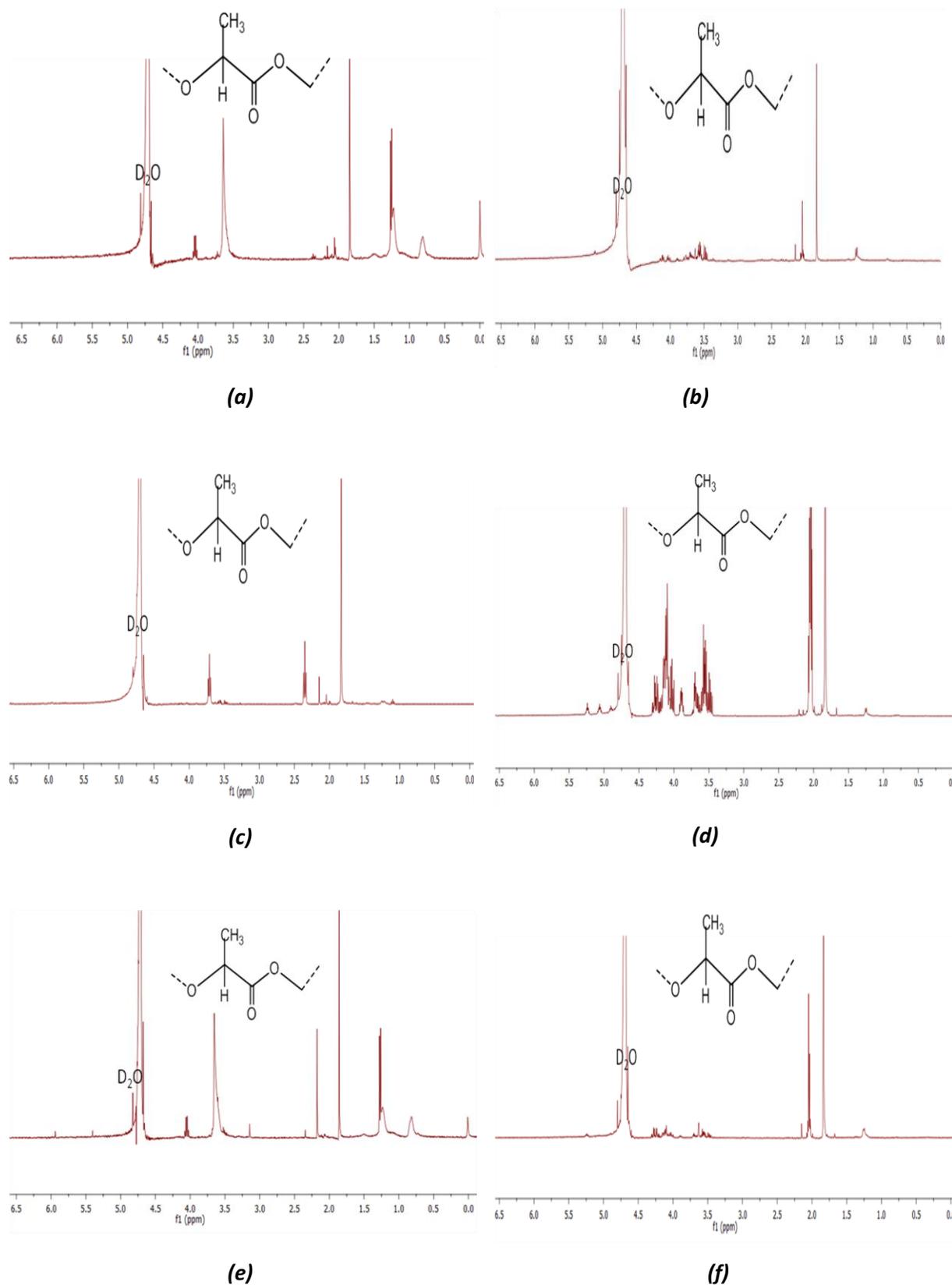
**Tabela 17:** Resumo dos resultados de perda de massa do PLA puro e plastificado

Amostras	Perda de massa em água (%)		Perda de massa em ácido acético (%)		Perda de massa em etanol (%)	
	2 dias	10 dias	2 dias	10 dias	2 dias	10 dias
	PLA2500 ex	0.070	0.015	0.013	0.089	0.066
PLA/AR-4	0.083	0.013	0.012	0.099	0.013	0.093
PLA/OLA-4	0.045	0.015	0.026	0.000	0.155	0.000
PLA/Ester-4	0.054	0.026	0.013	0.087	0.192	0.099

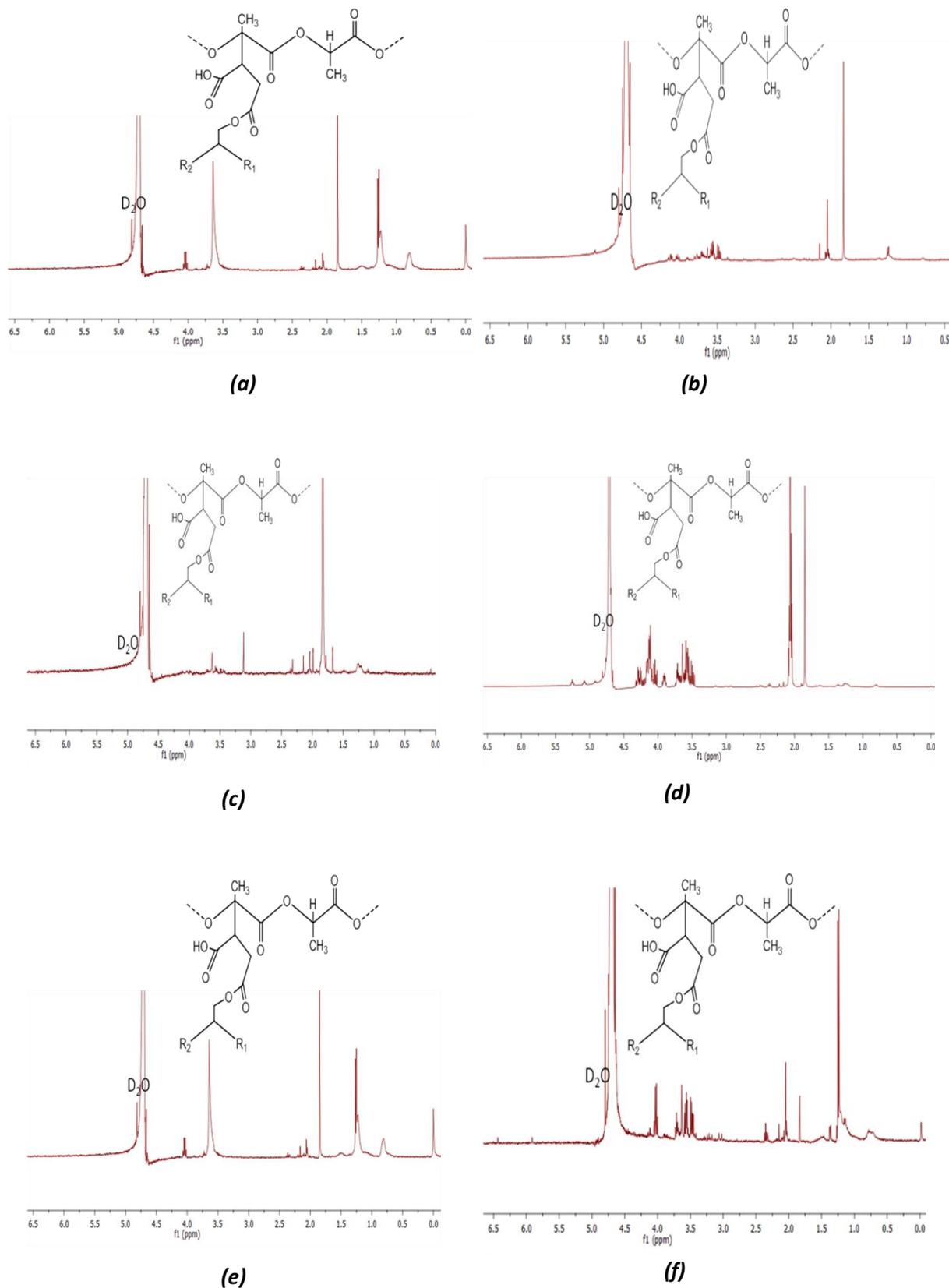
Tal como pode ser observado pela tabela 17, a percentagem de perda de massa nas amostras com plastificante é negligenciável e muito próxima dos valores obtidos para os provetes de PLA puro. Isto é indicativo de que, para o tempo testado e para a percentagem de plastificante usado, a migração de plastificante é insignificante. O baixo valor de perda de massa pode estar relacionado com a hidrofobicidade dos plastificantes, que não tendo afinidade para com a água ou soluções aquosas, levam a um retardamento da migração<sup>62</sup>.

O resíduo resultante da evaporação do líquido simulador foi depois analisado por <sup>1</sup>H RMN.

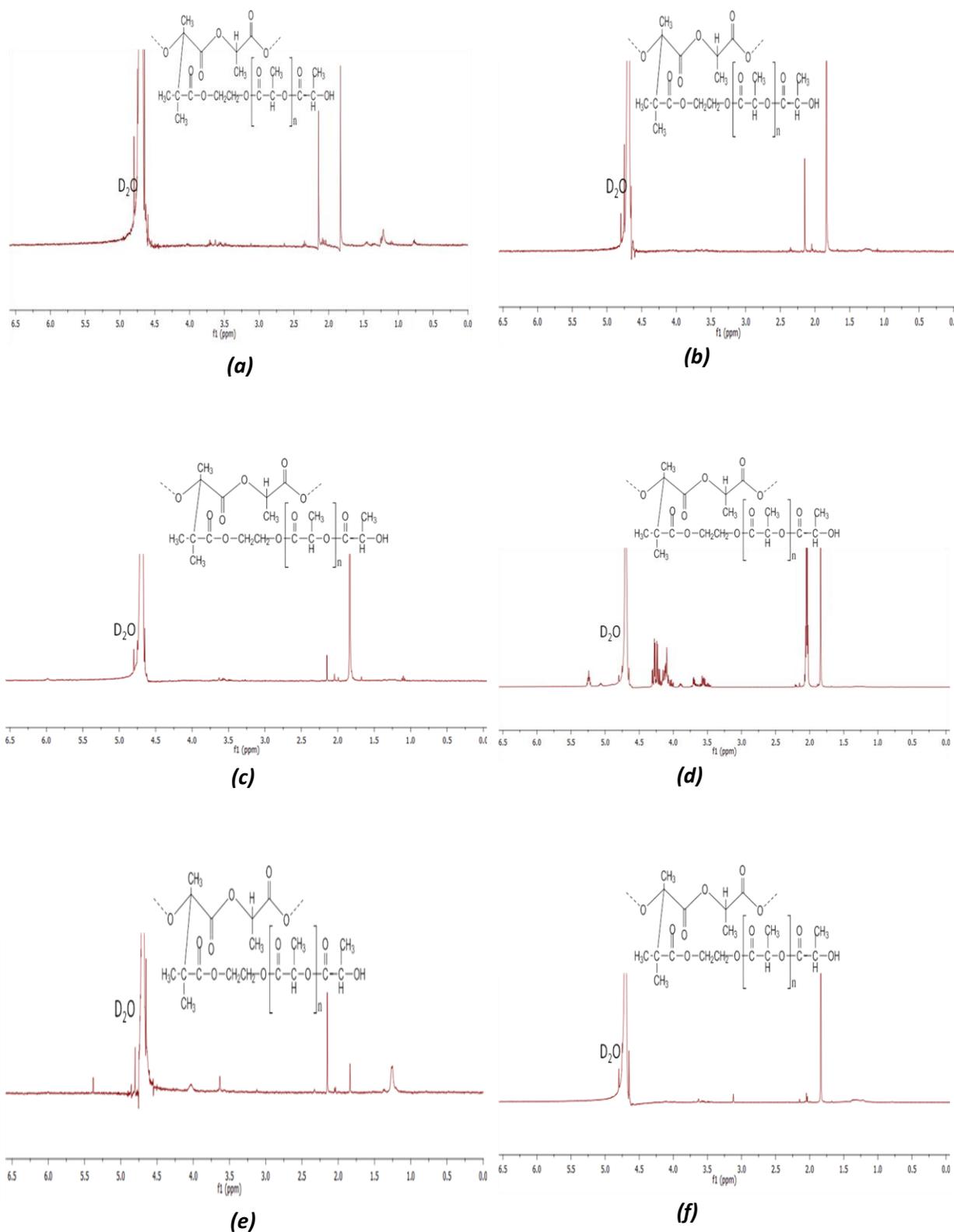
Nas figuras 32, 33, 34 e 35 apresentam-se os espectros de <sup>1</sup>H RMN respeitantes ao resíduo após evaporação dos líquidos simuladores para o PLA puro, PLA/AR-4, PLA/OLA-4 e PLA/Ester-4, respetivamente após 2 e 10 dias de imersão.



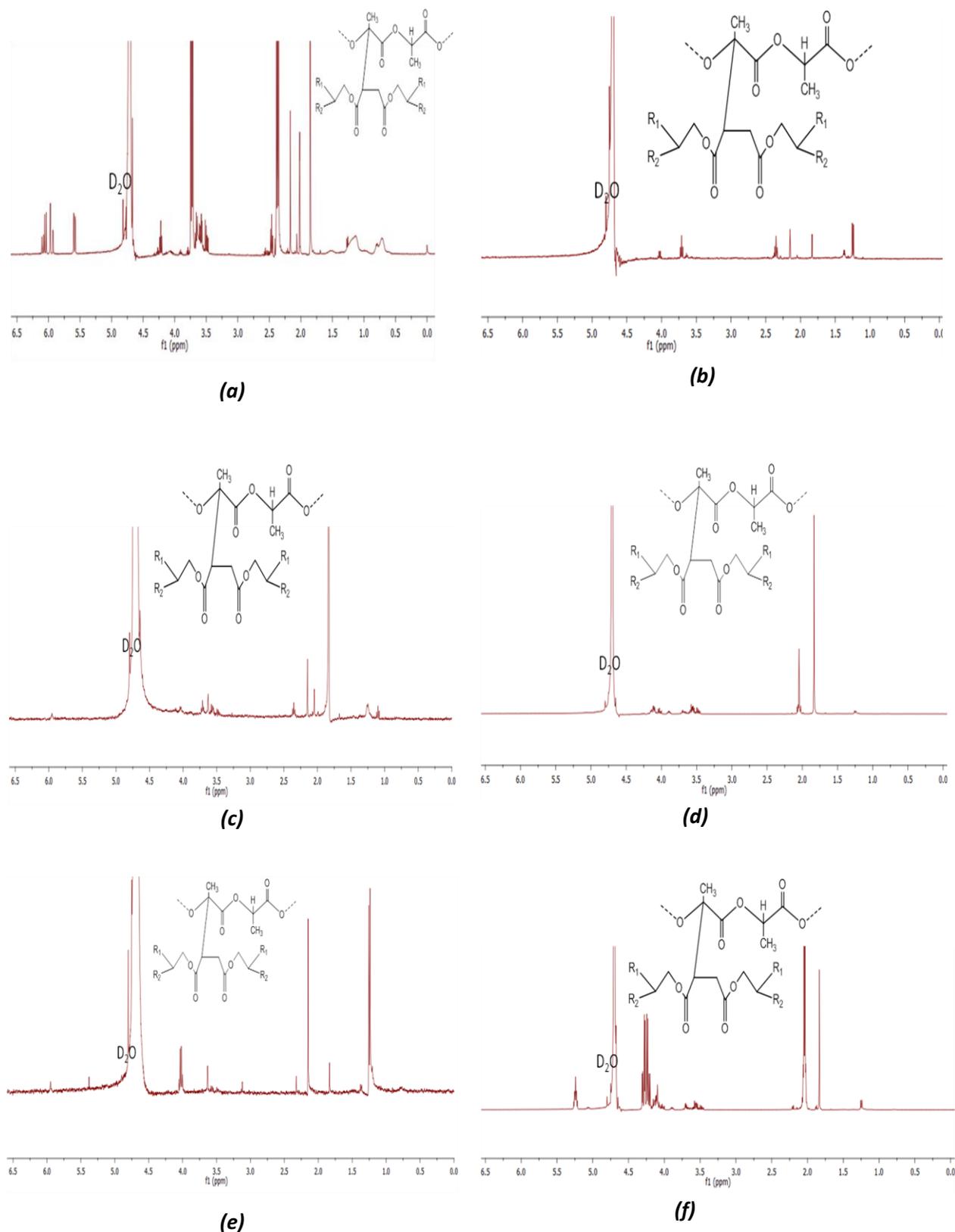
**Figura 32:** Espectros  $^1\text{H}$  RMN do material migrante do PLA puro extrudido, (a) e (b) em água, (c) e (d) em ácido acético, (e) e (f) em etanol durante 2 e 10 dias respectivamente.



**Figura 33:** Espectros  $^1\text{H}$  RMN do material migrante do PLA plastificado com AR, (a) e (b) em água, (c) e (d) em ácido acético, (e) e (f) em etanol durante 2 e 10 dias respetivamente.



**Figura 34:** Espectros RMN  $^1\text{H}$  do material migrante do PLA plastificado com OLA-HEMA, (a) e (b) em água, (c) e (d) em ácido acético, (e) e (f) em etanol durante 2 e 10 dias respetivamente.



**Figura 35:** Espectros RMN  $^1\text{H}$  do material migrante do PLA plastificado com diéster, (a) e (b) em água, (c) e (d) em ácido acético, (e) e (f) em etanol durante 2 e 10 dias respetivamente.

De uma forma geral, verifica-se que os resíduos após 10 dias de imersão têm espectros de  $^1\text{H}$  RMN mais complexos do que os de 2 dias. Em alguns deles é possível verificar a existência do monómero LA (PLA puro após 2 dias, em água e etanol, PLA/Ester após 2 dias, em etanol). Para o PLA/AR, após 2 dias de imersão, surge no espectro um conjunto de ressonâncias (4.25-3.5 ppm e 2.1 ppm) que pode indicar a presença de algum derivado de um dímero de LA<sup>63</sup>. Estas mesmas ressonâncias são observadas para outras amostras após 10 dias de imersão no meio, nomeadamente, PLA puro em água e ácido acético, PLA/AR e PLA/OLA em ácido acético. A presença do monómero de LA e do possível dímero pode indicar a ocorrência de alguma degradação aquando do processamento do material, que poderia gerar estas espécies, e depois migrariam no decorrer do teste, devido ao seu baixo peso molecular. De salientar que a deteção destas espécies não é tão notória na amostra plastificada com OLA-HEMA, o que pode estar relacionado com a maior afinidade destas espécies para com os componentes que se encontram na mistura.

## V. CONCLUSÃO E PERSPETIVAS

Através da REx foi possível modificar quimicamente o PLA enxertando plastificantes de baixo peso molecular nas suas cadeias o que permitiu reduzir até 13 °C da  $T_g$  usando 20 % (m/m) de OLA-HEMA e até 7 °C da  $T_m$  usando 4 e 20 % (m/m) de álcool ramificado e OLA-HEMA, respetivamente. Foi também possível aumentar o alongamento à rutura em até 52 vezes (PLA/OLA-10) e uma redução máxima de 67 % no módulo de Young (PLA/AR-10) em relação ao PLA puro. Constatou-se no entanto, que um processamento adicional ao material plastificado levou a uma diminuição do efeito plastificante, uma vez que não houve redução significativa do  $E$ , nem um aumento significativo do  $\epsilon$  nos provetes obtidos a partir da prensagem a quente. Este facto poderá ter resultado da exposição dos materiais a temperaturas relativamente altas (160 a 180 °C) por períodos de tempo longos (10-15 minutos) no processo de prensagem. Adicionalmente, o arrefecimento lento dos provetes (15 a 20 minutos) após prensagem permitiu que as cadeias do polímero se organizassem de uma forma mais eficiente, aumentando assim a sua cristalinidade e consequentemente tornando os materiais rígidos e quebradiços.

Os resultados de TGA mostraram que os materiais plastificados têm uma estabilidade térmica comparável com a do PLA puro. Os piores resultados em termos de estabilidade térmica foram obtidos para as formulações PLA/OLA-10 e PLA/OLA-20. Todos materiais plastificados mostraram uma migração insignificante nos líquidos simuladores usados e no período de tempo estudado. O melhor resultado vai para as misturas com OLA-HEMA que apresentaram excelente estabilidade química, visto que mostraram baixíssima e/ou nenhuma migração quando submersos nos líquidos simuladores.

De uma forma geral, o presente trabalho alcançou o seu objetivo principal, que preconizava a melhoria das propriedades térmicas e mecânicas do PLA. No entanto, é ainda necessário levar a cabo algum trabalho adicional para que se possam reduzir significativamente a  $T_g$  e  $T_m$ , visto que os resultados (p.e., alongamento, migração) são promissores. Assim sendo, seria interessante ultrapassar a dificuldade relacionada com a limitada capacidade de mistura no interior da extrusora, que faz com que os compostos individuais misturados em fundido não

interajam de forma eficiente quer quimicamente quer fisicamente (homogeneidade). Por outro lado, as técnicas (prensagem a quente) e os equipamentos usados para produzir provetes para testes de tração e DMTA não permitem que se preparem amostras com integridade física, química e térmica passíveis de serem testadas nas melhores condições, pelo que se deviam processar as formulações numa injetora. Seria também conveniente levar a cabo os testes de migração para períodos de tempo mais longos (p.e., > 30 dias) no sentido de avaliar de uma forma mais eficiente a migração dos plastificantes. Adicionalmente, os provetes resultantes dos testes de migração deveriam ser sujeitos a testes de DMTA e tração por forma a avaliar a ocorrência da diminuição do efeito plastificante nos materiais.

## VI. BIBLIOGRAFIA

1. Henton, D. E., Gruber, P., Lunt, J. & Randall, J. *Polylactic Acid Technology*. **2**, 527–578 (2005).
2. Ferreira, S., Dubois, P. & Murariu, M. Polylactide ( PLA ) designed with desired end-use properties : 1 . PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances. 636–646 (2008). doi:10.1002/pat.
3. Guo, C., Zhou, L. & Lv, J. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Polym. Polym. Compos.* **21**, 449–456 (2013).
4. Perego, G., T. Vercellio, and G. B. Copolymers of l-lactide and d,l-lactide with 6-caprolactone - synthesis and characterization. *Makromol. Chemie-Macromolecular Chem. Phys.* **194**, 2463–2469 (1993).
5. Baiardo, M., Frisoni, G., Scandola, M., Rimelen, M., Lips, D., Ruffieux, K., Wintermantel, E. Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid). *Appl. Polym. Sci.* **90**, 1731–1738 (2003).
6. Jacobsen, S. and Fritz, H. G. Plasticizing Polylactide-The Effect of Different Plasticizers on the Mechanical Properties. *Polym. Eng. Sci.* **39**, 1303–1310 (1999).
7. Labrecque, L.V., et al. Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). *Appl. Polym. Sci.* **66**, 1507–1513 (1997).
8. Melo, S., Moreno, M., Burrows, H., Gil, M. *Química de Polímeros*. 1ª edição (imprensa da Universidade de Coimbra, 2004).
9. Carothers, W.H., Dorrough, G. L and Natta F. J. Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters. *Am. Chem. Soc.* **54**, 761–772 (1932).
10. Nef, J. U., L. *Plastics Technology*. Pelouze, P. M. J., *Ann. Chim. Phys* **5**, 13–15 (1998).
11. Nampoothiri, K. M., Nair, N. R. & John, R. P. Bioresource Technology An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresour. Technol.* **101**, 8493–8501 (2010).
12. Bohlmann, G. M., Yoshida, Y. CEH Marketing Research Report; Biodegradable Polymers. (2000).
13. Kulkarni P. R. K., PhD; Pani K. C., MD; Neuman C., BS; Leonard F., P. Polylactic Acid for Surgical Implants. *Arch. Surg.* **93**, 839–843 (1966).
14. Bogaert, J. C. and Coszach, P. A potential solution to plastic waste dilemma. *Macromol. Symp.* **303**, 287–303 (2000).
15. Auras, R., Harte, B. & Selke, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. 835–864 (2004). doi:10.1002/mabi.200400043.
16. Sodergard, A. and Stolt, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science.* **27**, 1123-1163 (2002).

17. RnR Market Research. Lactic Acid Market and Derivatives 2016 Forecasts. (2014).
18. Auras, R.; Lim, L-T.; Selke, S.E.M.; and Tsuji, H. Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2010).
19. Benninga H. (Ed.). A History of Lactic Acid Making. Kluwer Acad. Publ. (1990).
20. Datta R., Tsai S., Bonsignore P., Moon S., and F. J. Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives. *FEMS Microbiol. Rev.* **16**, 221–231 (1995).
21. Hartmann, M. H. High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers. Springer-Verlag 367–411 (1998).
22. Kharas, G.B., Sanchez-Riera, F., and Severson, D. K. *Plastics From Microbes*,. Mobley D.P 93–137 (1994).
23. Berezina, N. and Maria, S. Bio-based Polymers and Materials. 1-28 (2014) DOI: 10.1039/9781782620181-00001.
24. Buchholz, B. Process for preparing polyesters based on hydroxycarboxylic acids. (1994).
25. Tenney, A. C. I. and L. P. Polymers from hydroxy acids and polycarboxylic acids. (1993).
26. Hiltunen, M. K; Seppala, J. V. H. Lactic-acid based poly(ester-urethanes) - use of hydroxyl terminated prepolymer in urethane synthesis. *J. Appl. Polym. Sci.* **63**, 1091 – 1100 (1997).
27. Matsumura, S. and Inata, H. Chain extenders for polyesters. I. Addition-type chain extenders reactive with carboxyl end groups of polyesters. *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3325–3337 (1985).
28. Enomoto, K., Ajioka, M., and Yamaguchi, A. Polyhydroxycarboxylic acid and preparation process thereof. (1994).
29. Kashima, T., Kameoka, T., Higuchi, C., Ajioka, M., and Yamaguchi, A. Aliphatic polyester and preparation process thereof. (1995).
30. Nieuwenhuis, A. J. Synthesis of polylactides, polyglycolides and their copolymers. *Clin. Mater.* **10**, 59–67 (1992).
31. Averous, L. L. Averous, *Polylactic acid: synthesis, properties and applications*. Elsevier 433–450 (2008).
32. Urayama, H., Moon, S.I., Kimura, Y. Microstructure and thermal properties of polylactides with different L-and D-units sequences. *Macromol. Mater. Eng* **288**, 137–143. (2003).
33. Sinclair, R. G. The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic. *J. Macromol. Sci. Appl. Chem.* **33**, 585 – 597 (1996).
34. Karst, D. and Yang, Y. Effect of Arrangement of L-Lactide and D-Lactide in Poly[(L-lactide)-co-(D-lactide)] on its Resistance to Hydrolysis Studied by Molecular Modeling. *Macromol. Chem. Phys.* **209**, 168–174 (2008).
35. Prego, G., Cella, G.D. and Bastiolo, C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. *Appl. Polym. Sci.* **59**, 37–43 (1996).
36. Liu, H. and Zhang, J. Research Progress in Toughening Modification of Poly ( lactic acid ). 1051–1083 (2011). doi:10.1002/polb.22283
37. Kfoury, G., Raquez J. M., Hassouna, F., Odent, J., Toniazzo, V., Ruch, D. and Dubois, P. Recent advances in high performance poly(lactide): from ‘green’ plasticization to super-

- tough materials via (reactive) compounding. *Front. Chem.* **1**, 1–46 (2013).
38. Ruch, D. and Dubois, P. Recent advances in high performance poly ( lactide ): from ' green ' plasticization to super-tough materials via ( reactive ) compounding. **1**, 1–46 (2013).
  39. Immergut, E. H. and Mark, H. F. Principles of Plasticization. *Plast. Plast. Process.* **48**, 1–26 (1965).
  40. Rehberg, C.E., Fisher, C. H. Properties of Monomeric and Polymeric Alkyl Acrylates and Methacrylates. *Ind. Eng. Chem.* **40**, 1429–1433 (1948).
  41. Mark, H. F., Tobolsky, A. V. Physical Chemistry of High Polymeric Systems. Interscience 150 (1950).
  42. Ajioka, M., Enomoto, K., Suzuki, K. and Yamaguchi, A. The Basic Properties of Poly ( lactic Acid ) Produced by the Direct Condensation Polymerization of Lactic Acid. *Environ Polym Degr.* **3**, 225–234 (1995).
  43. Ljungberg, N. and Wessle, B. Film Extrusion and Film Weldability of Poly ( lactic acid ) Plasticized with Triacetine and Tributyl Citrate. (2002).
  44. Ljungberg, N. and Wessle, B. The Effects of Plasticizers on the Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Poly ( Lactic Acid ). (2002). doi:10.1002/app.11077
  45. Ljungberg, N. and Wessle, B. Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly (lactic acid): thermo-mechanical film properties and aging. **44**, 7679–7688 (2003).
  46. Martin, O. and Avérous, L. Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer (Guildf)* **42**, Poly(lactic acid): plasticization and properties of. 6209–6219 (2016). doi:10.1016/S0032-3861(01)00086-6
  47. Park, K. I. and Xanthos, M. Proceedings of a meeting held 6-11 May 2007. in Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference (ANTEC 2007): Plastics Encounter @ ANTEC 2007 2675–2679 (Society of Plastics Engineers ( SPE ), 2007).
  48. Ren, Z.; Dong, L. and Yang, Y. J. *Appl. Polym. Sci.* **101**, 1583–1590 (2006).
  49. Lemmouchi, Y., Murariu, M., Santos, A. M. D., Amass, A. J., Schacht, E. and Dubois, P. Plasticization of poly(lactide) with blends of tributyl citrate and low molecular weight poly(D,L-lactide)-b-poly(ethylene glycol) copolymers. *Eur. Polym. J.* **45**, 2839–2848 (2009).
  50. Moad, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Prog. Polym. Sci.* **24**, 81–142 (1999).
  51. Raquez, J. M., Narayan, R. and Dubois, P. Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions. *Macromol. Mater. Eng.* **293**, 447–470 (2008).
  52. Azizi, H. and Ghasemi, I. Reactive extrusion of polypropylene: Production of controlled-rheology polypropylene (CRPP) by peroxide-promoted degradation. *Polym. Test.* **23**, 137–143 (2004).
  53. Hu, G.-H., Sun, Y.-J. and Lambla, M. Devolatilization: A critical sequential operation for in situ compatibilization of immiscible polymer blends by one-step reactive extrusion. *Polym. Eng. Sci.* **36**, 676–684 (1996).
  54. Billmeyer, Jr. W., F. Textbook of Polymer Science. Jhon Wiley & Sons (1984).

55. Kfoury, G., Dubois, P., Toniazzo, V., Hassouna, F., Raquez, J.M. and Ruch, D. Tunable and Durable Toughening of Polylactide Materials Via Reactive Extrusion. *Macromol. Mater. Eng.* 583–595 (2013). doi:10.1002/mame.201300265
56. Hassouna, F., Dubois, P., Toniazzo, V., Raquez, J.M., Addiego, F. and Ruch, D. New development on plasticized poly(lactide): Chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion. *Eur. Polym. J.* **48**, 404–415 (2012).
57. Kfoury, G., Raquez, J. M, Hassouna, F., Leclere, P., Toniazzo, V., Ruch D. and Dubois, P. Toughening of Poly(lactide) Using Polyethylene Glycol Methyl Ether Acrylate: Reactive Versus Physical Blending. *Polym. Eng. Sci.* 1409–1419 (2015).
58. Comissão Europeia. Regulamento (UE) N.o 10/2011 da Comissão de 14 de Janeiro de 2011 relativo aos materiais e objectos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos. (2011).
59. Burgos, N., Martino, V. P. and Jiménez, A. Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid. *Polym. Degrad. Stab.* **98**, 651–658 (2013).
60. Grob, K. The future of simulants in compliance testing regarding the migration from food contact material. *Food Control* **19**, 263–8 (2008).
61. Choi, K. M., Choi, M. C., Han, D. H., Park, T. S. and Ha, C. S. Plasticization of poly(lactic acid) (PLA) through chemical grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via in situ reactive blending. *Eur. Polym. J.* **49**, 2356–2364 (2013).
62. Armentano, I., Fortunati, E., Burgos, N., Dominici, F., Luzi, F., Fiori, S., Jimenez, A., Yoon, K., Ahn, J., Kang, S. and Kenny, J. M. Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems. *Express Polym. Lett.* **9**, 583–596 (2015).
63. Sukanuma, K., Horiuchi, K., Matsuda, H., Cheng, H. N., Aoki, A. and Asakura, T. NMR analysis and chemical shift calculations of poly(lactic acid) dimer model compounds with different tacticities. *Polym. J.* **44**, 838–844 (2012).

---

# ANEXOS

---

**Anexo 1: Formulações misturadas fisicamente e respetivos parâmetros de extrusão**

**Tabela 18: Formulação de mistura sem uso de solvente**

Designação das misturas	Compostos usados em massa e respetivas percentagens											
	PLA2500HP		DCP		MA		AR		OLA-HEMA		Diéster	
	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
PLA/AR-4	47.25	94.5	0.25	0.5	0.5	1	2	4	----	----	----	----
PLA/AR-10	44.25	88.5	0.25	0.5	0.5	1	5	10	----	----	----	----
PLA/OLA-4*	47.75	95.5	0.25	0.5	----	----	----	----	2	4	----	----
PLA/OLA-10*	44.75	89.5	0.25	0.5	----	----	----	----	5	10	----	----
PLA/Ester-4	47.75	95.5	0.25	0.5	----	----	----	----	----	----	2	4
PLA/Ester-10	44.75	89.5	0.25	0.5	----	----	----	----	----	----	5	10

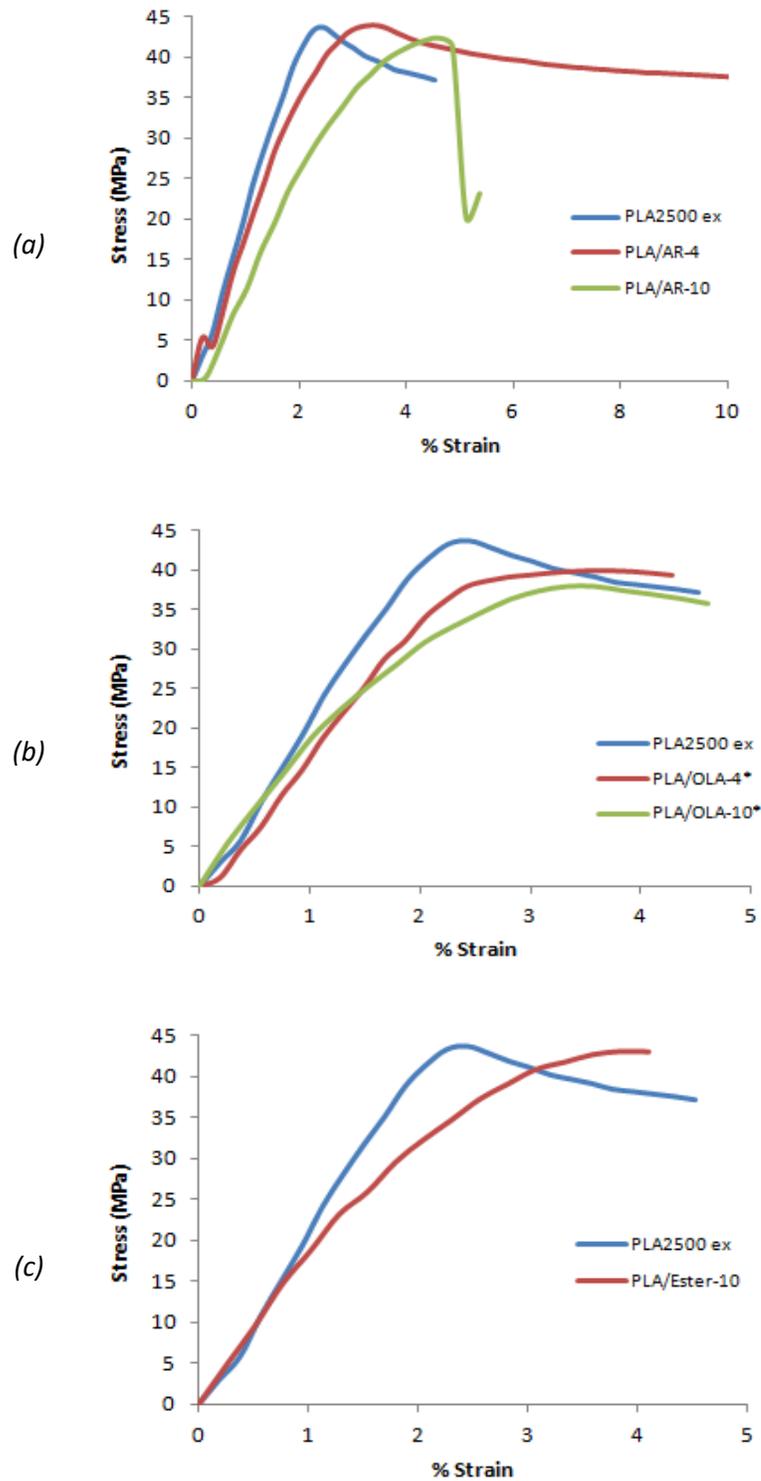
\* OLA-HEMA 1k

**Tabela 19: Parâmetros de extrusão de misturas sem uso solvente**

Designação das misturas	Parâmetros de extrusão				
	Temperaturas (°C)			Velocidades (rpm)	
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Fuso	Pull
PLA/AR-4	150	150	148	15.5	6.5
PLA/AR-10	160	155	150	15.0	7.4
PLA/OLA-4*	167	174	163	13.0	6.7
PLA/OLA-10*	169	180	171	15.5	8.6
PLA/Ester-4	176	183	171	15.5	7.4
PLA/Ester-10	168	164	156	15.0	8.7

\* OLA-HEMA 1k

**Anexo 2: Resultados de ensaios de tração dos materiais misturados fisicamente e do PLA plastificado com OLA-HEMA 1k.**



**Figura 36:** Curvas exemplo de tensão vs alongamento de PLA puro e misturas (física) com (a) álcool ramificado, (b) OLA-HEMA 1k e (c) diéster na forma de fios.

**Tabela 20:** Valores de  $\epsilon$  e  $E$  para amostras (mistura física) em forma de fios

<b>Amostras</b>	<b><math>\epsilon</math> (%)</b>	<b><math>E</math> (MPa)</b>
PLA2500 ex	2.37±0.5	1770±135
PLA/AR-4	6.45±3.4	2,556±143
PLA/AR-10	34.51±51.2	1,892±238
PLA/OLA-4*	4.43±0.2	1,912±82
PLA/OLA-10*	4.8±0.5	1,673±81
PLA/Ester-4	n/a	n/a
PLA/Ester-10	4.63±0.3	1,587±441

\*OLA-HEMA 1k