

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

**SÍNTESE DE ÉSTERES DO ÁCIDO 2,5-FURANODICARBOXÍLICO E ESTUDO
DOS SEUS EFEITOS PLASTIFICANTES EM POLI(ÁCIDO LÁTICO) E POLI(3-
HIDROXIBUTIRATO)**

TALITA PORTES DOS SANTOS

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, 2016

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

TALITA PORTES DOS SANTOS

**SÍNTESE DE ÉSTERES DO ÁCIDO 2,5-FURANODICARBOXÍLICO E ESTUDO
DOS SEUS EFEITOS PLASTIFICANTES EM POLI(ÁCIDO LÁTICO) E POLI(3-
HIDROXIBUTIRATO)**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre em Química

Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler

Orientadora

PORTO ALEGRE, dezembro de 2016.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto/2014 e dezembro/2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Raquel Santos Mauler. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Larissa Nardini Carli

Prof^a. Dr^a. Rosane Michele Duarte Soares

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel

Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler

AGRADECIMENTOS

A professora Raquel Santos Mauler pela orientação e ensinamentos nestes anos de trabalho.

A Eveline e Douglas pela disponibilidade de me escutar e ajudar no fim deste trabalho, sem este auxílio não teria conseguido terminar e que foi inestimável.

Ao Kim, meu IC emprestado, por ter me aturado e auxiliado quando eu mais precisei.

A Suelen pela amizade, pelas palavras encorajadoras e por sempre se dispor a discutir comigo o meu trabalho.

Para os colegas do K212 por toda ajuda e bons momentos sem os quais estes anos seriam mais difíceis

E principalmente a minha mãe e irmã por todo apoio dado durante todo este tempo de UFRGS.

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| LISTA DE FIGURAS | VII |
| LISTA DE TABELAS | XII |
| RESUMO | XIII |
| ABSTRACT | XIV |
| 1. INTRODUÇÃO | 15 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 17 |
| 2.1. PLASTIFICANTES | 17 |
| 2.1.1. Mecanismo de Ação do Plastificante | 17 |
| 2.1.2. Tipos de plastificantes..... | 20 |
| 2.1.3. Estado da Arte | 20 |
| 2.1.4. Ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA)..... | 22 |
| 2.2. BIOPOLÍMEROS..... | 23 |
| 2.2.1. Poli(ácido láctico) (PLA)..... | 24 |
| 2.2.2. Poli(3- hidroxibutirato) (PHB) | 29 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL..... | 33 |
| 3.1. MATERIAIS..... | 33 |
| 3.2. SÍNTESE DOS PLASTIFICANTES | 33 |
| 3.3. OBTENÇÃO DAS MISTURAS | 34 |
| 3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 34 |
| 3.4.1. PLASTIFICANTES | 34 |
| 3.4.1.1. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR-ATR)..... | 34 |
| 3.4.1.2. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H)..... | 35 |
| 3.4.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 35 |
| 3.4.1.4. Análises Termogravimétricas (TGA) | 35 |
| 3.4.2. MISTURAS..... | 35 |
| 3.4.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 35 |
| 3.4.2.2. Análises Termogravimétricas (TGA) | 36 |
| 3.4.2.3. Difração de Raios-X (DRX) | 36 |

| | | |
|----------|---|----|
| 3.4.2.4. | Análises Dinâmico-Mecânicas (DMA)..... | 36 |
| 3.4.2.5. | Microscopia óptica de luz polarizada (MOP)..... | 37 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 38 |
| 4.1. | CARACTERIZAÇÃO DOS PLASTIFICANTES | 38 |
| 4.1.1. | Análise por RMN ¹ H | 38 |
| 4.1.2. | Avaliação no Infravermelho..... | 40 |
| 4.2. | CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS | 41 |
| 4.2.1. | Poli(ácido láctico) (PLA)/Plastificantes..... | 41 |
| 4.2.2. | Propriedades Térmicas (DSC) | 42 |
| 4.2.3. | Análises Termogravimétricas (TGA) | 51 |
| 4.2.4. | Análises por Difração de Raio-X (DR-X) | 54 |
| 4.2.5. | Análises Dinâmico-Mecânicas (DMA) | 56 |
| 4.2.6. | Propriedades Mecânicas – Tração..... | 60 |
| 4.2.7. | Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOP)..... | 66 |
| 4.3. | Poli(3-hidroxi-butirato) (PHB)/Plastificantes | 71 |
| 4.3.1. | Propriedades Térmicas (DSC) | 71 |
| 4.3.2. | Análises Termogravimétricas (TGA) | 75 |
| 4.3.4. | Análises Dinâmico – Mecânicas (DMA) | 80 |
| 4.3.5. | Propriedades Mecânicas – Tração..... | 83 |
| 4.3.6. | Microscopia óptica de luz polarizada | 88 |
| 5. | CONCLUSÃO | 93 |
| 6. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 95 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Representação química de um plastificante à base de ftalato sofrendo desbalanceamento eletrostático devido à eletronegatividade da cadeia do PVC [8]. | 18 |
| Figura 2. Conceito estilizado de plastificação de uma resina: A) explicando a anti plastificação; B) e plastificação [7]. | 19 |
| Figura 3. Estrutura genérica dos ésteres derivados do ácido ftálico. | 21 |
| Figura 4. Estruturas químicas dos: (A) di(2-etilhexil) ftalato (DEHP) e (B) dibutil ftalato (DBP). | 21 |
| Figura 5. Obtenção do FDCA [12]. | 22 |
| Figura 6. Reação de esterificação dos plastificantes utilizados no estudo [10]. | 23 |
| Figura 7. Estrutura do poli ácido láctico (PLA). | 24 |
| Figura 8. Estruturas químicas dos enantiômeros do ácido láctico [17]. | 25 |
| Figura 9. Os processos de obtenção de PLA de elevada massa molar [18]. | 26 |
| Figura 10. Estrutura do polietilenoglicol (PEG). | 28 |
| Figura 11. Estruturas do: (A) Citrato de trietila (TEC) e (B) Acetil tributil citrato (ATBC) [27]. | 28 |
| Figura 12. Estruturas de alguns polihidroxicanoatos: a) Poli (3-hidroxicaproatato) (PHB); b) Poli (3-hidroxicaproatato) (PHV) e c) Poli (3-hidroxicaproatato-co-caproatato) (PHBV) adaptado de [30]. | 29 |
| Figura 13. Grânulos de PHB armazenados no interior de células bacterianas [34]. | 30 |
| Figura 14. Estrutura química, temperatura de fusão (T_m), e massa molar dos plastificantes e polímeros utilizados [9]. | 32 |
| Figura 15. Óleo de linhaça epoxidado (ELO) [39]. | 32 |
| Figura 16. Mecanismo geral da Esterificação de Fischer [40]. | 34 |
| Figura 17. Espectro de RMN 1H do 2,5-furanodicarboxilato de dibutila (FDBu). | 38 |
| Figura 18. Espectro de RMN 1H do 2,5-furandicarboxilato de bis(2-metilbutila) (FDmBu). | 39 |
| Figura 19. Espectro de RMN 1H do 2,5-furanodicarboxilato de didodecila (FDLau). | 40 |
| Figura 20. Espectros na região do Infravermelho dos plastificantes sintetizados. | 41 |
| Figura 21. Estruturas dos plastificantes sintetizados: a) 2,5-furanodicarboxilato de dibutila (FDBu); b) 2,5-furandicarboxilato de bis(2-metilbutila) (FDmBu); c) 2,5-furanodicarboxilato de didodecila (FDLau). | 41 |

| | |
|---|----|
| Figura 22. Termograma do primeiro aquecimento do PLA puro e das misturas com FDBu. | 42 |
| Figura 23. Termograma do primeiro ciclo de aquecimento do PLA puro e das misturas com FDmBu. | 43 |
| Figura 24. Termograma do primeiro ciclo de aquecimento do PLA puro e das misturas com FDLau. | 44 |
| Figura 25. Curvas de DSC para o PLA puro e as misturas com FDBu; A) Os picos exotérmicos associados à T_c das amostras; B) os picos endotérmicos associados à T_m das amostras. | 46 |
| Figura 26. Curvas de DSC para o PLA puro e as misturas com FDmBu; A) Os picos exotérmicos associados à T_c das amostras; B) os picos endotérmicos associados à T_m das amostras. | 47 |
| Figura 27. Curvas de DSC para o PLA puro e as misturas com FDLau; A) Os picos exotérmicos associados à T_c das amostras; B) os picos endotérmicos associados à T_m das amostras. | 47 |
| Figura 28. Temperaturas de transição vítrea do PLA puro e das misturas com FDBu. | 48 |
| Figura 29. Temperaturas de transição vítrea do PLA puro e das misturas com FDmBu. | 49 |
| Figura 30. Temperaturas de transição vítrea do PLA puro e das misturas com FDLau. | 49 |
| Figura 31. Análises termogravimétricas do PLA puro, do FDBu puro e das suas misturas; A) Curvas da perda de massa das amostras com o aumento da temperatura; B) Curvas da DTG das amostras. | 52 |
| Figura 32. Análises termogravimétricas do PLA puro, do FDmBu puro e das suas misturas; A) Curvas da perda de massa das amostras com o aumento da temperatura; B) Curvas da DTG das amostras. | 52 |
| Figura 33. Análises termogravimétricas do PLA puro, do FDLau puro e das suas misturas; A) Curvas da perda de massa das amostras com o aumento da temperatura; B) Curvas da DTG das amostras. | 53 |
| Figura 34. Difratograma dos filmes do PLA puro e das misturas com 5 e 20% de FDBu. | 55 |
| Figura 35. Difratograma dos filmes do PLA puro e das misturas com 5 e 20% de FDmBu. | 55 |

| | |
|--|----|
| Figura 36. Difratoograma do PLA puro e das misturas com 5 e 20% de FDLau. | 56 |
| Figura 37. Análises de DMA para o PLA puro e as misturas com FDBu; A) Variação de E' com a temperatura das amostras; B) Picos de Tan δ das amostras. | 57 |
| Figura 38. Análises de DMA para o PLA puro e as misturas com FDmBu; A) Variação de E' com a temperatura das amostras; B) Picos de Tan δ das amostras. | 58 |
| Figura 39. Análises de DMA para o PLA puro e as misturas com FDLau; A) Variação de E' com a temperatura das amostras; B) Picos de Tan δ das amostras. | 59 |
| Figura 40. Curvas tensão x deformação dos ensaios de tração do PLA puro e das misturas com FDBu; A) Em toda a região de deformação; B) Ampliada na região do círculo. | 63 |
| Figura 41. Curvas tensão x deformação dos ensaios de tração do PLA puro e das misturas com FDmBu; A) Em toda a região de deformação; B) Ampliado na região do círculo. | 64 |
| Figura 42. Curvas tensão x deformação dos ensaios de tração do PLA puro e das misturas com FDLau. | 65 |
| Figura 43. Cristalização isotérmica, analisada por microscopia, das amostras; A) PLA puro; B) PLA com 2,5% de FDBu; C) PLA com 15% de FDBu. | 67 |
| Figura 44. Microscopia do filme com 15% de FDBu após a cristalização isotérmica na temperatura de 97 °C. | 67 |
| Figura 45. Cristalização isotérmica, analisada por microscopia, das amostras; A) PLA puro; B) PLA com 2,5% de FDmBu; C) PLA com 15% de FDmBu. | 68 |
| Figura 46. Cristalização isotérmica, analisada por microscopia, das amostras; A) PLA puro; B) PLA com 2,5% de FDLau. | 69 |
| Figura 47. Taxa de crescimento do raio dos esferulitos do PLA puro e das misturas com 2,5% e 15% de FDBu. | 69 |
| Figura 48. Taxa de crescimento do raio dos esferulitos do PLA puro e das misturas com 2,5 e 15% de FDmBu. | 70 |
| Figura 49. Taxa de crescimento dos raios dos esferulitos do PLA puro e com 2,5% FDLau. | 70 |
| Figura 50. Curvas de DSC para o PHB puro e as misturas com FDBu; A) Os picos exotérmicos associados à T _c das amostras; B) os picos endotérmicos associados à T _m das amostras. | 72 |

| | |
|--|----|
| Figura 51. Curvas de DSC para o PHB puro e as misturas com FDMbu; A) Os picos exotérmicos associados à T_c das amostras; B) os picos endotérmicos associados à T_m das amostras..... | 73 |
| Figura 52. Curvas de DSC para o PHB puro e as misturas com FDLau; A) Os picos exotérmicos associados à T_c das amostras; B) os picos endotérmicos associados à T_m das amostras..... | 74 |
| Figura 53. Análises termogravimétricas do PHB puro, FDBu puro e das suas misturas; A) Perda de massa com a variação da temperatura das amostras; B) DTG das amostras..... | 76 |
| Figura 54. Análises termogravimétricas do PHB puro, FDMbu puro e das suas misturas; A) Curvas de perda de massa das amostras; B) Curvas de DTG das amostras..... | 76 |
| Figura 55. Análises termogravimétricas do PHB puro, FDLau puro e das suas misturas; A) Curvas de perda de massa das amostras; B) Curvas de DTG das amostras..... | 77 |
| Figura 56. Difractogramas dos filmes de PHB puro e das misturas com 2,5% e 15% FDBu..... | 79 |
| Figura 57. Difractograma dos filmes de PHB puro e das misturas com 2,5% e 15% de FDMbu..... | 79 |
| Figura 58. Difractograma dos filmes de PHB puro e das misturas com 2,5 e 15% de FDLau..... | 80 |
| Figura 59. Análises de DMA para o PHB puro e as misturas com FDBu; A) Variação de E' com a temperatura das amostras; B) Picos de $\tan \delta$ das amostras..... | 81 |
| Figura 60. Análises de DMA para o PHB puro e as misturas com FDMbu; A) Variação de E' com a temperatura das amostras; B) Picos de $\tan \delta$ das amostras..... | 82 |
| Figura 61. Análises de DMA para o PHB puro e as misturas com FDLau; A) Variação de E' com a temperatura das amostras; B) Picos de $\tan \delta$ das amostras..... | 82 |
| Figura 62. Curvas tensão x deformação dos ensaios de tração do PHB puro e das misturas com FDBu..... | 87 |
| Figura 63. Curvas tensão x deformação dos ensaios de tração do PHB puro e das misturas com FDMbu..... | 87 |
| Figura 64. Curvas de tensão x deformação dos ensaios de tração do PHB puro e das misturas com FDLau..... | 88 |

| | |
|--|----|
| Figura 65. Cristalização isotérmica, analisada por microscopia, das amostras; A) PHB puro; B) PHB com 2,5% de FDBu. | 89 |
| Figura 66. Cristalização isotérmica, analisada por microscopia, das amostras; A) PHB puro; B) PHB com 2,5% de FDmBu; C) PHB com 15% de FDmBu. | 90 |
| Figura 67. Cristalização isotérmica, analisada por microscopia, das amostras; A) PHB puro; B) PHB com 2,5% de FDLau; | 90 |
| Figura 68. Taxa de crescimento dos raios dos esferulitos durante cristalização isotérmica do PHB puro e com 2,5% FDBu..... | 91 |
| Figura 69. Taxa de crescimento dos esferulitos do PHB e das misturas com 2,5 e 15% de FDmBu durante a cristalização. | 92 |
| Figura 70. Taxa de crescimento dos esferulitos do PHB puro e com 2,5% de FDLau. | 92 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela I. Propriedades térmicas e cristalinidade do PLA puro e das misturas com os plastificantes, no primeiro ciclo de aquecimento. | 44 |
| Tabela II. Propriedades térmicas e cristalinidade do PLA puro e das misturas com os plastificantes..... | 50 |
| Tabela III. Temperaturas de degradação do PLA puro e das misturas com os plastificantes FDBu, FDmBu e FDLau..... | 54 |
| Tabela IV. T_g do PLA puro e das misturas com os plastificantes FDBu, FDmBu e FDLau..... | 59 |
| Tabela V. Médias e desvios padrão para E , σ_b e ϵ obtidos nos ensaios de tração do PLA puro e os plastificantes FDBu, FDmBu e FDLau. | 62 |
| Tabela VI. Propriedades térmicas e cristalinidade do PHB puro e das misturas com os plastificantes FDBu, FDmBu e FDLau. | 74 |
| Tabela VII. Temperaturas de degradação do PHB puro e das misturas com os plastificantes FDBu, FDmBu e FDLau..... | 78 |
| Tabela VIII. T_g do PHB puro e das misturas com os plastificantes FDBu, FDmBu e FDLau..... | 83 |
| Tabela IX. Médias e desvios padrão para E , σ_b e ϵ obtidos nos ensaios de tração do PHB puro e os plastificantes FDBu, FDmBu e FDLau..... | 86 |

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados ésteres derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico e foram utilizados como plastificantes para os biopolímeros poli(ácido láctico) (PLA) e poli(3-hidroxi-butirato) (PHB). Os ésteres foram obtidos utilizando o método de esterificação de Fischer, onde o ácido dicarboxílico foi reagido com excesso de álcool na presença de ácido sulfúrico como catalisador. Três álcoois diferentes (butanol, 2-metil-1-butanol e dodecanol) foram utilizados para se obter três ésteres com diferentes estruturas. Pela presença de bandas características de ésteres nos espectros de infravermelho e pela contagem de hidrogênios no RMN¹H foi mostrado que o método de síntese utilizado produziu diésteres furânicos de diferentes estruturas conforme esperado. Após a síntese os diésteres foram utilizados como plastificantes em PLA e PHB. As misturas polímero/plastificante foram obtidas a partir de processamento em estado fundido em câmara de mistura com diferentes teores de plastificante. Os resultados mostraram que a adição de plastificante diminuiu o módulo elástico, aumentou a flexibilidade dos filmes e diminuiu a temperatura de transição vítrea do PLA. Além de diminuir a temperatura de fusão do polímero a presença dos plastificantes aumentou a taxa de crescimento dos esferulitos de PLA. Foi observado separação de fases nos filmes com o diéster do dodecanol e PLA devido a incompatibilidade do diéster com o PLA. Foi observado que a adição dos plastificantes ao PHB não acarretou em melhoras significativas nas propriedades mecânicas e térmicas dos filmes de PHB, este efeito foi atribuído à elevada taxa de cristalização deste polímero que impede a difusão dos plastificantes na fase amorfa do polímero.

ABSTRACT

In this work, esters derived from 2,5-furandicarboxylic acid were synthesized and used as plasticizers for poly(lactic acid) (PLA) and poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) biopolymers. The esters were obtained using the Fischer esterification method, where the dicarboxylic acid was reacted with excess alcohol in the presence of sulfuric acid as catalyst. Three different alcohols (butanol, 2-methyl-1-butanol and dodecanol) were used to provide three esters with different structures. By the presence of characteristic bands of esters in the infrared spectra and by counting hydrogens in the NMR ^1H it was shown that the synthesis method used produced furan diesters of different structures as expected. After the synthesis the diesters were used as plasticizers in PLA and PHB. The polymer/plasticizer blends were obtained from melt processing in a mixing chamber with different plasticizer contents. The results showed that the addition of plasticizer decreased the elastic modulus, increased the flexibility of the films and decreased the glass transition temperature of the PLA. In addition to lowering the melt temperature of the polymer the presence of the plasticizers increased the growth rate of the PLA spherulites. Phase separation was observed in the films with dodecanol diester and PLA due to diester incompatibility with PLA. It was observed that the addition of plasticizers to PHB did not lead to significant improvements in the mechanical and thermal properties of PHB films, this effect was attributed to the high crystallization rate of this polymer which prevents diffusion of plasticizers in the amorphous phase of the polymer.

1. INTRODUÇÃO

Plastificantes são compostos de baixa massa molar que são adicionados a polímeros frágeis e quebradiços, tal qual, o poli cloreto de vinila (PVC) de forma a tornar estes maleáveis e flexíveis. A adição de plastificantes também é uma das maneiras mais eficientes de modificar as propriedades térmicas e mecânicas dos polímeros. O plastificante atua entre as cadeias do polímero da fase amorfa de modo a diminuir as interações polímero-polímero e aumentar o volume livre entre estas. Aumentar o volume livre entre as cadeias do polímero facilita a mobilidade das macromoléculas e, portanto aumenta a flexibilidade do polímero.

Atualmente os plastificantes mais utilizados na indústria polimérica são ésteres derivados do ácido ftálico. Os ftalatos são especialmente utilizados no PVC, no entanto, devido a problemas relacionados à toxicidade destes plastificantes, o uso destes vem sendo diminuídos. A tendência atual é a procura de plastificantes de origem natural, não tóxicas para a substituição dos plastificantes a base de ftalatos.

Os biopolímeros são uma classe especial de polímeros que podem ser derivados de fontes renováveis e/ou biodegradáveis. Sendo que os biodegradáveis podem ser tanto de origem natural, como o poli(ácido láctico) e os polihidroxialcanoatos, quanto de origem fóssil, como o poli(ϵ -caprolactona).

O aumento da utilização e estudos voltados a polímeros biodegradáveis está relacionado aos benefícios provenientes de suas propriedades biodegradáveis e/ou sua origem de fonte renovável e possível substituição dos polímeros provenientes de fontes fósseis. No entanto, existem dificuldades associados a estes polímeros especialmente ao que se refere a suas propriedades térmicas e mecânicas, o que dificulta a sua larga utilização na indústria dos polímeros. Para aplicar os biopolímeros em usos específicos, tais como embalagens e filmes alimentícios, é necessário que estes possuam boa flexibilidade e resistência logo, a adição de plastificantes pode ser um método simples e econômico de melhorar as propriedades mecânicas destes biopolímeros.

Entretanto, os plastificantes empregados não devem ser tóxicos ou de origem fóssil, pois desta forma perde o benefício da origem deste material. Plastificantes provenientes de recursos renováveis vêm sendo amplamente estudados justamente

como substitutos dos plastificantes convencionais para uso em biopolímeros. Existe uma grande diversidade de compostos de origem natural que possuem potencial para serem utilizados como plastificantes, dentre eles está o ácido 2,5-furanodicarboxílico que é obtido a partir da oxidação do hidroximetilfurfural, que por sua vez é obtido a partir da desidratação de açúcares tais como a frutose. Dentro deste contexto a utilização de ésteres derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico possuem grande potencial para serem bons plastificantes.

Neste trabalho foram utilizados dois biopolímeros, o poli(ácido láctico) (PLA) e o poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) que possuem propriedades de biodegradabilidade e são provenientes de fontes renováveis. O PLA é um polímero interessante, pois dentre os biopolímeros possui melhor resistência térmica e excelente biocompatibilidade. O PHB também é biocompatível e sua biodegradabilidade procede em vários tipos de ambientes inclusive marítimos. No entanto, os dois são frágeis o que dificulta a sua utilização em larga escala especialmente para filmes e embalagens onde, devido as suas propriedades biodegradáveis seriam de grande interesse. Portanto o uso de plastificantes é o método mais fácil de melhorar sua flexibilidade e diminuir sua rigidez e, conseqüentemente, aumentar sua ductibilidade de forma a inserir esses polímeros no mercado.

Portanto, o objetivo deste trabalho é sintetizar ésteres derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico e utilizá-los como plastificantes para o PLA e PHB. Como objetivos específicos pretende-se avaliar as propriedades mecânicas e térmicas das misturas obtidas por estado fundido e analisar a eficiência dos ésteres como plastificantes. Os ésteres foram obtidos utilizando o método de esterificação de Fischer onde o ácido 2,5-furanodicarboxílico foi reagido com três álcoois diferentes, são eles o: n-butanol, 2-metil-1-butanol e dodecanol. Outro objetivo do trabalho é analisar a eficiência dos plastificantes e correlacionar às suas estruturas químicas. Além de avaliar o teor ótimo de forma a obter as melhores propriedades e também observar a diferença entre as duas matrizes utilizadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PLASTIFICANTES

Uma classe muito importante de aditivos para os polímeros são os plastificantes, que geralmente são compostos orgânicos de baixa massa molar e não voláteis [1,3]. Plastificantes são utilizados no intuito de melhorar a flexibilidade e processabilidade dos polímeros e, portanto, tem amplo uso em várias indústrias, desde as automobilísticas às médicas e de consumo [2,4]. Dentre as classes de aditivos utilizadas na indústria de polímeros, são os mais utilizados e durante a última década a produção mundial de plastificantes foi em torno de 6,4 milhões de toneladas por ano [5].

A razão principal da utilização de plastificantes é melhorar a flexibilidade e a processabilidade de polímeros ao diminuir a temperatura de transição vítrea (T_g). Plastificantes permitem o processamento em diferentes equipamentos diminuindo o tempo de mistura e pressão de extrusão [5]. Estas substâncias reduzem a resistência à tração, dureza, densidade, viscosidade e módulo elástico de um polímero, ao mesmo tempo em que aumentam a flexibilidade da cadeia e resistência à fratura. Outras propriedades também são afetadas tais como grau de cristalinidade, temperatura de fusão, claridade óptica, condutividade elétrica, resistência a biodegradação entre outras propriedades físicas [4-6].

2.1.1. Mecanismo de Ação do Plastificante

Apesar de plastificantes serem utilizados desde o século XIX, teorias de como estes funcionam somente começaram a ser desenvolvidas em 1930 a 1950. Estas teorias não podiam explicar todos os fenômenos observados, mas devido a sua simplicidade e fácil compreensão, estas teorias clássicas foram utilizadas por muito tempo e algumas ainda são utilizadas. A teoria de lubrificação e a teoria de gel foram desenvolvidas em 1940, e tentaram explicar algum fenômeno importante observado em polímeros plastificados. Em 1950 foi desenvolvida a teoria do volume livre que é, sem dúvida, a teoria que mais explica a plastificação de polímeros [5,7].

De acordo com a teoria de lubrificação, a função do plastificante é de reduzir fricção intermolecular entre as moléculas do polímero. Esta teoria foi apresentada de diversas maneiras, mas a ideia principal é que um plástico ao ser flexionado faz com

que as moléculas de polímeros escorregue uma sobre as outras. Portanto, o plastificante atua de forma a lubrificar os movimentos das moléculas e reduzindo a resistência interna destas a escorregar [5,7,8].

A Figura 1 representa outra teoria, a teoria de gel que considera que a estrutura de um polímero é mantida por uma estrutura de três dimensões do tipo colmeia, ou gel formado por ligações das macromoléculas ao longo do seu comprimento. A rigidez de um polímero não plastificado vem desta estrutura, pois os centros de atração entre as cadeias macromoleculares estão bem próximos, impedindo assim seu movimento. A plastificação reduz o número relativo de uniões polímero-polímero, reduzindo, conseqüentemente, a rigidez do polímero. Em outras palavras, a presença das moléculas do plastificante, em meio às cadeias poliméricas, promove a “quebra” das forças intermoleculares entre as últimas, criando novos dipolos entre o polímero e o plastificante [5,7,8].

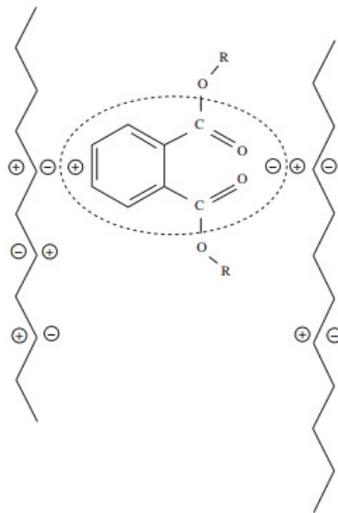


Figura 1. Representação química de um plastificante à base de ftalato sofrendo desbalanceamento eletrostático devido à eletronegatividade da cadeia do PVC [8].

A teoria do volume livre explica a principal observação em polímeros plastificados que é a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g é a temperatura na qual o polímero passa de um estado rígido e vítreo para um estado borrachoso, ou seja, quando as cadeias adquirem mobilidade. Portanto, a adição de moléculas pequenas de plastificantes acrescenta maior volume livre entre as cadeias e então estas adquirem mobilidade em temperaturas inferiores [5,7].

A teoria também diz que para a mesma massa molar, um plastificante ramificado é mais eficiente que um linear devido ao maior volume livre associado à ramificação. Aumentar o tamanho molecular introduz maior volume livre e, portanto aumenta a eficiência do plastificante. No entanto, esta teoria não explica o efeito antiplastificante, em que pequenas quantidades de plastificantes diminui a T_g , enquanto outras propriedades, tais quais o módulo elástico e viscosidade aumentam consideravelmente e o alongamento na ruptura diminui [7].

Sears e Darby explicaram este fenômeno de uma maneira simples representado na Figura 2. As cadeias poliméricas podem se alinhar e formar cristalitos e estas áreas confere rigidez ao polímero [7]. As moléculas de plastificantes se situam ao redor das cadeias poliméricas preferencialmente na parte amorfa do polímero. Como a teoria do volume livre prediz a adição de plastificante acrescenta mais volume livre e então mais flexibilidade e mobilidade as macromoléculas. No entanto, a adição de pequenas quantidades de plastificantes induz a um aumento no número e do tamanho de cristalitos. Isto resulta em uma resina mais rígida com elevada resistência à tração e módulo, este efeito é conhecido como antiplastificação [7].

Quando maiores quantidades de plastificante é adicionada, a cristalinidade pode aumentar mas a parte amorfa incha resultando em um material mais macio. Neste caso o polímero fica mais flexível, com melhor alongamento, mas com menor resistência à tração e módulo [7].

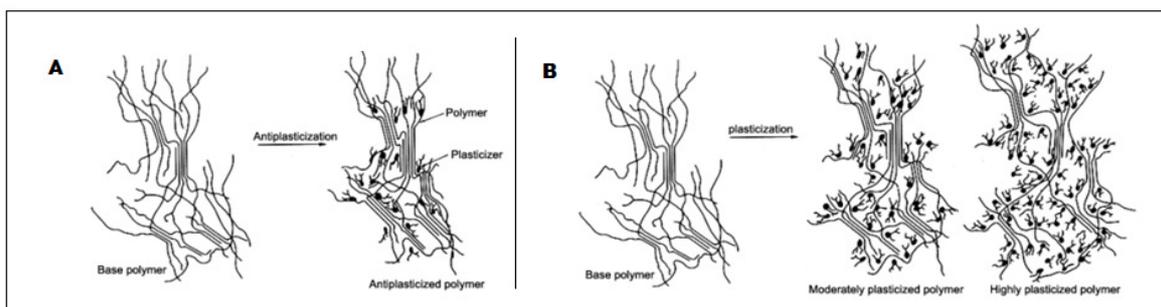


Figura 2. Conceito estilizado de plastificação de uma resina: A) explicando a anti plastificação; B) e plastificação [7].

Com base nesta teoria podemos afirmar então, que os plastificantes atuam entre as cadeias poliméricas formando interações intermoleculares secundárias, polímero-

plastificante, de forma a separar as cadeias. Desta forma os plastificantes reduzem as interações secundárias polímero-polímero, aumentando o volume livre e consequentemente aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas, resultando em um material mais suave e facilmente deformável. Os plastificantes devem ser altamente compatíveis com o polímero ao qual ele será incorporado, estável em ambientes de elevada e baixa temperatura, resistentes a lixiviação e migração, e devem preencher requisitos de saúde e segurança [4].

2.1.2. Tipos de plastificantes

Os plastificantes podem ser identificados como internos ou externos. Os externos são substâncias de baixa volatilidade, que são adicionados ao polímero. Neste caso, o plastificante não está ligado a cadeia do polímero por ligações primárias e, portanto podem ser perdidos por evaporação, migração ou extração. Os plastificantes do tipo internos são parte inerente do plástico e permanecem como parte do produto. Estes podem ser copolimerizados ou reagidos com o polímero original [3-5]. No entanto, apresentam problemas em manter estabilidade dimensional em elevadas temperaturas [4]. Por outro lado, a plastificação externa é mais vantajosa na aplicação de polímeros, pois é possível escolher a substância certa para o tipo de propriedade desejada, é um método simples para melhorar as propriedades mecânicas do polímero e também possui um custo menor [1-3,5,9].

Os plastificantes são divididos em primários e secundários. Se o polímero é solúvel no plastificante em altas concentrações de polímero, então o plastificante é classificado como primário e geralmente são utilizados sozinhos ou como o maior componente de plastificante. Enquanto que os secundários tem compatibilidade limitada com o polímero e são utilizados em conjunto com os primários, de modo a melhorar certas propriedades e/ou diminuir o custo [3-5].

2.1.3. Estado da Arte

O uso de plastificantes para melhorar as propriedades de polímeros não é novidade. Na última década o consumo de plastificantes no mundo foi de cinco milhões de toneladas por ano. Tendo o uso iniciado com a utilização de cânfora natural e óleo de rícino como plastificantes para celuloídes e posteriormente evoluído para a utilização de trifênil fosfato como substituto, representando o início

da ampla utilização dos ésteres como plastificantes. Ésteres derivados do ácido ftálico (Figura 3) começaram a ser utilizados como plastificantes a partir de 1920 e continuam sendo a classe dominante de plastificantes [3].

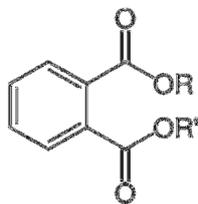


Figura 3. Estrutura genérica dos ésteres derivados do ácido ftálico.

O di(2-etilhexil) ftalato (DEHP) ou dioctil ftalato (DOP) (Figura 4. A) foi introduzido no mercado em 1930 e é o plastificante mais utilizado desde então. O dibutil ftalato (DBP) (Figura 4. B) foi importante no mercado por muitos anos e atualmente ainda é muito utilizado para o poli (acetato de vinila) [3]. No entanto, estes plastificantes tendem a migrar dos produtos que os contêm e acumular no organismo podendo ocasionar toxicidade crônica. Portanto, estes produtos foram proibidos em aplicações de commodities por uma variedade de agências dos EUA e da Europa, com base em evidências de que plastificantes a base de ftalatos podem provocar lesões nos rins, tumorigênese hepática, malformações reprodutivas entre outras doenças [10,11].

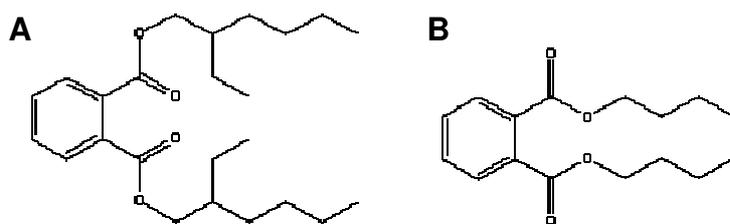


Figura 4. Estruturas químicas dos: (A) di(2-etilhexil) ftalato (DEHP) e (B) dibutil ftalato (DBP).

Portanto para evitar a liberação destes plastificantes ftálicos dos produtos, foram estudados ftalatos reativos, ftalatos reticulados e ftalatos poliméricos [10]. Plastificantes poliméricos são alternativas interessantes devido a sua elevada massa molar e volume o que reduz significativamente a sua volatilidade e difusividade comparados com plastificantes de baixa massa molar [11]. No entanto a pouca

miscibilidade dos plastificantes poliméricos com as matrizes tem limitado as suas aplicações [10].

Dentro deste contexto, a busca por plastificantes de origem natural, baixa toxicidade e baixa taxa de migração têm aumentado nestes últimos anos. Compostos que foram investigados incluem ésteres de citratos, ésteres naturais modificados de ácidos graxos e cardanol sendo que alguns destes compostos já são comercializados [10].

2.1.4. Ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA)

O ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) é oriundo da oxidação do 5-hidróximetilfurfural (HMF) que por sua vez é obtido a partir da desidratação da frutose [10] (Figura 5). O FDCA é um ácido dicarboxílico natural primeiramente detectado no corpo humano [13]. De acordo com a estrutura química do FDCA, existe um enorme potencial para substituir os ácidos derivados do petróleo em aplicações de polímeros, tais como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido adípico, o bisfenol A ou o anidrido ftálico [14]. O campo de potencial industrial do FDCA em poliésteres, poliamidas, resinas, plastificantes, poliuretanas e solventes como um produto de base biológica é enorme [15]. Portanto, ésteres e oligoésteres derivados de FDCA possuem enorme potencial para substituir ésteres ftálicos em aplicação de plastificantes [8].

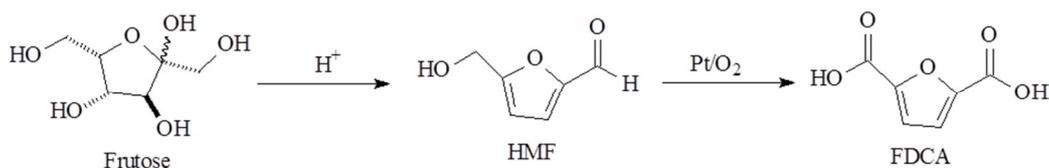


Figura 5. Obtenção do FDCA [12].

No entanto o uso de derivados do FDCA como plastificantes foram pouco estudados. Z. Yu *et. al* [10] sintetizaram três ésteres de FDCA (Figura 6) para aplicação como plastificantes em matrizes de poli (cloreto de vinila) (PVC) e foi estudado seus efeitos nas propriedades físico-químicas das blendas obtidas. Foi verificado que todos os ésteres tiveram boa compatibilidade com o PVC. O PVC plastificado com di(2-etilhexil) furano-2,5-dicarboxilato obteve resultados de

resistência à tração e alongamento de ruptura semelhantes aos plastificado com a mesma quantidade de di(2-etilhexil) ftalato (DEHP).

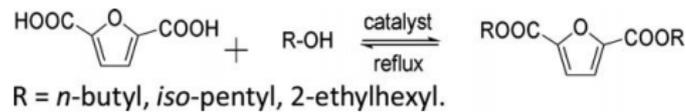


Figura 6. Reação de esterificação dos plastificantes utilizados no estudo [10].

2.2. BIOPOLÍMEROS

Atualmente polímeros e materiais utilizados para embalagens de alimentos consistem em uma variedade de polímeros oriundos de fontes fósseis, vidros, metais, papel, papelão e combinações destes. A durabilidade e degradabilidade são dois fatores contraditórios, por um lado é desejado uma longa vida útil de prateleira, para a proteção de alimentos. Por outro lado, é desejado que estas embalagens degradem rapidamente no ambiente após o uso [16].

As vantagens do uso de polímeros petroquímicos na indústria são: baixo custo e a produção rápida destes; ótimas propriedades mecânicas; boas propriedades de barreira e boa capacidade de vedação de calor. Entretanto as desvantagens são: redução dos recursos de petróleo e gás; o aumento dos preços destes, nas últimas décadas; as preocupações ambientais sobre sua degradação ou incineração e o aquecimento global; os custos não rentáveis e contaminações cruzadas em sua reciclagem; e riscos de toxicidade dos consumidores com os seus monômeros ou oligômeros migrando para materiais comestíveis [16].

Reciclagem mecânica, biológica e recuperação de energia por pirólise ou incineração, são três alternativas de gestão de resíduos de plásticos que possuem suas vantagens e desvantagens. Entretanto estas preocupações são negligenciáveis para polímeros biodegradáveis, já que o processo de biodegradação ocorre na natureza. A biodegradação é definida como a degradação de um polímero em ambientes naturais e inclui alterações na estrutura química, a perda de propriedades mecânicas e estruturais, e, finalmente, transformação em outros compostos como água, dióxido de carbono, minerais e produtos intermediários como a biomassa e materiais húmicos [16].

Biopolímeros podem ser produzidos a partir de fontes renováveis ou do óleo bruto. Quatro categorias de biopolímeros são reconhecidas: os extraídos diretamente de matérias primas naturais, tais como amido e celulose; os produzidos por síntese química de monômeros derivados da biomassa, tais como o poli(ácido láctico) (PLA); os produzidos por microrganismos ou bactérias geneticamente modificadas, tais como os polihidroxicanoatos (PHA) e dentre este, o poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) e o poli(hidroxi-valerato) (PHV) e etc.; e os produzidos a partir do óleo bruto, tais como poliésteres alifáticos e aromáticos, poli(álcool vinílico) e etc [14, 17].

2.2.1. Poli(ácido láctico) (PLA)

Dito como sendo uma das mais importantes realizações no mundo dos polímeros de fontes renováveis, é o rápido progresso relacionado a produção e desenvolvimento do poli(ácido láctico) (PLA) (Figura 7). É um poliéster biodegradável, compostável e derivado de fontes renováveis tais como xarope de milho, batata e cana de açúcar [18, 19]. O PLA tem sido um commodity industrial, com aplicações importantes, particularmente em embalagens e tecnologia de fibra, que atingiu uma capacidade mundial superior a 250.000 toneladas por ano, com um preço em constante declínio [10].

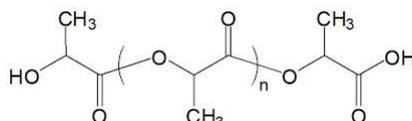


Figura 7. Estrutura do poli ácido láctico (PLA).

O PLA foi descoberto em 1932 por Carothers (na DuPont), e ele pode apenas produzir um PLA de baixa massa molar ao aquecer o ácido láctico e remover a água condensada, liberada durante a reação com uso de vácuo. A obtenção do PLA de elevada massa molar ocorreu mais tarde pela polimerização por abertura de anel do lactídeo [16].

O ácido láctico é o mais simples hidroxíácido com um carbono assimétrico e existe em duas configurações óticas ativas. O isômero (L)+ é produzido em humanos e outros mamíferos, enquanto que ambos os isômeros (L)+ e (D)- são produzidos em bactérias (Figura 8). A maior parte do ácido láctico produzido

comercialmente no mundo é feita por fermentação bacteriana de carboidratos, usando organismos tais como várias estirpes otimizadas ou modificados do gênero *Lactobacillus*, que formam exclusivamente ácido láctico [17,19]. A natureza quiral do ácido láctico resulta em formas distintas de PLA, o polímero isotático semicristalino poli(L-ácido láctico) (PLLA), o amorfo poli(D-ácido láctico) (PDLA) ou uma mistura, o poli(D,L-ácido láctico) (PDLLA) que são sintetizados pelos L-, D-, e D,L-ácido láctico respectivamente ou seus correspondentes lactídeos. Quanto maior o teor de D- no PDLLA mais amorfo é o polímero [17].

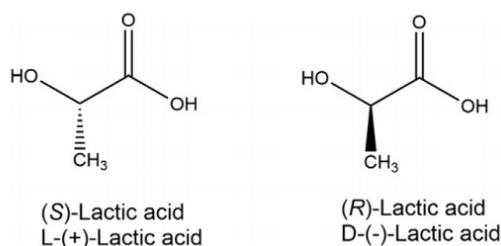


Figura 8. Estruturas químicas dos enantiômeros do ácido láctico [17].

A transformação do ácido láctico em PLA de elevada massa molar pode seguir três rotas sintéticas como mostrado na Figura 9. A primeira é a polimerização direta, que tem como etapas a formação de um pré-polímero de baixa molar. E em seguida, é realizada a polimerização em estado fundido, com agentes de acoplamento de cadeias, para a obtenção do PLA de elevada massa molar. A segunda rota sintética é a utilizada pela Mitsui Toatsu Chemicals, Inc, para produzir o PLA de elevada massa molar. Neste processo é utilizada uma solução azeotrópica, onde o PLA é produzido pela condensação direta e a água produzida é retirada, continuamente, por destilação azeotrópica. O processo também inclui o uso de catalisador e de difeniléter como meio reacional. A terceira rota é a utilizadas pela NatureWorks LLC, que começa pela produção de um pré-polímero de baixa massa molar, que em seguida através de uma depolimerização controlada, forma um dímero cíclico, conhecido como lactídeo, que depois de purificado, é polimerizado por abertura de anel em PLA de elevada massa molar com uso de um catalisador [18, 20].

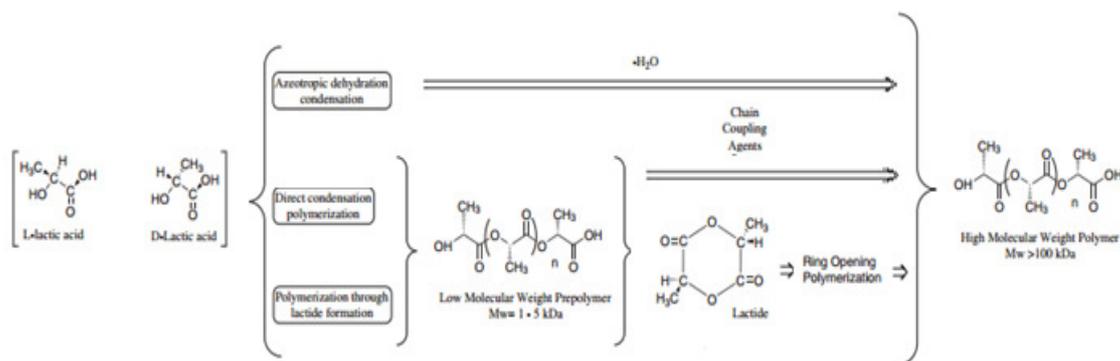


Figura 9. Os processos de obtenção de PLA de elevada massa molar [18].

O PLA possui propriedades interessantes, tais como boa transparência, alta resistência e propriedades de barreira moderadas. Sua baixa toxicidade, suas propriedades mecânicas comparáveis ao poliestireno, juntamente com as suas características amigáveis ao meio ambiente faz com que o PLA seja ideal para embalagens de alimentos e filmes e outros produtos de consumo. No entanto, a temperatura ambiente este polímero é rígido e quebradiço, portanto devido a essa fragilidade inerente e baixa resistência, a utilização ampla do PLA é dificultada [21]. O baixo alongamento na ruptura e elevado módulo tem limitado a utilização do PLA à indústria de embalagens rígidas termoformadas, enquanto que para embalagens flexíveis novas classes de PLA com performances específicas de uso final são necessárias [19]. Os requisitos mais importantes para materiais de embalagens, tais como filmes são ductilidade e flexibilidade em temperatura ambiente, transparência, propriedades de barreira e etc [19]. Desenvolver materiais de embalagem, conforme dito anteriormente, exige alta flexibilidade à temperatura ambiente e, assim, não há tolerância para o rasgamento do filme ou fissuras quando submetidos ao estresse durante a fabricação ou ao seu uso mais amplo [22,23].

Sendo assim, inúmeras pesquisas têm sido realizadas no intuito de melhorar as propriedades do PLA para que este possa competir com commodities comerciais. Estas tentativas podem ser através de produzir blends de PLA com outros polímeros ou através da modificação do PLA com plastificantes [21].

Blends de PLA com vários polímeros biodegradáveis e não biodegradáveis foram estudados. Blends biodegradáveis de PLA com outros poliésteres biodegradáveis, tais como, poli (ϵ -caprolactona), poli (succinato de butileno) e poli

(hidroxibutirato) foram reportados na literatura. No entanto, foi observado apenas uma melhora moderada de propriedades e algumas destas blendas foram reportadas como imiscíveis resultando em piores propriedades mecânicas [19,21].

Portanto, o desenvolvimento de plastificantes que melhorem a sua flexibilidade, ductilidade e propriedades de impacto, e ao mesmo tempo mantenha o desempenho de resistência à tração são de grande interesse [22]. Além disto, é razoável que plastificantes para biopolímeros, como o PLA, sejam biodegradáveis também. Isto significa que os plastificantes convencionais utilizados na indústria polimérica não são adequados para a utilização com biopolímeros indicando, então, uma necessidade na pesquisa desta área [3].

Há também outros critérios para o uso de plastificantes, no entanto os mais importantes são: o plastificante deve ser miscível com o PLA, assim criando uma mistura homogênea. O plastificante não deve ser muito volátil, ou causará a evaporação durante o processamento. Além disso, o plastificante não deve ter tendência em migrar, pois isso acarreta a mistura recuperar a fragilidade inicial do PLA [24, 25].

Um vasto número de compostos foram estudados como potenciais plastificantes de PLA, entre os compostos de baixa massa molar estão os monoésteres de glicose, ésteres de ácidos graxos parciais e citratos. Uma vez que a utilização de plastificantes de baixa massa molar tem sido associada com a sua migração, plastificantes com relativo alta massa molar e baixa mobilidade são também pesquisados. Entre estes estão o polietilenoglicol, poli (propilenoglicol), poli (3-hidroxibutirato), oligoésteres de tributil citrato entre outros [22, 23].

Baiardo *et al* estudaram o efeito do acetil tributil citrato (ATBC) e poli etilenoglicol (PEG) (Figura 10) de diferentes massas molares como plastificantes para PLA [26]. Os autores verificaram que tanto o ATBC quanto os PEGs com diferentes massas molares (400 a 10000 g.mol⁻¹) são eficientes como plastificantes. Para o PEG foi verificado que a eficiência do plastificante era maior para os PEGs de menor massa molar. A miscibilidade do PEG com a matriz diminuía com o aumento da massa molar do PEG e com ATBC a miscibilidade com a matriz era até 50% em massa de ATBC. Os autores verificaram um aumento significativo no alongamento na ruptura em detrimento da resistência e módulo elástico [26].

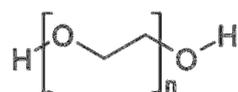


Figura 10. Estrutura do polietilenoglicol (PEG).

Maiza e colaboradores utilizaram o ATBC e o citrato de trietila (TEC) (Figura 11) como plastificantes e eles verificaram que o uso de TEC e de ATBC resulta numa diminuição da T_g e também das temperaturas de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c), bem como as entalpias de fusão (ΔH_m) e de cristalização (ΔH_c), com o aumento do teor de plastificante. A cristalinidade (X_c) calculada a partir de DSC e de XRD mostrou que esta aumenta em todas as composições com o aumento do teor de plastificante. Os autores também observaram que os valores de T_g obtidos por DMA diminuem com o aumento do teor de plastificante e são mais elevados do que os obtidos por DSC [27].

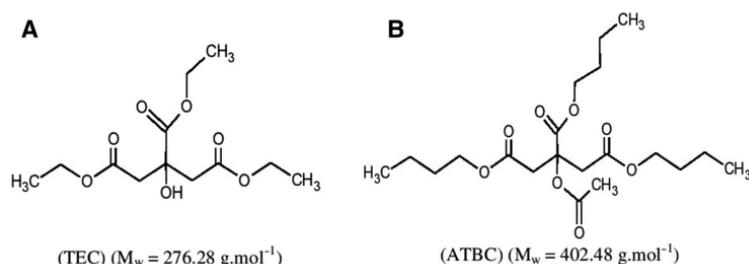


Figura 11. Estruturas do: (A) Citrato de trietila (TEC) e (B) Acetil tributil citrato (ATBC) [27].

Os métodos para processar PLA são bem estabelecidos na indústria de processamento de polímeros, utilizados em outros polímeros comerciais, tais como poliestireno e poli (tereftalato de etileno). Processamento no estado fundido é a principal técnica para transformar a resina de PLA em produtos finais tais como bens de consumo, embalagens e outras aplicações [18]. Os fatores limitantes para o processamento de PLA são semelhantes aos de polímeros petroquímicos: a degradação nos limites superiores de temperatura e cisalhamento, e baixa homogeneidade nos limites mais baixos. PLA é um material higroscópico, muito sensível a umidade relativa e temperatura. Antes de ser processado o PLA deve ser seco para evitar a hidrólise, ou seja, a redução de massa molar do polímero [16,18].

Depois de seco, extrusão no estado fundido é a técnica mais importante para processamento contínuo de PLA, de alta massa molar, em produtos de consumo [3].

2.2.2. Poli(3- hidroxibutirato) (PHB)

Poli(β -hidroxialcanoatos) (PHA) (Figura 12) têm atraído muita atenção nos últimos anos como termoplásticos biocompatíveis e biodegradáveis com potencial aplicação em campos da agricultura, marinha e da medicina [28]. Entre os polímeros biodegradáveis os PHAs são de grande interesse devido as suas propriedades promissoras, como elevada biodegradabilidade em diferentes ambientes, não só por compostagem, e versatilidade [29, 30]. Os PHAs podem ser formulados e processados para vários tipos de aplicações incluindo embalagens, produtos moldados e filmes. Devido as suas boas propriedades termomecânicas e de barreira, oferecem bom potencial para aplicações em embalagens. Dentre os PHAs, o poli (3-hidroxibutirato) (PHB), um homopolímero do 3-hidroxibutirato, é o membro mais comum e melhor caracterizado da família [30].

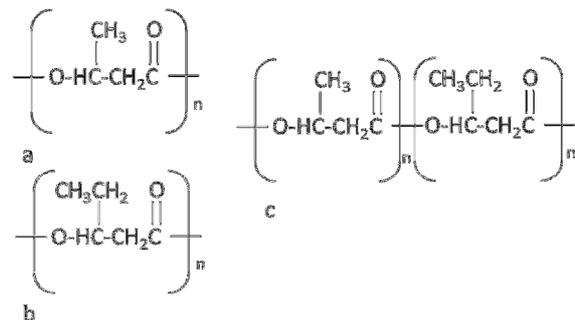


Figura 12. Estruturas de alguns polihidroxialcanoatos: a) Poli (3-hidroxibutirato) (PHB); b) Poli (3-hidroxivalerato) (PHV) e c) Poli (3-hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) adaptado de [30].

O PHB, como todos PHAs, são produzidos em células microbianas, como fonte de energia de reserva, através de um processo de fermentação (Figura 13). O polímero é produzido pela célula, a fim de evitar a fome, em resposta a uma limitação de nutrientes no meio se um elemento essencial torna-se indisponível. A limitação de nutrientes ativa uma via metabólica para a produção do PHA [30-34].



Figura 13. Grânulos de PHB armazenados no interior de células bacterianas [34].

A massa molar do PHB difere dependendo do tipo de organismo produtor, condições de crescimento e métodos de extração e pode variar desde 50.000 g/mol a mais de um milhão. O polímero apresenta importantes propriedades de termoplasticidade e biodegradabilidade por compostagem e em diferentes ambientes, tais como águas marítimas e por isso está atraindo considerável interesse comercial [29-30].

Produzido biologicamente, o PHB é um polímero semicristalino com configuração 100% R, que permite alto nível de degradabilidade [30, 35]. O PHB é insolúvel em água e relativamente resistente à degradação hidrolítica. Possui baixa permeabilidade a O_2 e boas propriedades termoplásticas, mas possui baixas propriedades mecânicas tais como módulo de Young e resistência à tração [36].

O PHB puro é relativamente frágil e rígido devido a re-cristalização durante o envelhecimento em temperatura ambiente, portanto, as propriedades mecânicas mudam com o tempo de armazenamento [30, 35]. Além do mais, existem outras razões para a fragilidade do PHB: conforme mencionado anteriormente, o PHB sofre uma segunda cristalização da fase amorfa em temperatura ambiente durante o armazenamento; a T_g está perto da temperatura ambiente; a baixa densidade de nucleação, portanto grandes esferulitos são formados e formam-se rachaduras entre estes [30, 37]. Estes polímeros frágeis podem passar por uma transição brusca de dúctil a frágil e qualquer defeito ou trinca pode crescer rapidamente e levar à ruptura da amostra. Essa propagação de fissuras é inibida por lamelas adjacentes, no caso de materiais com pequenas esferulitos [38].

Pela adição de agentes nucleantes o número de pequenos esferulitos aumenta e pela adição de plastificantes a flexibilidade é aumentada e a T_g diminui [30, 38]. Além do mais, o PHB se decompõe em temperaturas logo acima de sua temperatura de fusão (T_m). A baixa resistência à degradação térmica parece ser o problema mais sério relacionado com o processamento de PHB [30]. Entretanto, a adição de plastificantes é considerada como uma via relativamente simples de modificar as propriedades térmicas e mecânicas do polímero. As misturas de polímeros com plastificantes podem resultar em modificações físicas do polímero e a diminuição de temperaturas de processamento pode ser alcançada. Assim, o PHB é comumente misturado com plastificantes e agentes nucleantes que leva a menores temperaturas de transição vítrea e a formação de cristalitos menores e mais abundantes [30].

Até agora vários tipos de copolímeros de PHB/PHAs e vários tipos de plastificantes foram propostos [30]. Vários copolímeros foram desenvolvidos como plastificantes internos de PHB, entre eles estão os que possuem unidades com 3-hidroxicaprolato, 4-hidroxiacetoato, 3-hidroxiacetoato [9, 29, 30]. Estes copolímeros foram obtidos pelo método de fermentação bacteriana e possuem propriedades físicas e mecânicas melhores comparadas com o homopolímero de PHB [9, 30]. Por outro lado, conforme dito anteriormente a plastificação externa é mais vantajosa, pois é um método simples e de baixo custo para modificar algumas propriedades mecânicas do PHB.

Choi e Park estudaram o efeito de plastificantes biodegradáveis nas propriedades físicas e mecânicas em blendas de PHBV utilizando óleo de soja (SO), dibutil ftalato (DBP), citrato de trietila (TEC) e óleo de soja epoxidado (ESO) como plastificantes (Figura 14) e foi verificado que o citrato de trietila e o dibutil ftalato foram os mais eficientes como plastificantes devido à diminuição da T_g e aumento de flexibilidade das blendas, verificado pela alongação de ruptura e força de impacto [9].

| | Chemical structure | Molecular weight | T_m (°C) |
|------|--------------------|------------------|------------|
| PHBV | | 680,000 | 161.0 |
| SO | | 814.3 | -30.4 |
| ESO | | 872.2 | -15.7 |
| DBP | | 278.2 | -35.0 |
| TEC | | 276.1 | — |

Figura 14. Estrutura química, temperatura de fusão (T_m), e massa molar dos plastificantes e polímeros utilizados [9].

Garcia *et al.* estudaram o efeito do óleo de linhaça epoxidado (ELO) (Figura 15) e do ESO como plastificantes para PHB. Os autores observaram que a adição de 10% de ELO aumentou o alongamento na ruptura do PHB em 40% e diminuiu a T_g de -2°C para -7°C . Foi observado que apesar do ESO diminuir a rigidez e a resistência a tração, não melhorou o alongamento na ruptura, portanto não é tão eficiente quanto o ELO para plastificação do PHB [39].

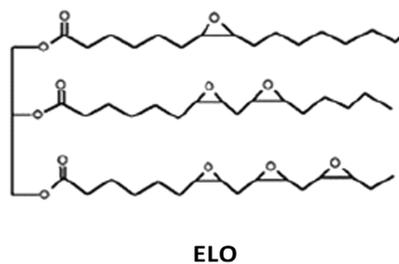


Figura 15. Óleo de linhaça epoxidado (ELO) [39].

O PHB pode ser extrusado, moldado e fiado utilizando equipamentos de processamento para plásticos convencionais. Esta característica juntamente com a biodegradabilidade fazem deste polímero um candidato ideal para embalagens biodegradáveis e outros artigos descartáveis [39].

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados nas sínteses dos plastificantes e na preparação das misturas foram:

- ❖ Poli(L-ácido láctico) homopolímero da PURAC, na forma de pellets com M_w 140-200 kg/mol determinado por GPC com padrão de PS, fornecido pela Innova;
- ❖ Poli(3-hidroxi-butirato) P226 fornecido pela Biomer;
- ❖ Ácido 2,5-furanodicarboxílico fornecido pela Braskem S/A;
- ❖ 1-butanol, 2-metil-1-butanol, 1-dodecanol comercializados pela Sigma-Aldrich;
- ❖ Ácido sulfúrico P.A comercializado pela Nuclear;
- ❖ Carbonato de sódio P.A comercializado pela Nuclear.

3.2. SÍNTESE DOS PLASTIFICANTES

As reações foram realizadas pelo método de Fischer cujo mecanismo geral está demonstrado na Figura 16. Foram utilizados 320,5 mmol de FDCA e 600 mL de álcool nas proporções molares de 1:5, 1:7, 1:3 para o n-butanol, 2-metil-1-butanol e dodecanol respectivamente, de modo que estes ficassem em excesso em relação ao FDCA. As reações foram realizadas em balão de fundo redondo equipado com condensador de refluxo e aquecimento com agitação magnética em banho de óleo, o único solvente utilizado foi o próprio álcool reagente. Foi acidificado o meio adicionando-se, sob agitação, 9% de ácido sulfúrico concentrado em relação ao FDCA, até pH = 1 medido por fita de pH, após o álcool foi aquecido até 80 °C. Quando atingiu esta temperatura, o FDCA foi acrescentado e a temperatura aumentada para a temperatura de refluxo do álcool utilizado, nesse caso 116 °C, 130 °C e 260 °C para o n-butanol, 2-metil-1-butanol e dodecanol respectivamente. Após começar o refluxo a reação ocorreu durante 24 horas e posteriormente neutralizada com bicarbonato de sódio, medindo o meio com fita de pH. O excesso de n-butanol e 2-metil-1-butanol foram retirados por rotaevaporador e o éster sintetizado com dodecanol foi precipitado, lavado e seco em estufa. Os sólidos foram obtidos com rendimentos acima de 70% para todos os ésteres.

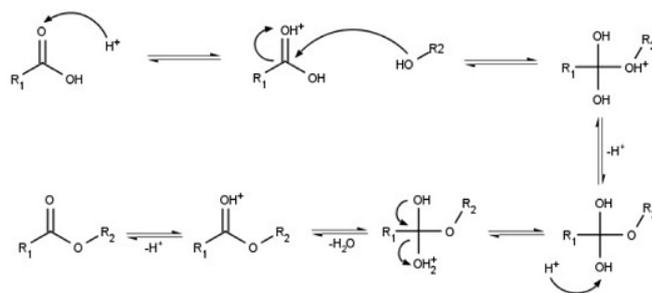


Figura 16. Mecanismo geral da Esterificação de Fischer [40].

3.3. OBTENÇÃO DAS MISTURAS

Foi utilizada uma câmara de mistura Rheomex da Haake com rotores do tipo roller com rotação de 60 rpm e por 5 minutos. A temperatura utilizada para o PLA foi de 190°C e para o PHB foi de 180°C. Os polímeros foram secos previamente em estufa por 24h a 100°C. Foram feitas misturas com 2,5; 5; 10; 15 e 20% (m/m) de cada plastificante em cada polímero.

Após o processamento, as misturas e os polímeros puros foram prensados em forma de filmes finos em prensa hidráulica (Carver) e os filmes foram utilizados nas caracterizações. As misturas de PLA/plastificante e o PLA puro foram pré-aquecidos por 4 minutos sem pressão e depois prensados por 2 minutos com pressão de 3 Ton/força. As misturas de PHB/plastificante e o PHB puro foram pré-aquecidos por 2 minutos sem pressão e depois prensados por 1 minuto com pressão de 2 Ton/força. Para as análises dinâmico-mecânicas das misturas de PHB e o PHB puro foram injetados corpos de prova em uma mini-injetora (Haake Minijet II) com temperatura do cilindro a 160°C e molde à 60°C.

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1. PLASTIFICANTES

3.4.1.1. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR-ATR)

Para verificar a formação dos ésteres sintetizados foram realizadas análises por FTIR-ATR com transformada de Fourier. As análises foram realizadas em um equipamento Bruker Alpha com acessório ATR de ZnSe com 64 scans e resolução de 4 cm⁻¹ na faixa de 4000 a 600 cm⁻¹.

3.4.1.2. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)

A determinação da estrutura dos plastificantes foi realizada por RMN ¹H, onde foi utilizado um espectrômetro Bruker Avance 400 MHz. As amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl₃) utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência. A concentração de todas as soluções foi de aproximadamente 20 mg.mL⁻¹. Para o cálculo da quantidade de hidrogênios presentes nos compostos foram usadas as integrais de picos característicos dos ésteres através da relação entre estes picos.

3.4.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As temperaturas de fusão dos plastificantes foram determinadas por DSC realizado em equipamento TA Instruments Q-20 em atmosfera de nitrogênio (50 mL.min⁻¹). As amostras foram aquecidas de 0°C a 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e resfriadas na mesma taxa.

3.4.1.4. Análises Termogravimétricas (TGA)

A estabilidade térmica dos plastificantes foi avaliada através de análises de TGA realizadas no equipamento Q500 da TA Instruments, sob atmosfera de nitrogênio (40 e 60 mL min⁻¹). Os plastificantes foram aquecidos até 700 °C com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. As temperaturas da máxima taxa de degradação (T_{máx}) obtidas através da curva de derivada da perda de massa (DTG) foram determinadas.

3.4.2. MISTURAS

3.4.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas utilizando o equipamento TA Instruments Q20 em atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 50 mL.min⁻¹. As amostras foram aquecidas e resfriadas a uma taxa de 10°C.min⁻¹, de -30°C a 200°C. Foi realizado um aquecimento preliminar a 10°C.min⁻¹ para apagar a história térmica dos materiais. As temperaturas de fusão (T_m), a entalpia de fusão (ΔH_m) foram determinadas no segundo ciclo de aquecimento. As temperaturas de cristalização (T_c) foram determinadas no primeiro ciclo de resfriamento. Para as amostras de PLA foram determinadas as temperaturas de cristalização a frio (T_{cc}) e a entalpia de

cristalização a frio (ΔH_{cc}) no primeiro ciclo de aquecimento. O grau de cristalinidade (X_c) foi determinado através da Equação 1, sendo ΔH_m a entalpia de fusão por grama dos polímeros nas amostras, w a fração em massa do polímero e ΔH_m° a entalpia de fusão por grama para os polímeros 100% cristalinos. O ΔH_m° do PLA é de 93 J.g^{-1} [27] e do PHB é 146 J.g^{-1} [41].

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \times \Delta H_m^\circ} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Também foram determinadas as temperaturas de transição vítrea (T_g) das misturas com PLA onde a amostra foi aquecida a uma taxa de $20^\circ\text{C.min}^{-1}$ e resfriada a uma taxa de $40^\circ\text{C.min}^{-1}$, de -30°C até 200°C . A T_g foi determinada no segundo ciclo de aquecimento.

3.4.2.2. Análises Termogravimétricas (TGA)

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada através de análises realizadas no equipamento Q50 da TA Instruments, sob atmosfera de nitrogênio (40 e 60 mL min^{-1}). Todos os materiais foram aquecidos até 700°C com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$. As temperaturas características T_{10} e T_{max} , que são respectivamente a temperatura correspondente à perda de 10% de massa e a temperatura de máxima taxa de degradação (obtida através da curva de derivada da perda de massa - DTG) foram determinadas.

3.4.2.3. Difração de Raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Siemens D-500. As amostras em forma de filmes foram analisadas à temperatura ambiente nos ângulos de 5 a 45° com passo de $0,05^\circ$.

3.4.2.4. Análises Dinâmico-Mecânicas (DMA)

As propriedades viscoelásticas dos materiais foram estudadas com o equipamento DMA Q800 da TA Instruments, utilizando o dispositivo para filmes. Os experimentos foram conduzidos no modo “multifrequency-strain” na frequência de 1 Hz . As amostras preparadas em câmara de mistura foram aquecidas a 3°C.min^{-1} de -30 a 130°C com dimensões aproximadas de $10,0 \text{ mm} \times 7,0 \text{ mm} \times 0,2 \text{ mm}$ para os

filmes de PLA e suas misturas e 19,4 mm x 12,5 mm x 3,2 mm para os corpos de prova do PHB e suas misturas.

O equipamento de DMA também foi utilizado para realizar ensaios de tração dos filmes das misturas e polímeros puros. Os testes foram realizados no modo “controlled force” em amostras com dimensões aproximadas de 10,0 mm x 7,0 mm x 0,2 mm a 25°C. Uma rampa de força de 1 N.min⁻¹ até 18N foi aplicada. Os valores do módulo elástico (E), tensão na ruptura (σ_b) e alongação na ruptura (ϵ) foram obtidos a partir da média de no mínimo 3 corpos de prova. O E foi obtido através da inclinação da curva a baixas deformações, ou seja, até 0,2% de deformação.

3.4.2.5. Microscopia óptica de luz polarizada (MOP)

O crescimento dos esferulitos dos filmes dos polímeros puros e das misturas de plastificantes/polímeros foi analisada através de microscopia óptica com luz polarizada em um equipamento Olympus BX41 com um acessório de aquecimento/resfriamento Mettler Toledo. As amostras foram aquecidas a 10°C.min⁻¹ até 200°C com uma isoterma por 3 min e em seguida resfriadas a 10°C.min⁻¹ até 130°C para o PLA e PLA/plastificantes e 120°C para o PHB e PHB/plastificantes. Foram tiradas micrografias com aumento de 10x e resolução de 20 μ m, em um intervalo de 40 minutos, para medir os raios dos esferulitos em vários períodos de tempo. A taxa de crescimento foi calculada a partir da alteração do raio dos esferulitos com o tempo, dR/dt.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o desenvolvimento do trabalho. A discussão será dividida em três partes: a primeira será sobre os plastificantes sintetizados, a segunda será sobre as misturas feitas com os plastificantes e o PLA, a terceira será sobre as misturas feitas com os plastificantes e o PHB.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PLASTIFICANTES

4.1.1. Análise por RMN ^1H

Nos espectros de RMN ^1H foi obtido o número de hidrogênios ligados aos carbonos dos plastificantes sintetizados e com isso foi possível averiguar se a rota sintética utilizada foi eficiente em produzir os plastificantes di-substituídos conforme o objetivo do trabalho. Na Figura 17 é mostrado o espectro obtido do sólido produzido a partir da esterificação de Fischer do FDCA e do 1-butanol. Tendo como referência um hidrogênio do anel furânico e sabendo que o deslocamento deste é 7,2 ppm, foi integrado os outro picos de forma a quantificar os hidrogênios presentes na molécula. Portanto foi obtido para o 2,5-furanodicarboxilato de dibutila [$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$] (FDBu): 7,20 ppm (s, 2H), 4,32-4,36 (t, 4H), 1,71-1,78 ppm (m, 4H), 1,40-1,50 ppm (m, 4H), 0,95-1,0 ppm (t, 6H).

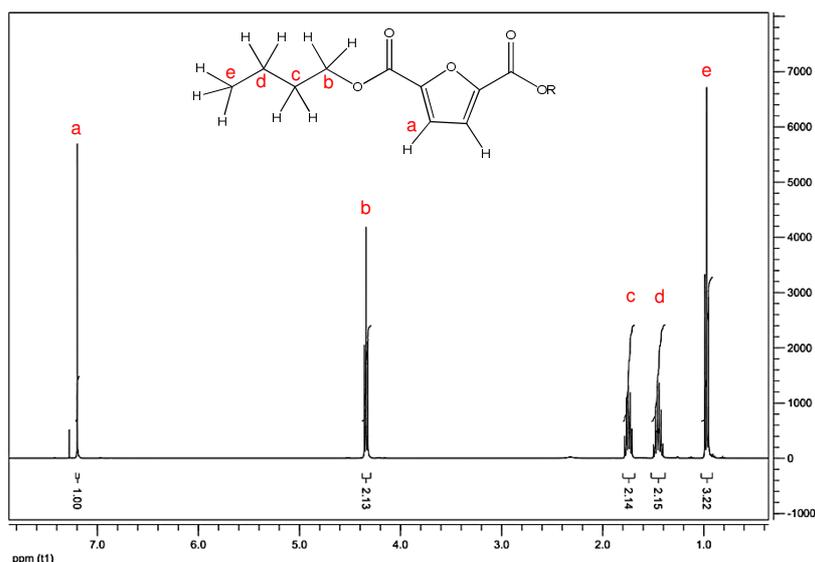


Figura 17. Espectro de RMN ^1H do 2,5-furanodicarboxilato de dibutila (FDBu).

A Figura 18 mostra o espectro do sólido obtido pela síntese do FDCA com o 2-metil-1-butanol. Foi utilizado o mesmo método de quantificação de hidrogênio e foi obtido para o 2,5-furandicarboxilato de bis(2-metilbutila) [C₁₆H₂₄O₅] (FDmBu): 7,2 ppm (s, 2H); 4,23 – 4,20 ppm (q, 2H) e 4,11 – 4,15 ppm (q, 2H), 1,81 – 1,91 ppm (m, 2H), 1,45 – 1,55 ppm (m, 2H) e 1,19 – 1,30 ppm (m, 2H), 0,92 – 1,00 ppm (m, 12H). É importante ressaltar que a presença do centro quiral exclui um plano de simetria por dois carbonos de CH₂ adjacentes ao centro quiral e, portanto, a rotação não torna equivalentes os dois hidrogênios, por isso eles aparecem como dois sinais diferentes no espectro [42]. Isto é mostrado em 4,23 – 4,20 ppm e 4,11 – 4,15 ppm (designado como b) e também em 1,45 – 1,55 ppm e 1,19 – 1,30 ppm (designado como e). Nos picos seguintes não é mais observado este efeito, pois eles estão mais distantes do centro quiral [42].

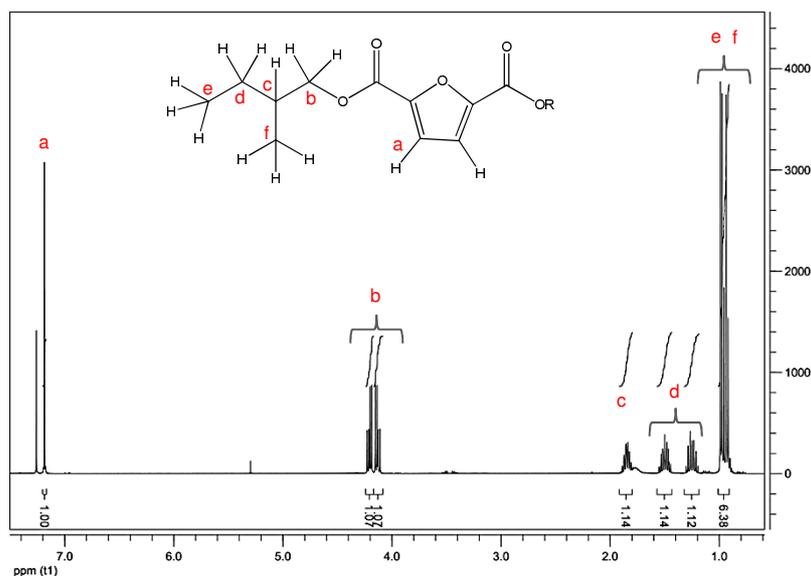


Figura 18. Espectro de RMN ¹H do 2,5-furandicarboxilato de bis(2-metilbutila) (FDmBu).

O mesmo método anterior foi utilizado para quantificar os hidrogênios do éster sintetizado com o FDCA e o dodecanol e foi possível observar que para o 2,5-furanodicarboxilato de didodecila [C₃₀H₅₂O₅] (FDLau) (Figura 19): 7,2 ppm (s, 2H), 4,30-4,33 ppm (t, 4H), 1,71-1,78 ppm (m, 4H), 1,25-1,42 ppm (m, 40H), 0,86-0,89 ppm (t, 6H). No entanto foi observado que para este éster há a presença de quatro hidrogênios a mais do que o esperado para esta estrutura, portanto foi feito RMN do reagente de partida, isto é, do dodecanol puro e observou-se a mesma situação,

indicado que estes hidrogênios são provenientes de alguma impureza presente no dodecanol.

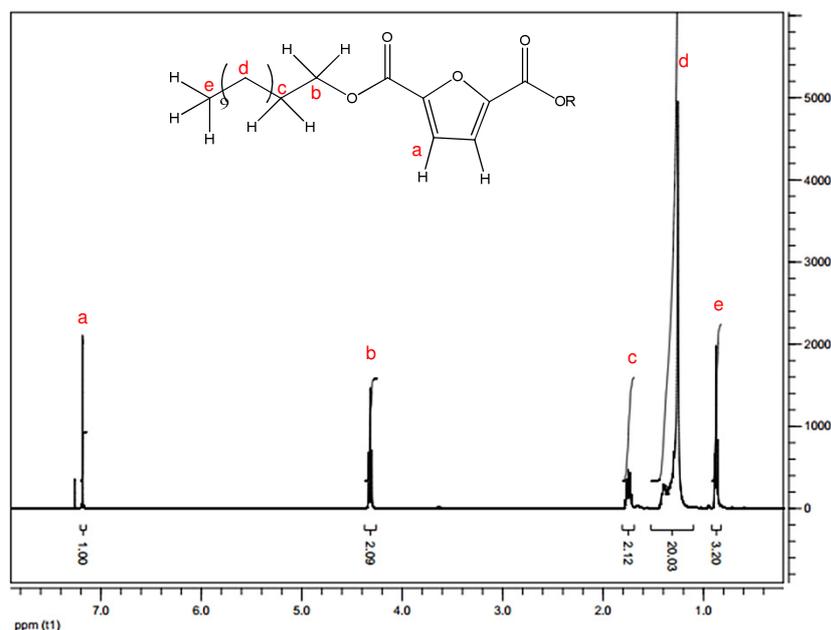


Figura 19. Espectro de RMN ^1H do 2,5-furanodicarboxilato de didodecila (FDLau).

4.1.2. Avaliação no Infravermelho

A Figura 20 mostra os espectros de infravermelho do FDBu, FDMbu e FDLau. Nos espectros é possível observar as bandas características de ésteres e do anel furânico e todos os plastificantes mostram as mesmas bandas de absorção, sendo que o estiramento C-H do éster do dodecanol é muito intenso devido a maior cadeia alifática. Em $3730 - 3190 \text{ cm}^{-1}$ foi observado uma banda característica de O-H de álcool referente a resíduo dos reagentes utilizados. Existem duas bandas em 3154 e 3117 cm^{-1} referentes ao estiramento C-H nas posições 3,4 do anel furânico [40]. Na faixa de $2960 - 2850 \text{ cm}^{-1}$ ocorre o estiramento $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ de alcano alifático [41]. Em 1725 cm^{-1} ocorre o estiramento de C=O de éster, em 1575 cm^{-1} e 1467 cm^{-1} há o estiramento C=C de aromático [43, 44]. Em 1277 cm^{-1} há o estiramento C-O e em $966, 857, 771 \text{ cm}^{-1}$ ocorre deformações de C-H fora do plano associadas à furanos 2,5-disubstituídos [43, 44].

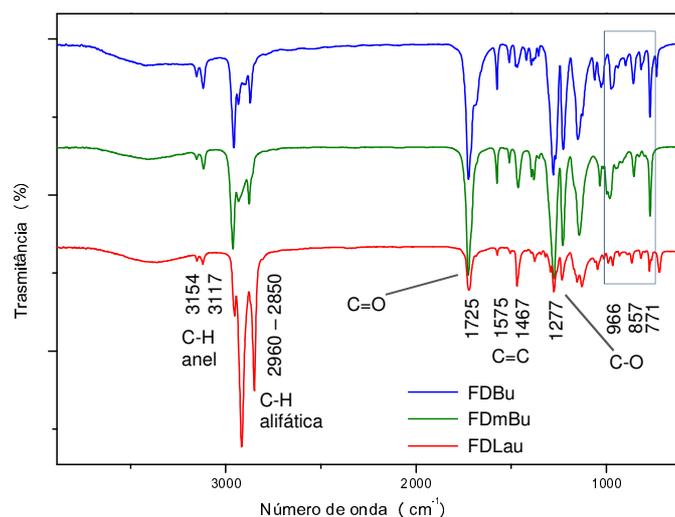


Figura 20. Espectros na região do Infravermelho dos plastificantes sintetizados.

Pelas análises podemos deduzir que as estruturas dos plastificantes ficaram de acordo com o esperado. A Figura 21 mostra as estruturas dos plastificantes sintetizados.

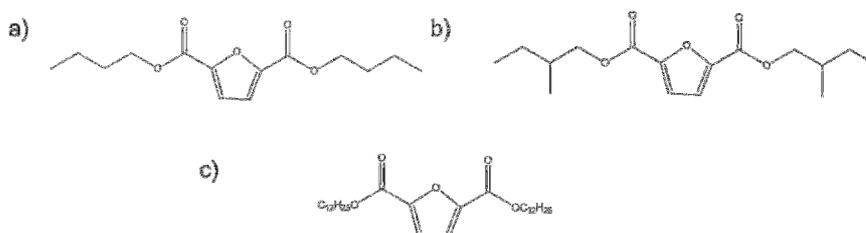


Figura 21. Estruturas dos plastificantes sintetizados: a) 2,5-furanodicarboxilato de dibutila (FDBu); b) 2,5-furandicarboxilato de bis(2-metilbutila) (FDmBu); c) 2,5-furanodicarboxilato de didodecila (FDLau).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS

4.2.1. Poli(ácido lático) (PLA)/Plastificantes

Nesta seção do trabalho serão discutidos os resultados obtidos com o PLA plastificado com os 2,5-furanodicarboxilato de dibutila, 2,5-furanodicarboxilato de bis(2-metilbutila) e 2,5-furanodicarboxilato de didodecila que serão designados a partir desta seção como FDBu, FDmBu e FDLau respectivamente. As misturas foram feitas com 2,5, 5, 10, 15 e 20% em massa de plastificante.

4.2.2. Propriedades Térmicas (DSC)

As propriedades térmicas e cristalinidade dos filmes preparados por compressão foram analisadas no primeiro ciclo de aquecimento do DSC, de forma a obter o comportamento das amostras reais que serão utilizadas nas caracterizações a seguir.

A Figura 22 mostra o primeiro aquecimento do PLA puro e das misturas com FDBu e é possível observar um evento exotérmico referente a cristalização a frio seguido de um evento endotérmico referente a fusão. As temperaturas de cristalização a frio (T_{cc}) das misturas foram deslocadas para temperaturas menores, com o aumento do teor de plastificante, devido à maior mobilidade das cadeias [26]. Antes da fusão do polímero é possível observar uma pequena exoterma, que de acordo com Muller *et al.* é referente à uma transformação sólido-sólido, corresponde a uma transição de fase do estado desordenado para ordenado (α' – para – α), em que o empacotamento das cadeias da rede cristalina torna-se mais ordenado [45].

O comportamento das amostras mostra que os filmes obtidos por compressão estão em grande parte em um estado amorfo e ao serem aquecidos, entre 73 a 93°C, eles cristalizam. A medida que a temperatura aumenta a fração cristalina α' cristaliza na forma α , podendo ser observada pela pequena exoterma antes da fusão. E por fim ocorre a fusão do polímero, entre 165 a 175°C.

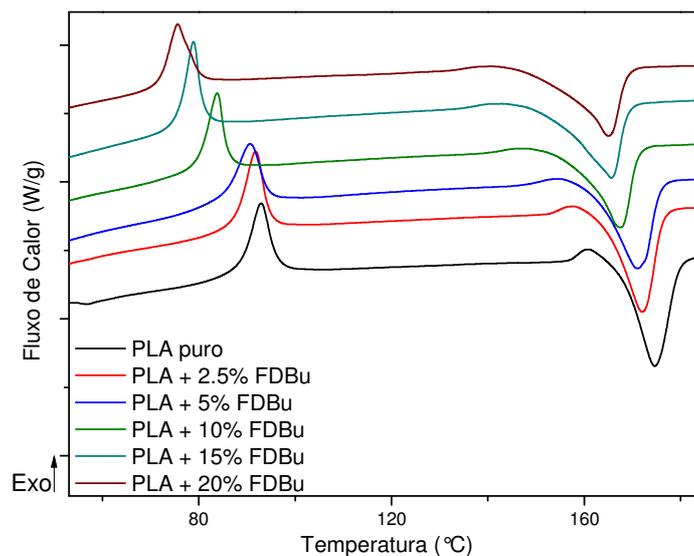


Figura 22. Termograma do primeiro aquecimento do PLA puro e das misturas com FDBu.

A

Figura 23 mostra o primeiro ciclo de aquecimento do PLA puro e das misturas com FDmBu. É possível observar que estas misturas possuem um comportamento semelhante obtido pelas misturas anteriores. Houve o deslocamento da T_{cc} para temperaturas inferiores devido ao aumento da mobilidade do sistema imposto pelo plastificante. O surgimento de uma pequena exoterma antes da fusão associada a transições α' – para – α também esta presente.

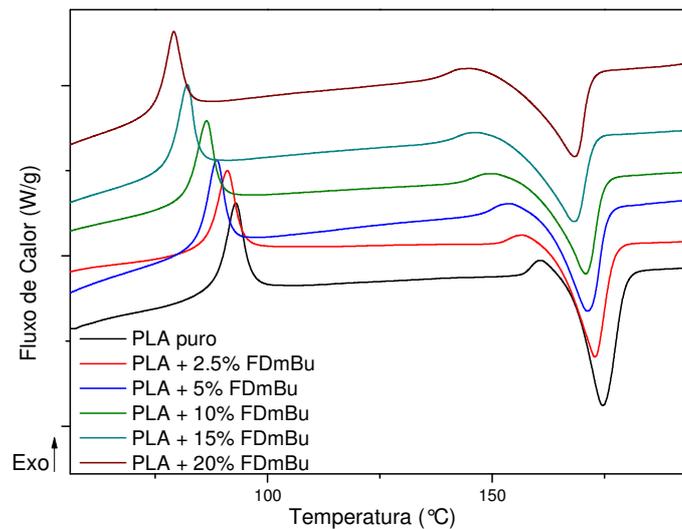


Figura 23. Termograma do primeiro ciclo de aquecimento do PLA puro e das misturas com FDmBu.

As curvas do primeiro aquecimento mostradas na Figura 24 mostra o comportamento das misturas com FDLau e é possível observar que os picos da T_{cc} não foram muito deslocados para temperaturas inferiores da mesma forma que os picos de fusão. A exoterma referente a transição α' – para – α , é presente da mesma forma que as misturas anteriores.

A Tabela I mostra os valores das temperaturas de cristalização a frio (T_{cc}), a temperatura de fusão (T_m) e a cristalinidade (X_c) obtidas na primeira corrida para as misturas com os três plastificantes. Como o grau de cristalinidade determinado a partir do calor de fusão incluiria o conteúdo cristalino formado durante o processo de cristalização a frio e não estaria representando a amostra real, a cristalinidade foi calculada pela diferença de ΔH_m e ΔH_{cc} [45, 46]. A cristalinidade das amostras mostra que estas são predominantemente amorfas e que a presença dos

plastificantes ajuda na cristalização, já que a maior mobilidade das cadeias auxilia a formação de cristais [27]. Houve um leve deslocamento da T_m de todas as misturas para temperaturas inferiores devido a maior mobilidade do sistema que favorece o deslocamento das cadeias com o aumento da temperatura durante a fusão [47]. Apesar disso, houve um pequeno aumento na cristalinidade, principalmente quando se utilizou uma quantidade maior de plastificante.

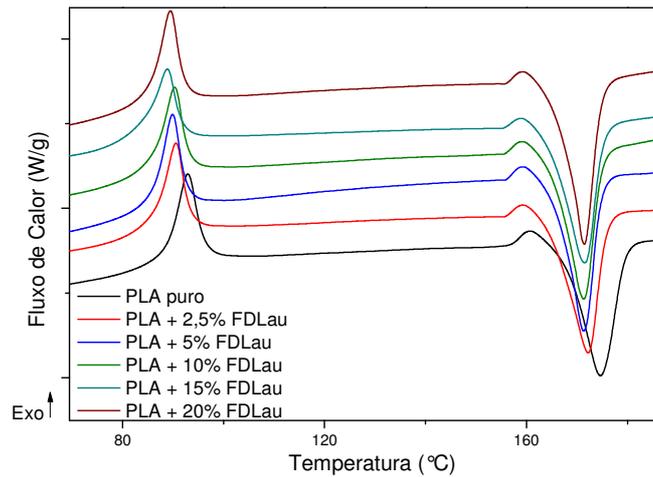


Figura 24. Termograma do primeiro ciclo de aquecimento do PLA puro e das misturas com FDLau.

Tabela I. Propriedades térmicas e cristalinidade do PLA puro e das misturas com os plastificantes, no primeiro ciclo de aquecimento.

| | FDBu | | | | | |
|---------------------------------|--------------|-------------|-----------|------------|------------|------------|
| | Puro | 2,5% | 5% | 10% | 15% | 20% |
| T_{cc} (°C) | 93 | 92 | 91 | 84 | 79 | 76 |
| T_m (°C) | 175 | 172 | 171 | 168 | 166 | 165 |
| X_c (%) | 21 | 26 | 28 | 28 | 31 | 32 |
| | FDmBu | | | | | |
| T_{cc} (°C) | 93 | 91 | 89 | 86 | 82 | 79 |
| T_m (°C) | 175 | 173 | 171 | 171 | 168 | 168 |
| X_c (%) | 21 | 25 | 25 | 28 | 23 | 31 |
| | FDLau | | | | | |
| T_{cc} (°C) | 93 | 91 | 90 | 90 | 89 | 89 |
| T_m (°C) | 175 | 172 | 171 | 171 | 171 | 171 |

| | | | | | | |
|-----------|----|----|----|----|----|----|
| X_c (%) | 21 | 28 | 28 | 39 | 39 | 46 |
|-----------|----|----|----|----|----|----|

X_c : Foi calculada de acordo com a equação 1.

Foi possível observar que os plastificantes utilizados foram eficientes em diminuir as temperaturas de fusão das misturas, que é um efeito esperado pela adição de plastificante. No entanto, a diminuição foi maior para o FDBu e FDmBu e isto pode estar relacionado ao tamanho da cadeia do plastificante, que por ser menor facilita a mistura com a matriz. A maior cadeia do FDLau dificulta a difusão entre a matriz de PLA, logo a estrutura é menos afetada pela adição do plastificante. Entretanto as cristalinidades das misturas com FDLau são mais elevadas que as misturas com FDBu e FDmBu, mostrando que o plastificante de cadeia longa auxilia na formação de cristais do PLA. Para as amostras com FDmBu e FDBu o aumento foi similar entre elas mostrando que a presença das ramificações do FDmBu não afeta a cristalinidade das misturas.

Após o primeiro ciclo de aquecimento foi possível observar a cristalização (no primeiro resfriamento) e a fusão (no segundo aquecimento) do PLA puro e das misturas, no entanto, no segundo aquecimento não há a presença de cristalização a frio, pois toda a fase cristalina formada durante o primeiro aquecimento foi cristalizada durante o resfriamento. Na Figura 25 A) é apresentado o pico de cristalização do PLA puro e das misturas com FDBu. Podemos verificar que os picos de cristalização foram levemente deslocados para temperaturas menores e ficaram mais largos com o aumento e teor de plastificante. Isto indica que durante o ciclo de resfriamento, a presença do plastificante facilita a mobilidade molecular de diferentes segmentos das cadeias e, portanto favorece o rearranjo das cadeias poliméricas em fases cristalinas em uma maior faixa de temperatura [27, 45]. A Figura 25 B) mostra os picos referentes a fusão do PLA puro e das misturas com FDBu. A presença de dois picos de fusão foi atribuída, por alguns autores, como sendo o rearranjo lamelar ocorrido durante a cristalização do PLA, isto é ao efeito da fusão dos cristais originais, recristalização e refusão dos cristais durante a verificação do aquecimento, ou o desenvolvimento de duas estruturas cristalinas diferentes [27, 48]. Portanto, pela evidência da primeira curva de aquecimento, a presença dos picos de fusão pode ser indicativo de duas fases cristalinas a α e a α' .

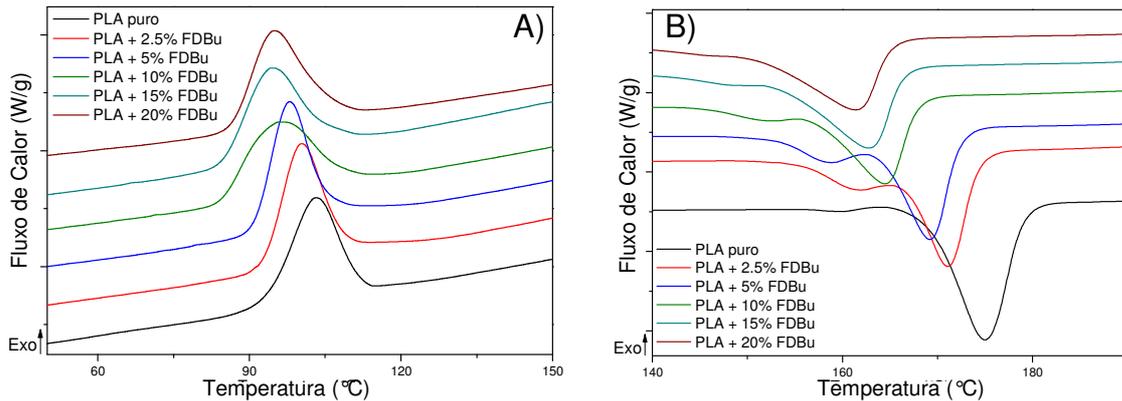


Figura 25. Curvas de DSC para o PLA puro e as misturas com FDBu; A) Os picos exotérmicos associados à T_c das amostras; B) os picos endotérmicos associados à T_m das amostras.

A Figura 26 A) mostra o comportamento misturas com FDmBu e do PLA puro e conforme visto acima os picos de cristalização das misturas foram deslocados para temperaturas inferiores comparados com o PLA puro e esta diminuição aumenta com o aumento do teor de plastificante. No entanto as exotermas associadas a T_c para as misturas com teor a partir de 10% de FDmBu são largas indicando uma dificuldade do sistema em cristalizar. Isto pode estar relacionado a presença do plastificante ramificado e a maior mobilidade do sistema que dificulta as cadeias de se aproximarem e cristalizarem homoganeamente. A Figura 26 B) mostra os picos de fusão das amostras onde o deslocamento para temperaturas inferiores corresponde ao aumento da mobilidade do polímero que permite a fusão deste em temperaturas menores comparados ao puro. A presença do segundo pico de fusão pode ser observada nas misturas com 2,5 e 5% de FDmBu e no PLA puro há a presença da pequena exoterma antes da fusão. Isto, conforme dito anteriormente, pode estar associada a presença de duas fases cristalinas, a α' e α .

A Figura 27 A) mostra os picos de cristalização das misturas com FDLau e do PLA puro mostrando que não houve deslocamento dos picos com a adição do plastificante como foi observado com os outros plastificantes, no entanto conforme discutido anteriormente isto pode estar relacionado ao fato deste plastificante não ser muito miscível com a matriz devido ao maior comprimento das cadeias deste plastificante. A Figura 27 B) mostra os picos endotérmicos associados a fusão das amostras e é possível observar que o primeiro pico de fusão, que é bem menor com

os outros dois plastificantes, está mais pronunciado e o pico principal diminuiu, indicando que a segunda fase cristalina está em maior quantidade que nas misturas anteriores.

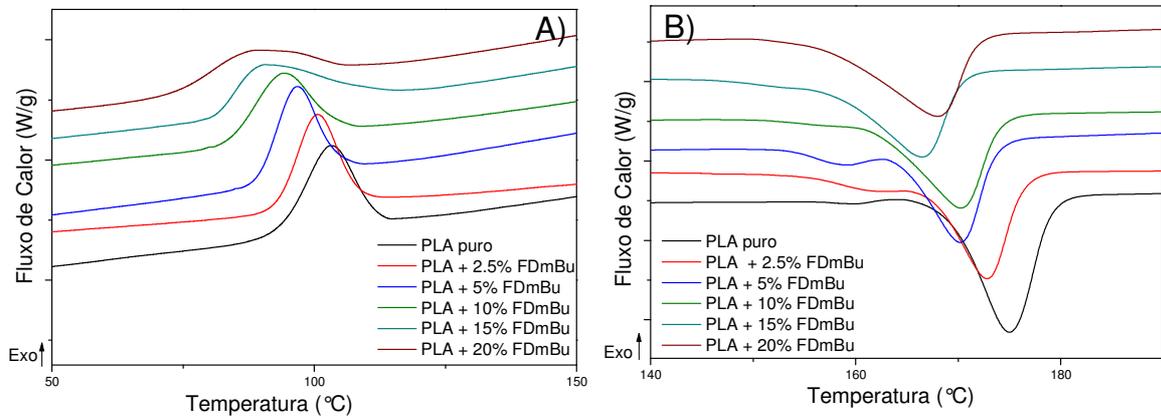


Figura 26. Curvas de DSC para o PLA puro e as misturas com FDMbu; A) Os picos exotérmicos associados à T_c das amostras; B) os picos endotérmicos associados à T_m das amostras.

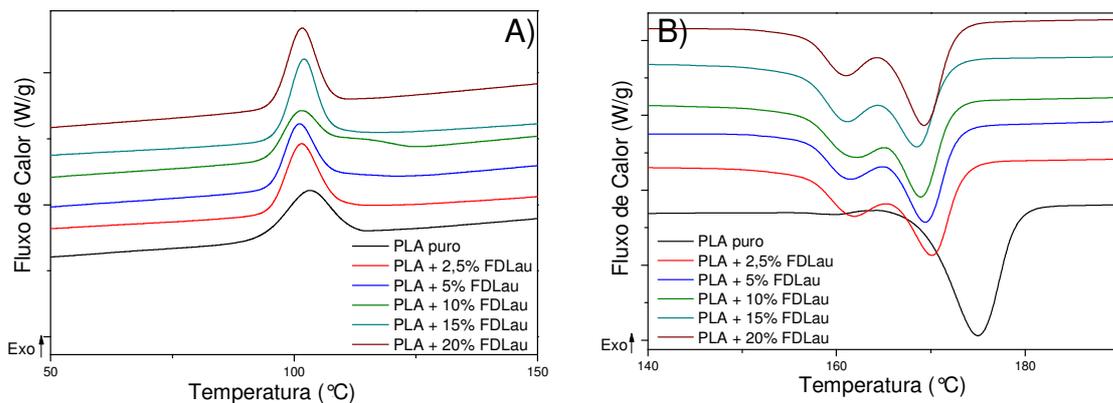


Figura 27. Curvas de DSC para o PLA puro e as misturas com FDLau; A) Os picos exotérmicos associados à T_c das amostras; B) os picos endotérmicos associados à T_m das amostras

O efeito mais marcante da adição de plastificantes a um polímero é o deslocamento da T_g para temperaturas inferiores devido ao aumento do volume livre e conseqüentemente maior mobilidade das cadeias poliméricas [45]. Portanto, a T_g das misturas foi avaliada quanto a seu comportamento. A Figura 28 apresenta as faixas de temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA puro e das misturas com FDBu. Para as curvas de 10, 15 e 20% é necessário uma maior ampliação para poder observá-las. Conforme esperado a T_g diminuiu e esse decréscimo foi

acentuado com o aumento de teor do plastificante. O aumento do teor reduz as interações intermoleculares das cadeias e aumenta o volume livre do sistema, portanto melhora o caráter borrachoso do polímero [45]. Sendo que com 20% houve o maior decréscimo, do PLA puro em 58°C para 25°C. Além do mais, foram determinada as propriedade térmicas do FDBu puro e observou-se uma temperatura de fusão em 43°C. Entretanto, não é possível observá-la nas misturas, sugerindo que não há separação de fases e, portanto uma boa miscibilidade com o PLA [45].

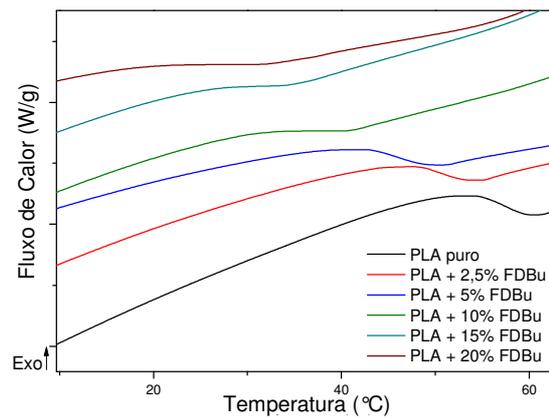


Figura 28. Temperaturas de transição vítrea do PLA puro e das misturas com FDBu.

A Figura 29 apresenta as temperaturas de transição vítrea do PLA puro e das misturas com FDMbu. De acordo com o esperado a temperatura de transição vítrea diminuiu conforme foi aumentando a concentração de plastificante. Isso se deve ao maior volume livre entre as cadeias imposto pelo aumento da massa de plastificante. A fusão do FDMbu, determinada anteriormente em 55°C, também não foi observada, sugerindo uma boa miscibilidade com o PLA.

A Figura 30 mostra as faixas de transição vítrea do PLA puro e das misturas com FDLau onde podemos observar os picos de fusão do plastificante em cerca de 30°C, mostrando que não há uma boa miscibilidade entre o plastificante e o PLA. As cadeias longas do plastificante confere a este um caráter muito apolar que não é compatível com o PLA. Houve uma diminuição da T_g , com 2,5% de FDLau, no entanto, o sistema ficou saturado e, portanto ocorreu a separação de fases evidenciado pelo aumento do pico de fusão do plastificante com o aumento do teor do FDLau. A separação de fases é caracterizada pela expulsão do plastificante da fase amorfa na qual ele é miscível forçando o plastificante a se separar do polímero e formar sua própria fase [25, 49].

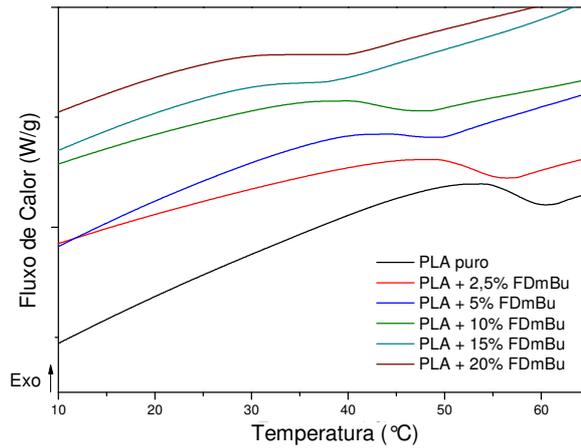


Figura 29. Temperaturas de transição vítrea do PLA puro e das misturas com FDMbu.

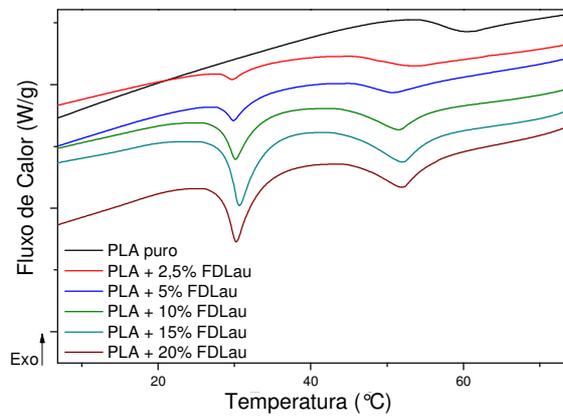


Figura 30. Temperaturas de transição vítrea do PLA puro e das misturas com FDLau.

As temperaturas de fusão e cristalização, junto com as temperaturas de transição vítrea e a cristalinidade do PLA puro e das misturas com os três plastificantes estão demonstradas na Tabela II. Da mesma forma que no primeiro aquecimento, houve um aumento da cristalinidade devido ao aumento da mobilidade das cadeias e diminuição da T_m e T_c das misturas em relação ao PLA puro.

Tabela II. Propriedades térmicas e cristalinidade do PLA puro e das misturas com os plastificantes.

| FDBu | | | | | | |
|---------------------------|-------------|-------------|-----------|------------|------------|------------|
| | Puro | 2,5% | 5% | 10% | 15% | 20% |
| T_g (°C) | 58 | 50 | 47 | 37 | 34 | 25 |
| T_c (°C) | 103 | 100 | 98 | 96 | 94 | 95 |
| T_m (°C) | 175 | 171 | 169 | 164 | 163 | 162 |
| X_c (%) | 71 | 76 | 76 | 70 | 77 | 76 |
| FDmBu | | | | | | |
| T_g (°C) | 58 | 53 | 46 | 43 | 37 | 40 |
| T_c (°C) | 103 | 101 | 97 | 94 | 90 | 88 |
| T_m (°C) | 175 | 173 | 170 | 170 | 166 | 168 |
| X_c (%) | 71 | 71 | 69 | 71 | 77 | 78 |
| FDLau | | | | | | |
| T_g (°C) | 58 | 48 | 48 | 49 | 50 | 50 |
| T_c (°C) | 103 | 101 | 101 | 102 | 102 | 102 |
| T_m (°C) | 175 | 170 | 169 | 169 | 168 | 169 |
| X_c (%) | 71 | 81 | 77 | 90 | 90 | 93 |

X_c: calculado conforme descrito na seção 3.4.2.1, equação 1.

Foi possível observar que a adição dos plastificantes afeta as propriedades térmicas conforme esperado, no entanto a estrutura do plastificante se mostrou muito importante para este fim. Conforme visto anteriormente a presença das ramificações do FDmBu não apresentou mudanças significativas na propriedades térmicas e cristalinidade em relação ao plastificante linear (FDBu) e isto está relacionado a maior dificuldade deste plastificante em se misturar na matriz. Entretanto, tanto o FDmBu e o FDBu foram eficientes como plastificantes pois além de diminuir a T_m também diminuiu a T_g. Vale ressaltar que a diminuição da T_m é muito vantajosa para este tipo de polímero, pois ajuda no processamento visto que em temperaturas muito altas, perto da temperatura de fusão, este polímero degrada. A diminuição da T_g é um indicativo da mobilidade das cadeias, portanto para se obter um material flexível, quanto menor a T_g melhor. Entretanto já é possível observar que o FDLau não foi eficaz como plastificante pois além de não diminuir

significativamente a T_m , não diminuiu a T_g e além do mais houve separação de fases e conforme vai ser discutido em outra seção, isto compromete as propriedades mecânicas dos filmes.

4.2.3. Análises Termogravimétricas (TGA)

O efeito da adição dos plastificantes na estabilidade térmica das misturas foi estudado através de análises de TGA. A Figura 31 A) mostra a perda de massa em função da temperatura dos filmes de PLA puro, das misturas com FDBu e do plastificante puro, onde foi possível observar que as temperaturas onde ocorre perda de 10% de massa (T_{10}) das misturas foram deslocadas para temperaturas inferiores conforme o aumento de teor de plastificante. Isto se deve ao maior volume livre do sistema imposto pelo plastificante, o que acarreta em uma diminuição de interações intermoleculares das cadeias da matriz [45]. As T_{10} foram deslocadas de 320°C do PLA puro para 248°C da mistura com 20% de FDBu sendo essa a que possui menor valor de T_{10} . A perda de massa do FDBu ocorre em uma única etapa, em temperatura inferior a ambas as misturas e ao PLA puro. A Figura 31 B) mostra as curvas da derivada da perda de massa (DTG), onde os picos mostrados correspondem às temperaturas máximas de degradação das amostras ($T_{máx}$). As curvas de DTG mostram que a adição do plastificante teve um pequeno impacto na $T_{máx}$, significando que a degradação inicial das misturas não afetou a degradação da matriz. Na DTG podemos verificar a degradação máxima do FDBu que ocorre em 234°C temperatura inferior as $T_{máx}$ das amostras.

A Figura 32 A) mostra a perda de massa dos filmes de PLA puro, das misturas com FDmBu e do plastificante puro mostrando que a degradação do FDmBu puro segue uma única etapa e ocorre em temperaturas inferiores às misturas e o PLA puro. O mesmo comportamento ao obtido anteriormente foi observado, onde é mostrado que quanto maior a quantidade de plastificante, menor é a temperatura de início da degradação. No entanto, pode-se verificar que para este plastificante, as T_{10} são um pouco mais elevadas que as das misturas obtidas o FDBu e isto pode estar relacionado a maior temperatura de degradação do FDmBu ($T_{máx} = 263^\circ\text{C}$). Pela DTG mostrada na Figura 32 B) verifica-se que as $T_{máx}$ de degradação não foram muito afetadas pela adição do plastificante indicando que a degradação inicial

das misturas não afeta a degradação da matriz. A $T_{máx}$ de degradação do FDmBu em 263 °C é inferior as degradações das misturas e PLA puro.

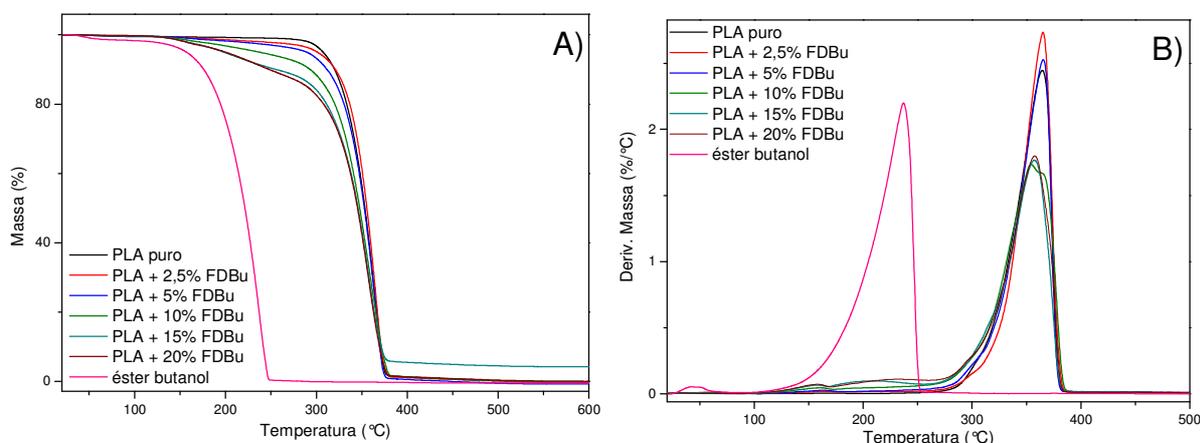


Figura 31. Análises termogravimétricas do PLA puro, do FDBu puro e das suas misturas; A) Curvas da perda de massa das amostras com o aumento da temperatura; B) Curvas da DTG das amostras.

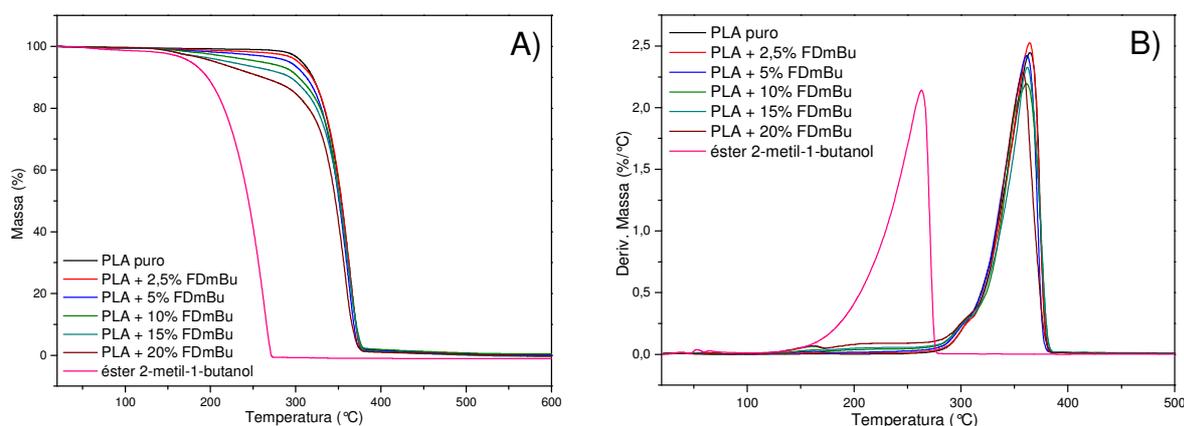


Figura 32. Análises termogravimétricas do PLA puro, do FDmBu puro e das suas misturas; A) Curvas da perda de massa das amostras com o aumento da temperatura; B) Curvas da DTG das amostras.

A Figura 33 A) mostra as análises de TGA para as misturas com FDLau, PLA puro e do FDLau puro. Nela é possível observar que a T_{10} não foi muito afetada pela adição do FDLau pois a temperatura de decomposição dele é maior que as dos outros. A estabilidade térmica do éster é mais elevada que a dos plastificantes anteriores, mostrando apenas uma faixa de degradação no mesmo intervalo de degradação das amostras. A Figura 33 B) apresenta as curvas de DTG mostrando

que a $T_{m\acute{a}x}$ de degradação também não foi afetada pela adição do plastificante. A $T_{m\acute{a}x}$ do éster está em 368°C demonstrando que o plastificante degrada juntamente com a matriz.

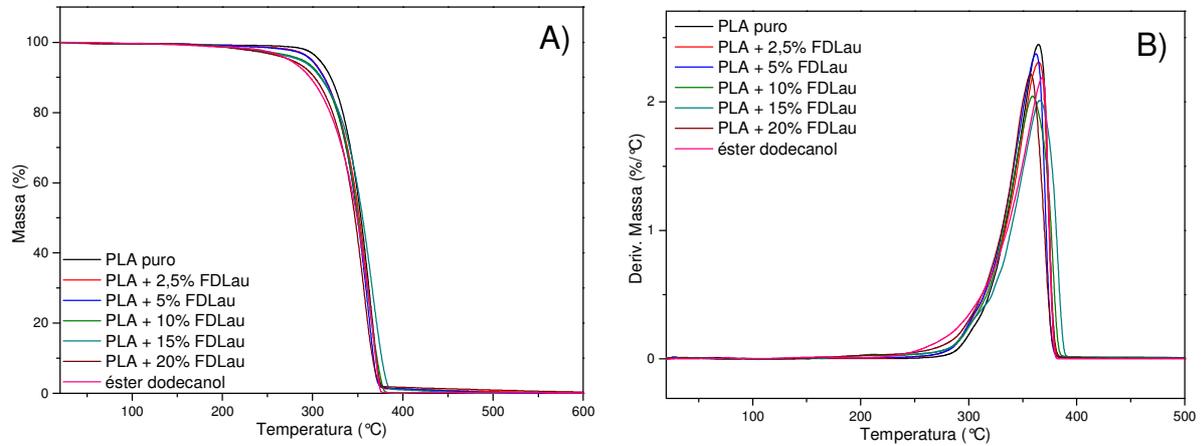


Figura 33. Análises termogravimétricas do PLA puro, do FDLau puro e das suas misturas; A) Curvas da perda de massa das amostras com o aumento da temperatura; B) Curvas da DTG das amostras.

A Tabela III mostra os valores de T_{10} e $T_{m\acute{a}x}$ dos filmes de PLA puro, das misturas com os três plastificantes e dos plastificantes puros. Conforme dito anteriormente a T_{10} das misturas com FDMbu são maiores que o FDBu. As misturas com FDBu possuem faixa de degradação inicial (T_{10}) de 320 a 248°C com o aumento de teor do plastificante, enquanto que as misturas com FDMbu possuem T_{10} na faixa de 320 a 257°C com o aumento de teor do plastificante. A T_{10} das misturas com FDLau foram as menos afetadas com adição do plastificante e estão na faixa de 320 a 302°C.

Tabela III. Temperaturas de degradação do PLA puro e das misturas com os plastificantes FDBu, FDmBu e FDLau.

| FDBu ($T_{m\acute{a}x} = 234\text{ }^{\circ}\text{C}$) | | | | | | |
|---|-------------|-------------|-----------|------------|------------|------------|
| | Puro | 2,5% | 5% | 10% | 15% | 20% |
| T_{10} ($^{\circ}\text{C}$) | 320 | 320 | 311 | 293 | 256 | 248 |
| $T_{m\acute{a}x}$ ($^{\circ}\text{C}$) | 364 | 365 | 365 | 355 | 357 | 358 |
| FDmBu ($T_{m\acute{a}x} = 263\text{ }^{\circ}\text{C}$) | | | | | | |
| T_{10} ($^{\circ}\text{C}$) | 320 | 318 | 312 | 302 | 290 | 257 |
| $T_{m\acute{a}x}$ ($^{\circ}\text{C}$) | 364 | 364 | 362 | 361 | 362 | 358 |
| FDLau ($T_{m\acute{a}x} = 368\text{ }^{\circ}\text{C}$) | | | | | | |
| T_{10} ($^{\circ}\text{C}$) | 320 | 313 | 313 | 310 | 308 | 302 |
| $T_{m\acute{a}x}$ ($^{\circ}\text{C}$) | 364 | 365 | 362 | 359 | 366 | 357 |

4.2.4. Análises por Difração de Raio-X (DR-X)

Análises de DR-X foram realizadas a fim de verificar a presença dos picos característicos do PLA e para averiguar a presença de uma fase cristalina diferente, que possa estar relacionada ao primeiro pico presente nas curvas de DSC. A amostra de PLA puro e com 20% de FDBu (Figura 34) apresenta um pico em $2\theta = 16,5^{\circ}$, que é característico de cristais de α' do PLA, enquanto que os cristais α possuem um pico principal em $2\theta = 16,8^{\circ}$ [45]. Também existe a presença de uma banda larga, referente as regiões amorfas no polímero, enquanto que para a amostra com 5% de FDBu há apenas a região amorfa do PLA, confirmando que os filmes obtidos por compressão são predominantemente amorfos e que possuem algumas regiões de fase cristalina α' .

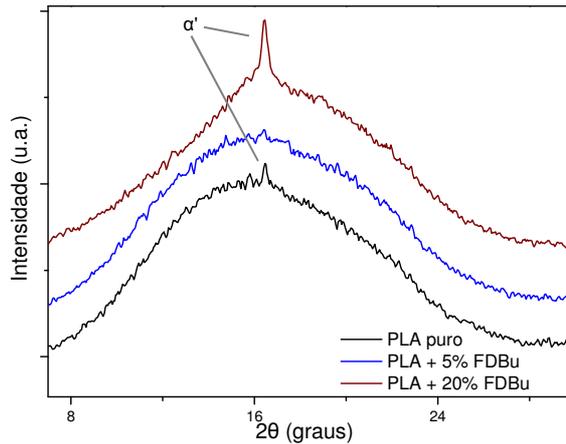


Figura 34. Difratoograma dos filmes do PLA puro e das misturas com 5 e 20% de FDBu.

A Figura 35 mostra os difratogramas do PLA puro e das misturas com 5 e 20% de FDmBu. Conforme visto anteriormente, os difratogramas mostram um pico em $16,5^\circ$ referente a fase α' do PLA e um grande halo referente a fase amorfa dos filmes pois estes são predominantemente amorfos.

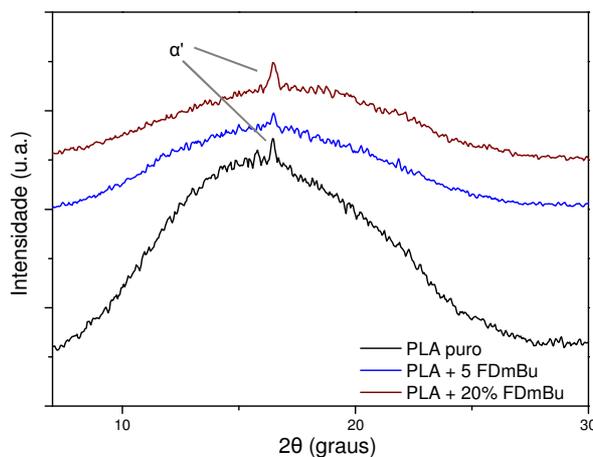


Figura 35. Difratoograma dos filmes do PLA puro e das misturas com 5 e 20% de FDmBu.

A Figura 36 mostra os difratogramas do PLA puro e das misturas com 5 e 20% de FDLau. É possível observar em todas as amostras, um pico em $2\theta=16,5^\circ$ referente a fase α' do PLA e nas misturas é possível observar um segundo pico em $23,5^\circ$ que pode estar relacionado ao plastificante, confirmando a separação de fases entre o PLA e o FDLau.

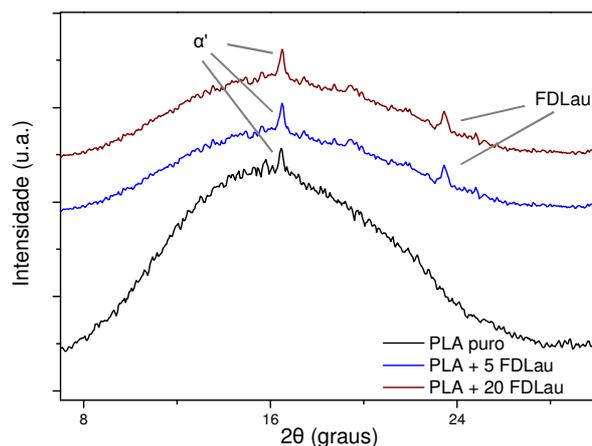


Figura 36. Difratograma do PLA puro e das misturas com 5 e 20% de FDLau.

4.2.5. Análises Dinâmico-Mecânicas (DMA)

A Figura 37 A) mostra a variação do módulo de armazenamento (E') com o aumento da temperatura, para o PLA puro e para as misturas com FDBu. É possível observar que as misturas possuem E' maior que o PLA puro antes de chegar na T_g e isto pode estar relacionado à maior cristalinidade das misturas comparadas ao PLA puro [46]. O decaimento de E' associado a T_g ocorre em temperaturas inferiores com o aumento de teor de plastificante e isto está associado a diminuição das interações intermoleculares das cadeias e aumento do volume livre que faz com que o polímero adquira mobilidade em temperaturas inferiores ao PLA puro. Seguindo o aquecimento pode ser observado um aumento de E' devido ao processo de cristalização a frio e que este aumento nas misturas acontece em temperaturas inferiores ao PLA puro devido a maior mobilidade das cadeias induzida pelo plastificante [21, 50, 51]. As T_g das misturas com os plastificantes e do PLA puro foram determinadas nos picos de $\tan \delta$ de cada amostra. A Figura 37 B) mostra os picos de $\tan \delta$ do PLA puro e das misturas com FDBu e pode-se averiguar que da mesma maneira que a mostrada pelo DSC, as T_g das misturas são menores que ao do PLA puro e este decréscimo ocorre com o aumento da concentração dos plastificantes.

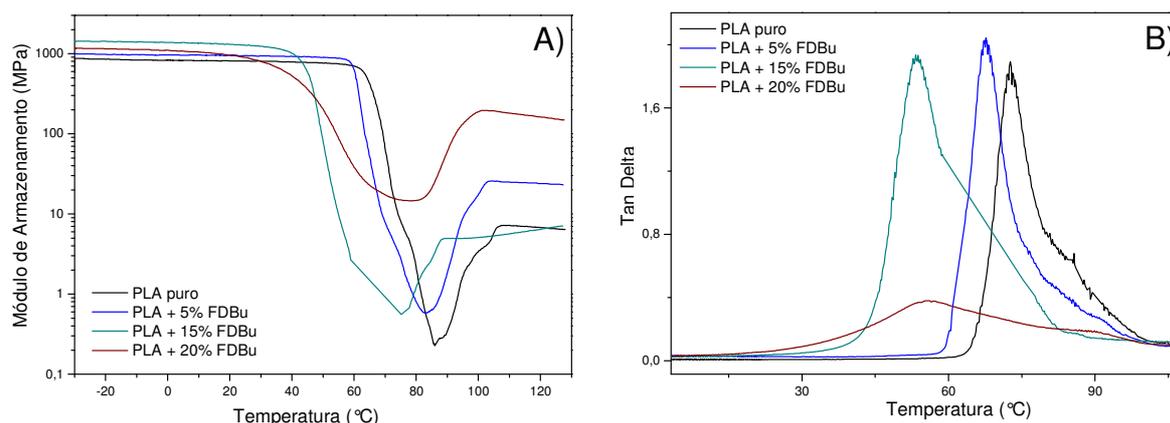


Figura 37. Análises de DMA para o PLA puro e as misturas com FDBu; A) Variação de E' com a temperatura das amostras; B) Picos de $\text{Tan } \delta$ das amostras.

No entanto, por esta técnica foi obtida T_g 's mais elevadas que por DSC. Como a T_g é um processo cinético, esta é afetada pela taxa de aquecimento em que a amostra é aquecida. Uma indicação clara da faixa da T_g é mais facilmente observado através de DMA, e este resultado pode sugerir que o movimento dos segmentos do PLA plastificado tem sido apenas parcialmente relaxado na T_g mostrada por DSC [27]. Os picos de $\text{Tan } \delta$ mostram que para a amostra com 20% de FDBu ocorre a diminuição e o alargamento do pico. Amostras amorfas possuem picos finos e intensos pois não existe nenhuma restrição para o movimento de cadeias enquanto que a cristalinidade da amostra impede a mobilidade das cadeias, resultando na diminuição da intensidade e no alargamento do pico da $\text{tan } \delta$ [21]. Podemos observar que a mistura com 20% de FDBu começa adquirir mobilidade em temperaturas inferiores às outras misturas. Portanto, é possível concluir que a maior mobilidade das cadeias favorece o processo de cristalização quando aplicado uma taxa lenta de aquecimento ($3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), como ocorre no DMA [21].

A Figura 38 A) mostra a variação de E' com a temperatura para o PLA puro e as misturas com FDBu. O mesmo comportamento anterior é observado para estas misturas onde na região vítrea E' das misturas é mais elevada que o E' do PLA puro e isto foi atribuído à cristalinidade das misturas que são mais elevadas por isso conferem uma maior rigidez aos filmes. No entanto, ao aumentarem a temperatura o decaimento de E' associada à T_g ocorre em temperaturas inferiores com o aumento do teor de plastificante e conforme discutido acima, isto se deve ao aumento do volume livre que diminui as interações intermoleculares e, portanto o sistema

adquire mobilidade em temperaturas inferiores. Da mesma forma, isto explica o aumento de E' associado a cristalização a frio que ocorre em temperaturas inferiores com o aumento de teor de plastificante. A Figura 38 B) mostra os picos de $\text{Tan } \delta$ das amostras e conforme esperado a T_g das misturas diminuiu com o aumento do teor de plastificante, do PLA puro em 73°C para 52°C com 20% em massa de FDmBu. No entanto, estes valores estão na mesma faixa que os obtidos com FDBu, mostrando então que a presença da cadeia ramificada não causou maiores efeitos de aumento de volume livre conforme esperado para o plastificante ramificado.

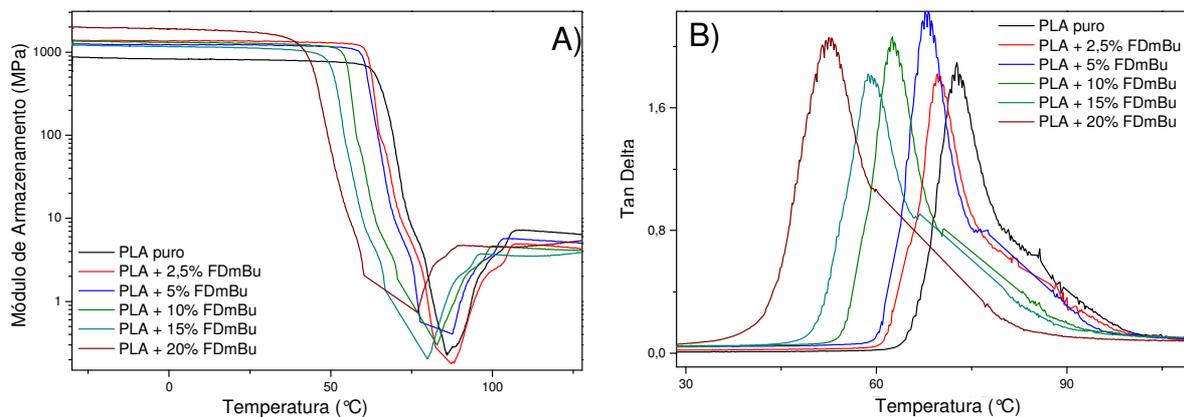


Figura 38. Análises de DMA para o PLA puro e as misturas com FDmBu; A) Variação de E' com a temperatura das amostras; B) Picos de $\text{Tan } \delta$ das amostras.

Nas análises destas misturas ocorrem erros logo antes do aumento de E' correspondente a T_{cc} . Nos gráficos se apresentam como linhas retas e isto pode ser devido ao amolecimento dos filmes nestas temperaturas. Logo após a cristalização a frio, ocorre o enrijecimento dos filmes dando continuidade à corrida.

A Figura 39 A) mostra a variação de E' do PLA puro e das misturas com FDLau, no entanto devido ao fato das amostras romperem durante o aquecimento, não foi possível obter as curvas de E' com as misturas acima de 2,5% de plastificantes. Para esta mistura é observado o mesmo comportamento das misturas anteriores, onde na região vítrea o E' é maior para o PLA plastificado do que o PLA não plastificado, sendo este comportamento atribuído maior cristalinidade da mistura. O decaimento de E' associado à T_g está na mesma faixa de temperatura que o PLA puro confirmando que o FDLau não é eficiente em aumentar o volume livre devido a incompatibilidade com a matriz. Os picos de $\text{Tan } \delta$ para as amostras estão mostrados na Figura 39 B). Pode-se observar que na amostra com 2,5% de

FDLau há uma leve deslocamento do pico para temperatura inferior, no entanto esta diminuição não é significativa devido ao que já foi mencionado sobre a incompatibilidade do FDLau com a matriz. Nestas análises ocorre o mesmo erro que nas misturas anteriores.

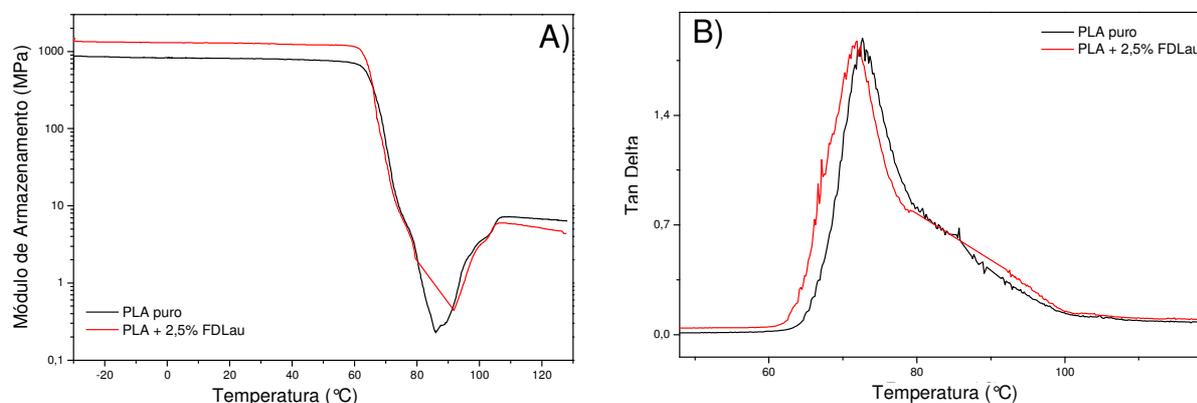


Figura 39. Análises de DMA para o PLA puro e as misturas com FDLau; A) Variação de E' com a temperatura das amostras; B) Picos de $\tan \delta$ das amostras.

A Tabela IV mostra os valores de T_g obtidos ressaltando que não foi possível realizar as análises com todas as misturas. Os valores de T_g são maiores que os mostrados pelo DSC conforme foi discutido acima, mas permanecem menores, em comparação ao PLA puro. Este decréscimo aumenta conforme o aumento de teor dos plastificantes FDBu e FDMbu, no entanto isto não se observa para o FDLau pois este não é eficaz como plastificante.

Tabela IV. T_g do PLA puro e das misturas com os plastificantes FDBu, FDMbu e FDLau.

| | | FDBu | | | | |
|------------------------------|-------------|--------------|-----------|------------|------------|------------|
| | Puro | 2,5% | 5% | 10% | 15% | 20% |
| T_g (°C) | 73 | - | 67 | - | 53 | 55 |
| | | FDMbu | | | | |
| T_g (°C) | 73 | 70 | 68 | 62 | 58 | 52 |
| | | FDLau | | | | |
| T_g (°C) | 73 | 72 | - | - | - | - |

Pela variação de E' com a temperatura foi possível averiguar que a cristalinidade das amostras influencia o E' na região vítrea, visto que o esperado

para polímeros plastificados é que E' seja menor que o polímero puro em todas as regiões [21]. O decaimento de E' ocorreu em temperaturas inferiores para todas as misturas com FDBu e FDmBu devido o aumento do volume livre imposto pela presença dos plastificantes. Foi possível observar que o FDBu e o FDmBu foram eficazes em diminuir a T_g dos filmes de PLA conforme esperado, no entanto a presença das ramificações no FDmBu não mostrou um maior efeito de aumento de mobilidade das cadeias pois a diminuição de T_g foi na mesma faixa que o decréscimo da T_g dos filmes com FDBu. Conforme visto nas análises térmicas isto está relacionado à dificuldade de difusão deste plastificante na matriz devido à presença das ramificações. Também foi confirmado que o FDLau não é eficiente como plastificante devido a sua incompatibilidade com a matriz e isto pode estar relacionado às cadeias alifáticas longas que conferem a ele um caráter muito apolar que não é compatível com o PLA.

4.2.6. Propriedades Mecânicas – Tração

O objetivo principal ao adicionar plastificantes a polímeros é obter melhor flexibilidade de filmes. Portanto, é esperado que a tensão e o módulo elástico diminuam e a deformação aumente. A Tabela V mostra os valores obtidos para o módulo elástico (E), a tensão (σ_b) e a deformação (ϵ) na ruptura para o PLA puro e para as misturas com os três plastificantes. O módulo elástico foi obtido através da inclinação da curva a baixas deformações, ou seja, até 0,2% de deformação.

Foi possível observar que para os plastificantes FDBu e FDmBu houve a diminuição de E com o aumento do teor das misturas conforme esperado para polímeros plastificados, pois o E está relacionado à rigidez do polímero, logo os filmes das misturas com FDBu e FDmBu são menos rígidos que o PLA puro. As misturas com 15 e 20% de FDBu e FDmBu obtiveram os melhores resultados, ou seja, menores valores de E indicando que estes filmes são menos rígidos que o de PLA puro.

A adição de plastificantes altera as interações intermoleculares, polímero-polímero, para interações polímero-plastificante. Promovendo mudanças conformacionais e resultando em maior mobilidade das cadeias plastificadas e assim aumentando a flexibilidade do polímero [48]. Isto se reflete na deformação na ruptura que aumenta com a adição do plastificante, os ensaios de tração mostram que a ϵ_b

foi maior para as misturas com 15% de FDBu e FDmBu quando comparados ao PLA puro mostrando que além de serem menos rígidos são mais flexíveis. Não foi possível obter a deformação das misturas com 20% de FDBu e FDmBu, pois as análises foram até o limite imposto pelo equipamento sem romper, mostrando que estas misturas são muito mais flexíveis que o PLA puro.

Um dos efeitos mais comuns de adicionar plastificante ao polímero é perda de resistência à tração [22, 52]. No entanto, é possível observar pelos valores de σ_b , dos plastificantes FDBu e FDmBu, que os filmes obtiveram bons resultados de resistência, portanto, estes materiais possuem um bom balanço de propriedades mecânicas o que permite uma maior versatilidade de uso.

Para as misturas com FDLau foi observado uma diminuição de E, baixa deformação e diminuição de σ_b comparados com o PLA puro, provavelmente devido à incompatibilidade do plastificante com a matriz. A separação de fases acarretou em piores propriedades mecânicas das misturas. No entanto, houve uma leve diminuição de E sugerindo que este plastificante é parcialmente eficiente em diminuir a rigidez do PLA, podendo então ser utilizado como um plastificante secundário, ou seja, em conjunto com outro. Com as misturas de 2,5 e 10% de FDBu houve uma diminuição de E e σ_b no entanto, a ϵ_b também diminuiu o que indica um efeito anti-plastificação que é caracterizado pela piora de propriedades mecânicas tais como a flexibilidade do polímero.

Tabela V. Médias e desvios padrão para E, σ_b e ϵ obtidos nos ensaios de tração do PLA puro e os plastificantes FDBu, FDmBu e FDLau.

| FDBu | | | | | | |
|------------------------------------|----------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|
| | Puro | 2,5% | 5% | 10% | 15% | 20% |
| ϵ (%) | 0,88 ± 0,14 | 0,60 ± 1,13 | 0,87 ± 0,27 | 0,35 ± 0,21 | 6,06 ± 6,45 | n.r |
| σ_b (Mpa) | 7,67 ± 1,91 | 4,71 ± 1,13 | 8,60 ± 3,10 | 1,48 ± 0,53 | 8,23 ± 3,87 | n.r |
| E (MPa) | 1021,9 ± 197,3 | 888,7 ± 111,2 | 793,6 ± 155,7 | 657,0 ± 75,4 | 481,3 ± 69,3 | 148,4 ± 45,5 |
| FDmBu | | | | | | |
| ϵ (%) | 0,88 ± 0,14 | 1,02 ± 0,19 | 1,77 ± 0,22 | 3,33 ± 0,40 | 40,06 ± 11,80 | n.r |
| σ_b (Mpa) | 7,67 ± 1,91 | 6,99 ± 1,83 | 11,49 ± 0,74 | 15,5 ± 0,37 | 15,59 ± 0,41 | n.r |
| E (MPa) | 1021,9 ± 197,3 | 861,1 ± 53,1 | 772,3 ± 60,3 | 740,9 ± 40,0 | 590,8 ± 75,9 | 59,1 ± 8,2 |
| FDLau | | | | | | |
| ϵ (%) | 0,88 ± 0,14 | 0,47 ± 0,15 | 0,43 ± 0,18 | 0,32 ± 0,07 | 0,37 ± 0,17 | 0,44 ± 0,06 |
| σ_b (Mpa) | 7,67 ± 1,91 | 2,55 ± 0,47 | 2,19 ± 0,35 | 2,35 ± 0,34 | 1,71 ± 0,80 | 2,10 ± 0,51 |
| E (MPa) | 1021,9 ± 197,3 | 719,5 ± 200,5 | 809,1 ± 151,2 | 874,5 ± 48,6 | 722,1 ± 141,8 | 641,7 ± 106,8 |

n.r – não rompeu

O PLA é um exemplo de polímero que sofre quebra frágil via formação de fissuras que dão origem a micro trincas. No entanto, a formação de múltiplas fissuras pode levar ao comportamento dúctil em polímeros abaixo da T_g [49, 53]. A adição de plastificantes pode controlar a nucleação e crescimento das fissuras e, portanto aumentar a plasticidade das fissuras em polímeros vítreos e assim diminuir a sua fragilidade [49] como os filmes possuem T_g acima da temperatura utilizada nos ensaios de tração (temperatura ambiente), isso indica que a deformação dos filmes seguiu este mecanismo.

Na Figura 40 A) estão demonstradas as curvas de tensão x deformação dos ensaios de tração do PLA puro e das misturas com FDBu. As curvas referentes ao PLA puro e as misturas com 2,5 e 10% de FDBu necessitam uma maior ampliação para serem observadas. Uma fratura frágil é caracterizada por baixa ou nenhuma deformação plástica e uma fratura dúctil é aquela que ocorre após a deformação plástica, portanto um material é dito como dúctil se sofre uma fratura dúctil. Deformação plástica ocorre com deformações dimensionais permanentes e isto pode ser observado no gráfico para as misturas a partir de 15% de FDBu. A Figura 40 B) mostra a região do círculo ampliado de forma a mostrar que o PLA puro e as amostras com 2,5, 5 e 10% apresentam comportamento característico de plástico rígido e frágil, ou seja, sem deformação plástica.

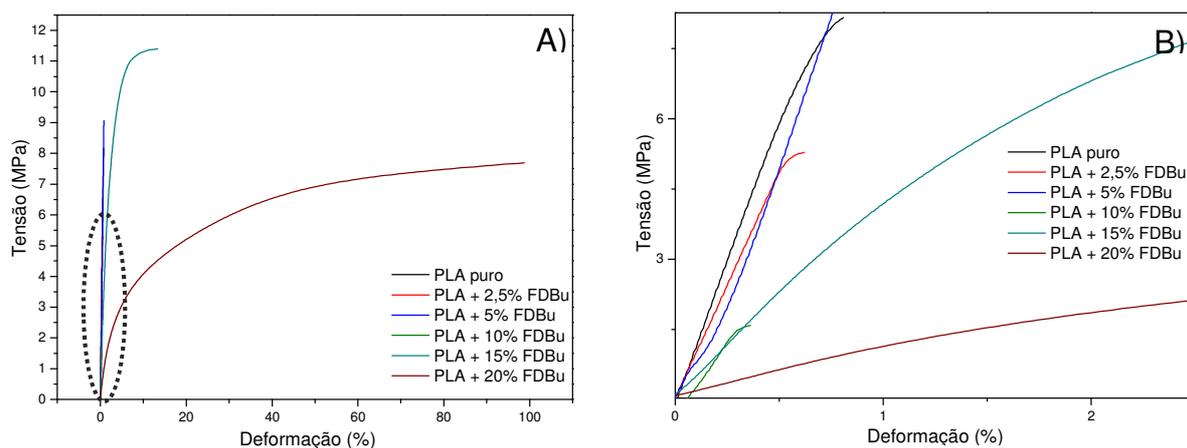


Figura 40. Curvas tensão x deformação dos ensaios de tração do PLA puro e das misturas com FDBu; A) Em toda a região de deformação; B) Ampliada na região do círculo.

Podemos observar que a partir de 15% de teor de FDBu, o filme passa a ter um comportamento mais dúctil, ou seja ocorre deformação plástica, que o PLA puro e as misturas com menores teores. Sendo que com 20% de plastificante ocorre aumento significativo da deformação e discutindo em termos do mecanismo da deformação, isto pode indicar que os maiores teores de plastificantes levam à formação de fissuras mais controladas e menos propensa a formar trincas.

A Figura 41 A) mostra as curvas tensão x deformação do PLA puro das misturas com FDmBu sendo também necessário maior ampliação para poder observar as curvas referentes ao PLA puro e as misturas com 2,5 e 5%. Neste gráfico é possível observar o comportamento dúctil das amostras com 15 e 20% de FDmBu. A presença da cadeia ramificada aparentemente estabiliza as fissuras e dificulta a formação de trincas que levam a fratura frágil do polímero. A ϵ das misturas com FDmBu aumentou com o aumento do teor de plastificante indicando que o FDmBu é mais eficiente em controlar as múltiplas fissuras levando à um comportamento dúctil, pois conforme foi discutido anteriormente a deformação para estas misturas foram maiores quando comparadas as misturas com FDBu. A Figura 41 B) mostra a região do círculo ampliada de forma a mostrar as curvas referentes ao PLA puro e as misturas com 2,5 e 5% de FDmBu. O mesmo comportamento de plástico frágil é possível observar para o PLA puro e para as misturas com 2,5, 5 e 10% de FDmBu, onde não ocorre deformação plástica antes da fratura.

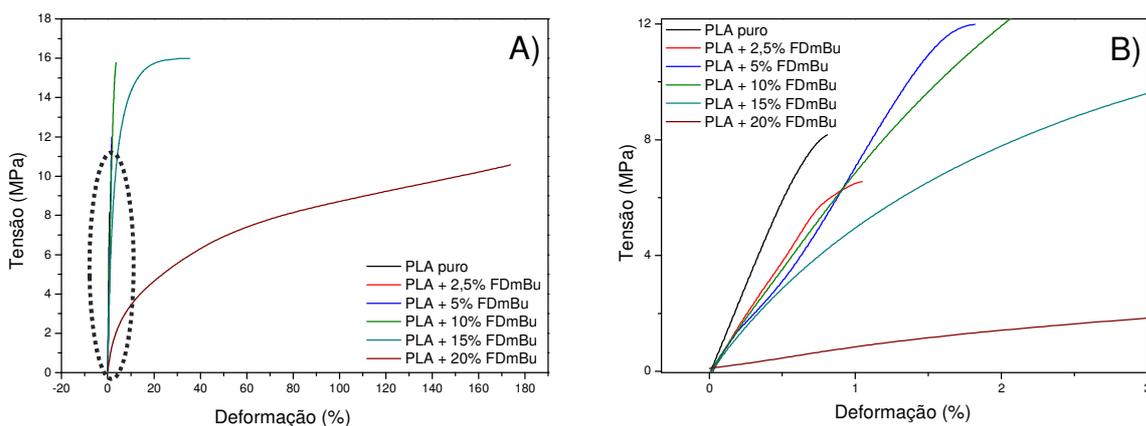


Figura 41. Curvas tensão x deformação dos ensaios de tração do PLA puro e das misturas com FDmBu; A) Em toda a região de deformação; B) Ampliado na região do círculo.

A Figura 42 mostra as curvas tensão x deformação das misturas com FDLau onde fica evidenciado o comportamento de fratura frágil das misturas devido a separação de fases que ocorre nos filmes, que induz a uma fragilidade do sistema. Esta separação de fases conforme discutido anteriormente é devido a incompatibilidade do plastificante com a matriz de PLA.

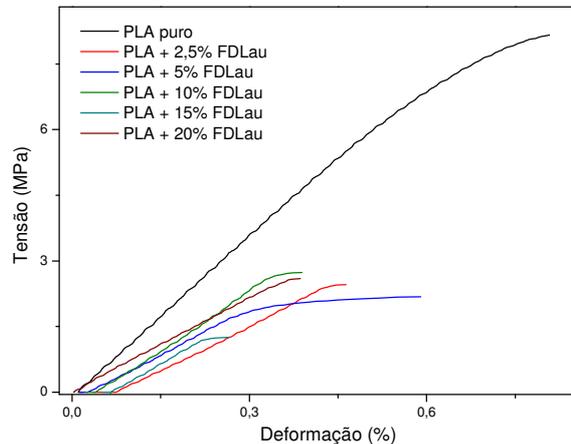


Figura 42. Curvas tensão x deformação dos ensaios de tração do PLA puro e das misturas com FDLau.

Foi possível observar, pelos ensaios de tração, análises de DSC e DMA, que o uso do FDBu e FDMbu no PLA obtiveram resultados vantajosos, pois estes diminuíram a T_g dos filmes conforme esperado de um plastificante, aumentaram a flexibilidade e manteve as boas propriedades de resistência do PLA conforme visto nos ensaios de tração. Estas melhoras nas propriedades podem estar relacionadas à compatibilidade do plastificante com o PLA.

Pela estrutura química dos ésteres podemos observar que este possui todos os requisitos para um bom plastificante, pois possuem cadeias alifáticas que funcionam como separadores entre as cadeias do polímero, permitindo assim um aumento do volume livre e decréscimo da T_g . As cadeias são curtas o que facilita a formulação, pois elas difundem rapidamente. Os plastificantes também possuem um anel aromático, polarizável que funciona como unidades compatibilizantes com vários polímeros e por último possuem grupamentos éster, que são os mais utilizados em plastificantes, pois permitem interações específicas entre os polímeros (ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas ou de van der Waals) que agem como blocos coesivos [3]. Entretanto, o FDLau apesar de possuir os mesmos atributos dos outros

ésteres não obteve os resultados esperados para um plastificante e isto se deve ao caráter apolar que as longas cadeias alifáticas conferem ao éster o que cria uma incompatibilidade do éster na matriz de PLA e portanto leva a uma separação de fases que por fim leva a baixas propriedades mecânicas.

4.2.7. Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOP)

A cristalização das amostras foi estudada através de microscopia óptica de luz polarizada de modo a verificar a influência da adição do plastificante na formação de cristais da matriz. As morfologias obtidas após a cristalização isotérmica do PLA puro e das misturas com 2,5% e 15% de FDBu a 130 °C, a partir do estado fundido, estão mostradas na Figura 43 A) Na ausência do plastificante a nucleação e crescimento dos esferulitos procedem de forma homogênea e mostra uma morfologia regular. A cristalização da mistura com 2,5% de FDBu na Figura 43 B) mostra que a nucleação e crescimento dos esferulitos também procede de forma homogênea, no entanto os esferulitos levam mais tempo para colidirem entre si. Isto pode estar relacionado ao plastificante que migra da parte intraesferulítica da cadeia amorfa para o fundido ao redor e, portanto evita a colisão dos esferulitos por mais tempo [55]. De maneira similar ocorre na cristalização da mistura com 15% de FDBu (Figura 43 C) que mostra uma quantidade menor de esferulitos formados e que estes levam mais tempo para colidirem entre si. A Figura 44 apresenta a mistura com 15% de FDBu, após a cristalização isotérmica e durante o resfriamento (97 °C) da amostra, mostrando que os esferulitos formados são maiores pois estes possuem mais espaço para crescerem. Mostra também que no decorrer do resfriamento há o surgimento de esferulitos menores, distribuídos irregularmente na matriz, podendo estar relacionado à presença de uma nova fase cristalina conforme visto no primeiro pico de fusão no DSC. A formação da fase α' é favorecida em temperaturas abaixo de 90 °C enquanto que a fase α é favorecida em temperaturas maiores de 120 °C, no entanto em temperaturas entre 90 e 120 °C ambas as fases coexistem [56].

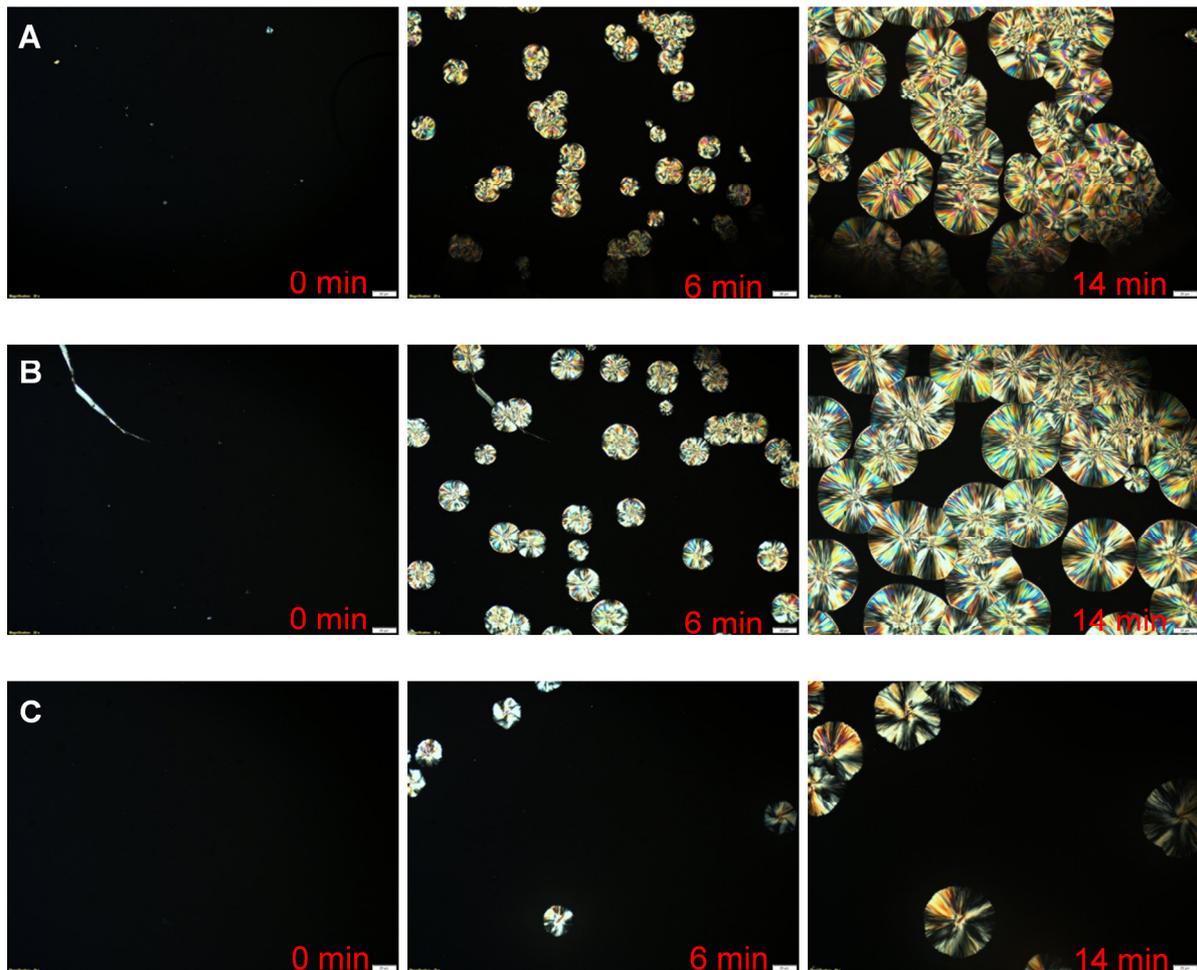


Figura 43. Cristalização isotérmica, analisada por microscopia, das amostras; A) PLA puro; B) PLA com 2,5% de FDBu; C) PLA com 15% de FDBu.

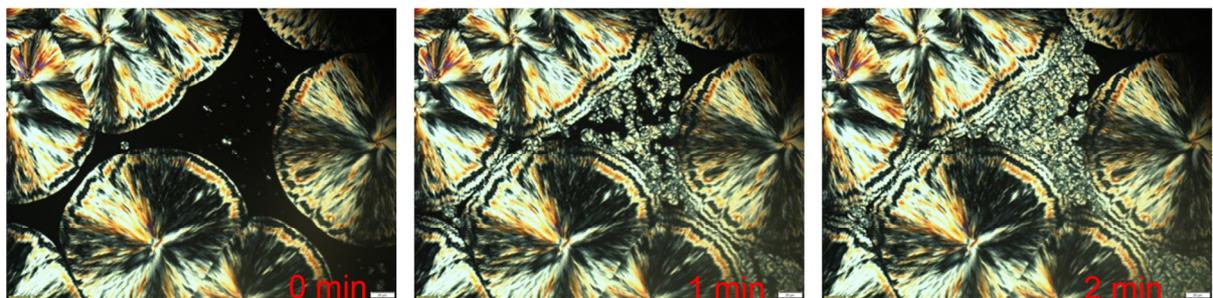


Figura 44. Microscopia do filme com 15% de FDBu após a cristalização isotérmica na temperatura de 97 °C.

A Figura 45 mostra as cristalizações isotérmicas do PLA puro (A) e das misturas com 2,5% (B) e 15% de FDBu (C). Conforme visto anteriormente a nucleação e crescimento dos esferulitos procedem de forma homogênea. A Figura 45 C) mostra a cristalização isotérmica da mistura com 15% de FDBu e, de maneira similar à mistura com 15% de FDBu, o número de núcleos/esferulitos é

menor entretanto, ocorre o surgimento de novos núcleos/esferulitos em temperaturas inferiores demonstrando que a presença de plastificante induz uma tendência a formar novas fases cristalinas de PLA, conforme o aumento do teor de plastificante.

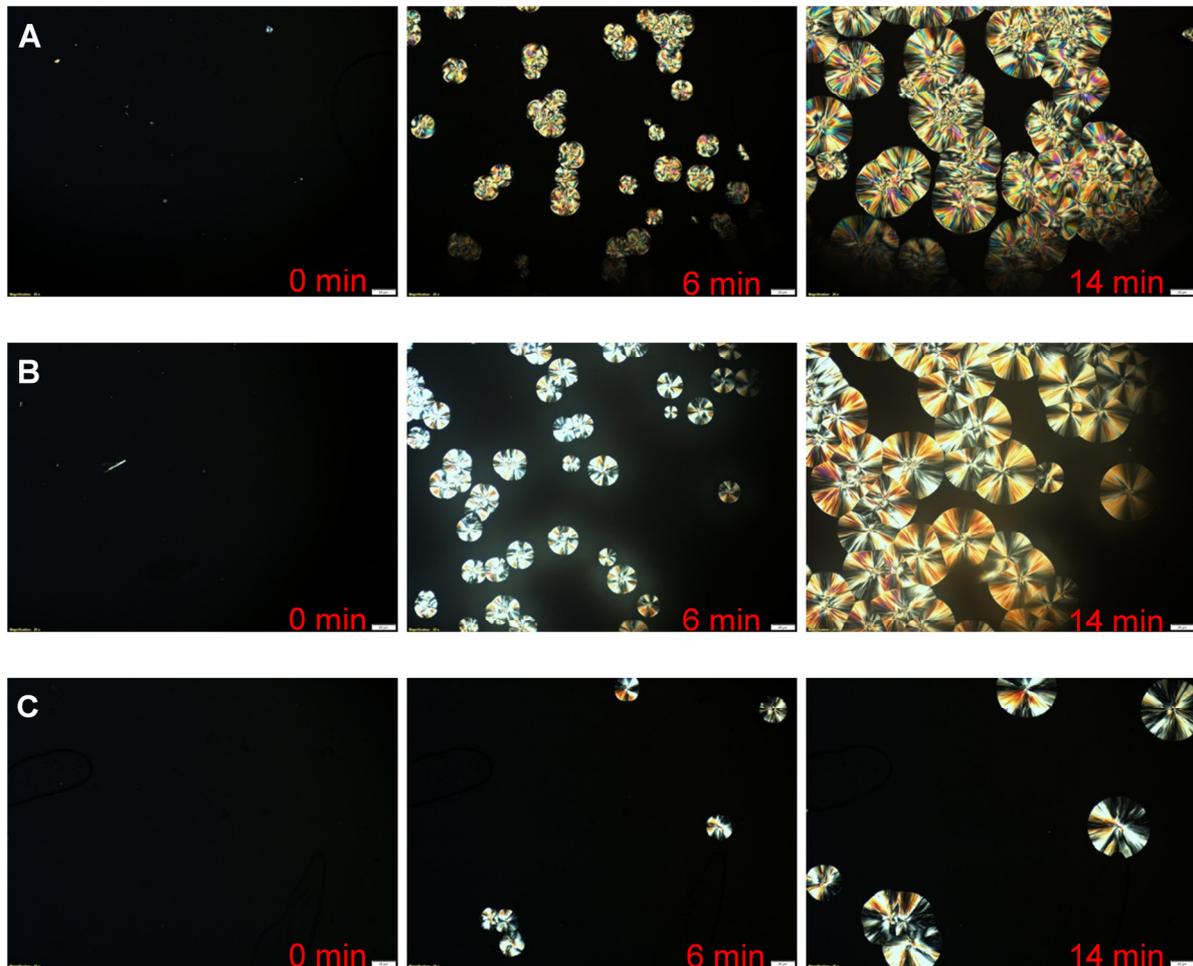


Figura 45. Cristalização isotérmica, analisada por microscopia, das amostras; A) PLA puro; B) PLA com 2,5% de FDmBu; C) PLA com 15% de FDmBu.

A Figura 46 mostra o crescimento dos esferulitos durante a cristalização isotérmica do PLA puro (A) e da mistura com 2,5% de FDLau (B) onde é possível observar que a nucleação e crescimento dos esferulitos acontecem de forma homogênea por toda a matriz de maneira similar as outras misturas. A Figura 47 mostra as curvas de crescimento dos esferulitos em função do tempo do PLA puro e das misturas com 2,5% e 15% de FDBu, onde é possível observar um crescimento linear dos esferulitos antes da colisão entre eles. As médias dos tamanhos dos esferulitos do PLA puro em diferentes tempos foram menores que as das misturas com FDBu. A taxa de crescimento dos esferulitos das misturas é maior que a do

PLA puro – $1,87 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ para o PLA puro e $2,17$ e $2,22 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ para as misturas com $2,5\%$ e 15% de FDBu, respectivamente. O aumento da taxa de crescimento está relacionado ao aumento da mobilidade dos segmentos das cadeias de PLA causados pelo plastificante [55, 57].

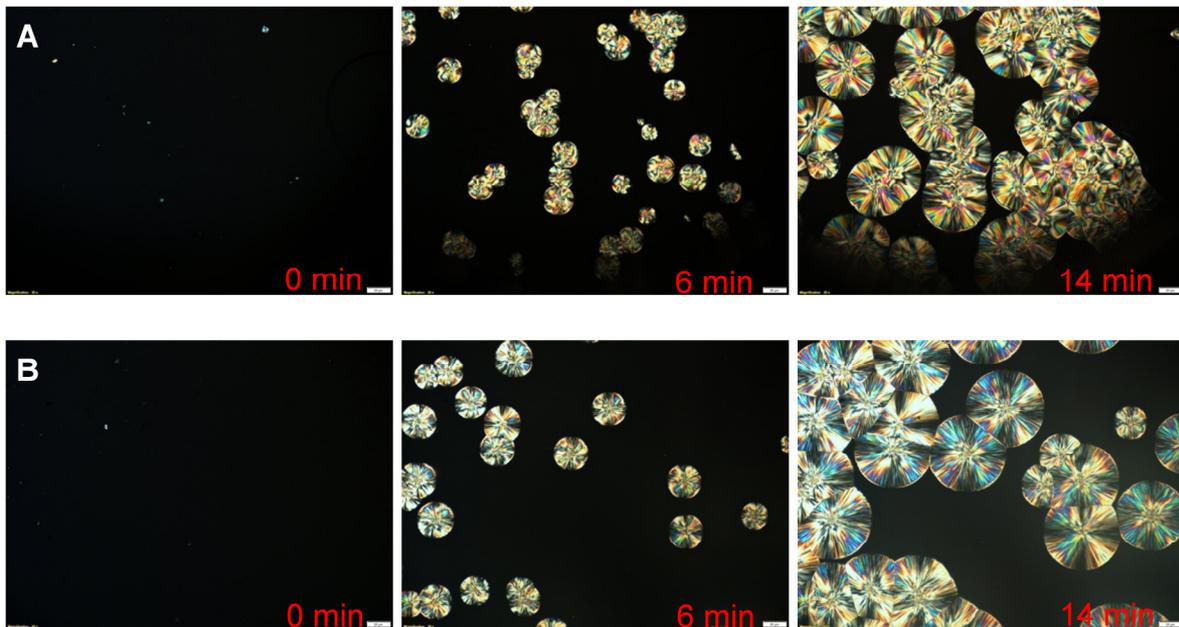


Figura 46. Cristalização isotérmica, analisada por microscopia, das amostras; A) PLA puro; B) PLA com $2,5\%$ de FDLau.

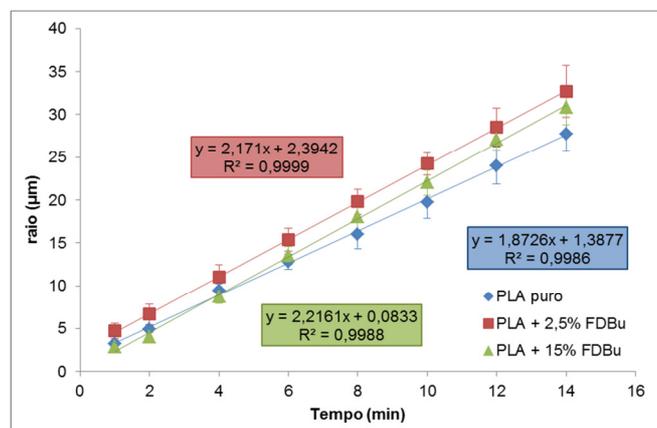


Figura 47. Taxa de crescimento do raio dos esferulitos do PLA puro e das misturas com $2,5\%$ e 15% de FDBu.

Na Figura 48 é possível observar a taxa de crescimento dos raios dos esferulitos do PLA puro e das misturas com $2,5$ e 15% de FDMbu. Da mesma maneira que a mistura anterior, a adição de plastificante aumentou a taxa de crescimento dos esferulitos, no entanto esta taxa é menor que para o plastificante anterior. As taxas de crescimento para as misturas com $2,5$ e 15% de FDMbu

ficaram em $1,88 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ e $2,03 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente, enquanto que o PLA puro a taxa é de $1,87 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. As menores taxas de crescimento indica que este plastificante é menos eficiente que o éster linear (FDBu) em promover a mobilidade das cadeias e isto está relacionada a ramificação da cadeia principal do plastificante que impede a difusão entre as cadeias do PLA.

A Figura 49 mostra a taxa de crescimento dos raios dos esferulitos da mistura com 2,5% de FDLau e do PLA puro que são $2,35 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ e $1,88 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. A maior taxa pode estar relacionada ao fato da incompatibilidade do plastificante que é expulso de entre as cadeias, induzindo uma maior cristalinidade e a separação de fases do filme.

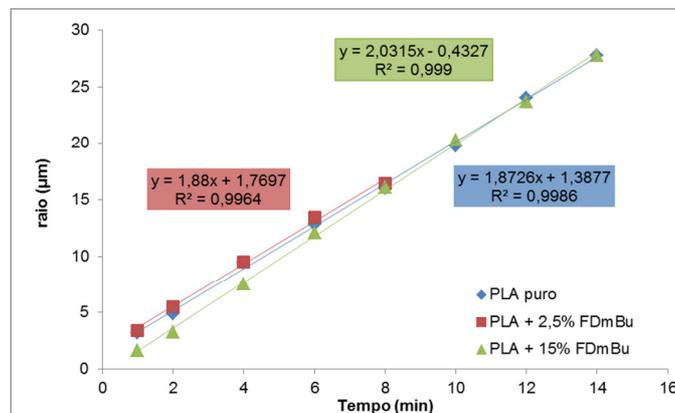


Figura 48. Taxa de crescimento do raio dos esferulitos do PLA puro e das misturas com 2,5 e 15% de FDMBu.

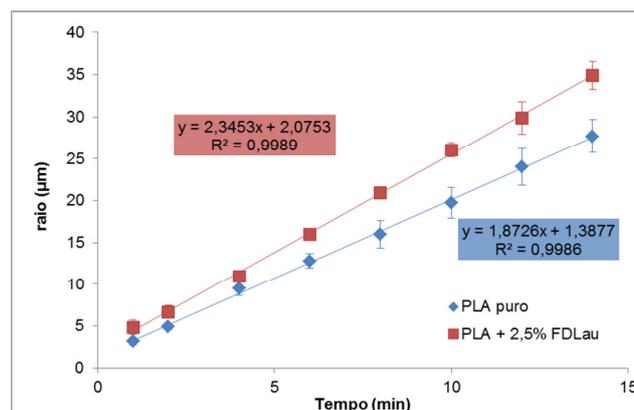


Figura 49. Taxa de crescimento dos raios dos esferulitos do PLA puro e com 2,5% FDLau.

A adição do FDBu e FDMBu acarreta em uma maior taxa de crescimento dos esferulitos devido a maior mobilidade induzida por estes plastificantes, sendo que as

taxas mais elevadas foram para as misturas com FDBu mostrando que o plastificante linear é mais eficiente na difusão por entre as cadeias e aumentando a mobilidade das cadeias. Entretanto, apesar da taxa de crescimento da mistura com FDLau ser a maior, isto não é referente ao efeito plastificante pois como foi discutido anteriormente este éster não atua como plastificante para o PLA. A maior taxa de crescimento está relacionada à maior cristalinidade induzida pela incompatibilidade do éster com a matriz.

4.3. Poli(3-hidroxiбутirato) (PHB)/Plastificantes

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos para as misturas com o PHB e os plastificantes FDBu, FDMbu e FDLau utilizados na seção anterior e todas as misturas foram realizadas com 2,5, 5, 10, 15 e 20% em massa de plastificante.

4.3.1. Propriedades Térmicas (DSC)

As análises de DSC do PHB mostram que, ao contrário do PLA, não há evidência do pico exotérmico, referente a cristalização a frio, na primeira corrida mostrando que os filmes obtidos se encontram em estado semicristalino a temperatura ambiente. Após a realização do primeiro aquecimento para eliminar a história térmica, as temperaturas cristalização (T_c) e fusão (T_m) foram obtidas no 1° resfriamento e 2° aquecimento, respectivamente. Não foi possível observar, por DSC, as temperaturas de transição vítrea (T_g) das amostras com PHB.

Portanto, os picos de cristalização apresentados na Figura 50 A) mostram que a adição de plastificante desloca levemente a T_c das misturas com FDBu para temperaturas menores. A temperatura de cristalização, durante o resfriamento é um indicativo indireto da taxa de cristalização. Temperaturas de cristalização menores indicam cristalização mais lenta [54]. Portanto, as taxas de cristalização das misturas a partir de 10% de teor de FDBu são mais lentas, sendo a T_c do PHB puro em 108 °C e da mistura com 20% de FDBu em 101 °C. Este comportamento foi similar ao polipropileno plastificado e atribuído à presença do plastificante que diminui a difusão das cadeias poliméricas durante a cristalização evitando a formação de núcleos [47, 58]. Entretanto, os picos das misturas com 2,5 e 5% de FDBu não foram afetados pela adição de plastificante. Durante o aquecimento foi verificado a existência de dois picos de fusão do PHB. Isto foi atribuído a uma distribuição

bimodal de tamanhos de cristalitos resultantes de alterações de massa molecular devido à cisão aleatória das cadeias longas do polímero virgem durante o processamento [39, 41, 59]. Sendo que, os picos em maiores temperaturas são atribuídos a cristais mais perfeitos formados durante o processamento [60]. Na fusão das misturas (Figura 50 B)) verifica-se que as amostras com 10, 15 e 20% de FDBu tiveram seus picos deslocados para temperaturas um pouco inferiores. Este comportamento foi atribuído à presença do plastificante que favorece o deslocamento das cadeias poliméricas com o aumento de temperatura durante o processo de fusão [47].

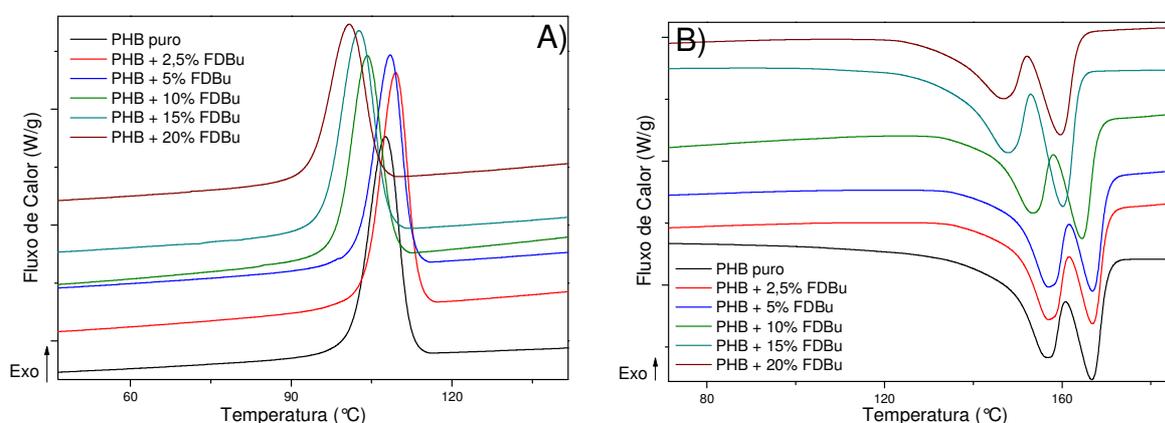


Figura 50. Curvas de DSC para o PHB puro e as misturas com FDBu; A) Os picos exotérmicos associados à T_c das amostras; B) os picos endotérmicos associados à T_m das amostras

A Figura 51 A) mostra os picos de cristalização do PHB puro e das misturas com FDBu. Foi possível observar que os picos foram deslocados para temperaturas inferiores com o aumento do teor de plastificante. Conforme visto anteriormente com o FDBu, este deslocamento a presença do FDBu que diminui a difusão das cadeias poliméricas durante a cristalização evitando a formação de núcleos. Os termogramas de fusão (Figura 51 B)) apresentam os mesmos dois picos de fusão atribuídos a uma distribuição bimodal de tamanho de cristalitos resultante de alterações na massa molar devido à cisão aleatória de cadeias longas de PHB que ocorre a temperaturas elevadas, isto é, para a diminuição do peso molecular [30, 47, 59]. O deslocamento dos picos para temperaturas menores é referente à presença do plastificante que facilita o deslocamento das cadeias com o aumento da temperatura.

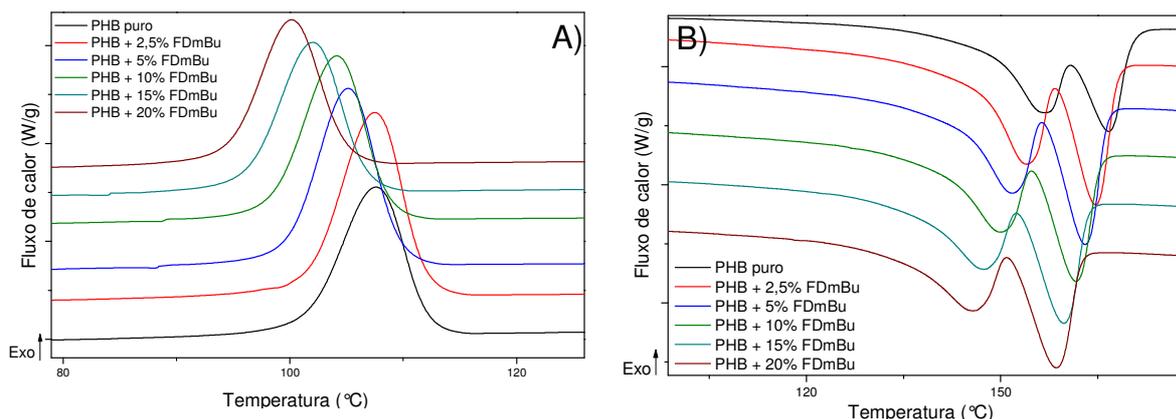


Figura 51. Curvas de DSC para o PHB puro e as misturas com FDmBu; A) Os picos exotérmicos associados à T_c das amostras; B) os picos endotérmicos associados à T_m das amostras

A Figura 52 A) mostra os picos de cristalização do PHB puro e das misturas com FDLau. Os picos foram levemente deslocados para temperaturas maiores em relação ao puro. Isto indica que a adição do plastificante acelera a taxa de cristalização. Sendo que este aumento é maior para as misturas com 2,5% e 5% de FDLau, cuja T_c com 111 e 109°C respectivamente, maior em relação ao PHB puro em 108°C. Nos termogramas de fusão (Figura 52 B)) podemos observar a presença de três picos endotérmicos. O primeiro pico que aparece nos termogramas das misturas com FDLau entre 28 e 31°C é referente a fusão do plastificante mostrando que este plastificante não é totalmente miscível com o PHB. O segundo e terceiro picos são referentes ao PHB, conforme explicado anteriormente. A adição do FDLau não influenciou a fusão do PHB, visto que não houve deslocamento dos picos para outras temperaturas.

As propriedades térmicas e cristalinidade do PHB puro e das misturas com os três plastificantes estão demonstradas na Tabela VI. As amostras com 2,5, 5 e 10% de FDBu obtiveram menores cristalinidades – 52, 49, 52%, respectivamente – que o PHB puro com 53%. Enquanto que as amostras com 15 e 20% obtiveram maior cristalinidade com 64 e 55%, respectivamente. A adição do FDmBu aumentou a cristalinidade dos filmes que ficaram em torno de 62%. De maneira similar ao FDmBu a presença do FDLau aumentou a cristalinidade das misturas sendo que as maiores cristalinidades obtidas foram para 2,5 e 20% de FDLau que ficaram em 68%.

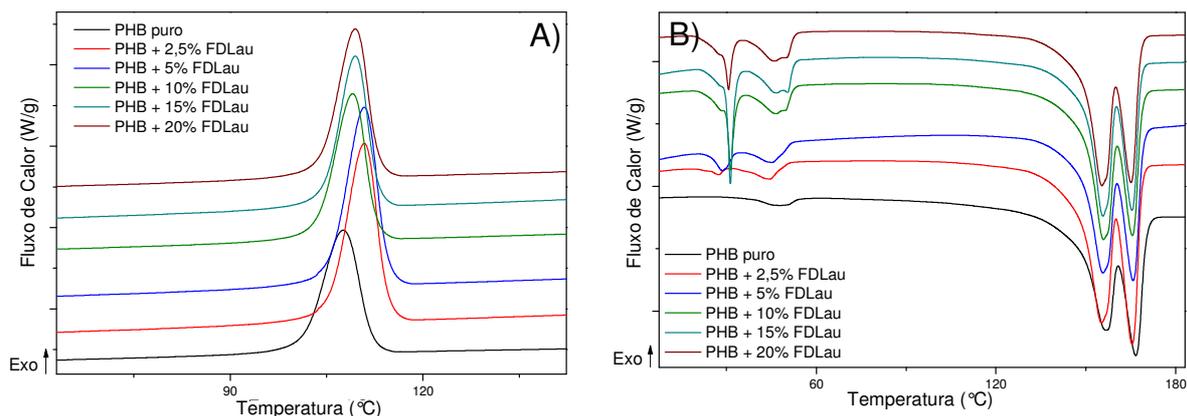


Figura 52. Curvas de DSC para o PHB puro e as misturas com FDLau; A) Os picos exotérmicos associados à T_c das amostras; B) os picos endotérmicos associados à T_m das amostras.

Tabela VI. Propriedades térmicas e cristalinidade do PHB puro e das misturas com os plastificantes FDBu, FDMbu e FDLau.

| FDBu | | | | | | |
|---------------------------------|-------------|-------------|-----------|------------|------------|------------|
| | Puro | 2,5% | 5% | 10% | 15% | 20% |
| T_c (°C) | 108 | 110 | 108 | 104 | 103 | 101 |
| T_{m1} (°C) | 157 | 157 | 157 | 154 | 147 | 147 |
| T_{m2} (°C) | 167 | 167 | 165 | 164 | 160 | 160 |
| X_c (%) | 53 | 52 | 49 | 52 | 64 | 55 |
| FDMbu | | | | | | |
| T_c (°C) | 108 | 108 | 105 | 104 | 102 | 100 |
| T_{m1} (°C) | 157 | 154 | 152 | 150 | 147 | 146 |
| T_{m2} (°C) | 167 | 165 | 163 | 162 | 160 | 159 |
| X_c (%) | 53 | 63 | 60 | 63 | 63 | 63 |
| FDLau | | | | | | |
| T_c (°C) | 108 | 111 | 109 | 109 | 110 | 110 |
| T_{m1} (°C) | 157 | 155 | 155 | 156 | 156 | 155 |
| T_{m2} (°C) | 167 | 165 | 166 | 166 | 165 | 165 |
| X_c (%) | 53 | 68 | 60 | 62 | 62 | 68 |

X_c : calculado conforme descrito na seção 3.4.2.1, equação 1.

4.3.2. Análises Termogravimétricas (TGA)

A estabilidade térmica das misturas com os plastificantes foram avaliadas por análises de TGA e foi observado que a degradação do PHB puro segue três passos que estão relacionados ao fato do PHB (Biomer P226) possuir uma formulação complexa para ser utilizado em um nível industrial, portanto ele contém plastificantes, agentes nucleantes, fillers e estabilizantes [39]. De acordo com Prakalathan, Mohanty, Nayak a primeira degradação corresponde a plastificantes, a segunda (a maior) corresponde à degradação do PHB e a terceira corresponde a composições não muito bem conhecidas, mas provavelmente devido a agentes nucleantes, estabilizadores e auxiliadores de processamento [61].

A Figura 53 A) mostra a degradação térmica do PHB puro, do FDBu puro e das suas misturas onde é possível observar a degradação em três passos do PHB puro e das misturas enquanto que o FDBu degrada em um único passo. No entanto, é possível observar que a degradação das misturas começa em temperaturas inferiores com o aumento do teor de plastificante. De fato, a T_{10} das misturas diminui de 266 °C, para a mistura com 2,5% de FDBu, até 220 °C para a mistura com 20% de FDBu, sendo a T_{10} do PHB puro em 276 °C. A Figura 53 B) mostra os picos correspondentes à $T_{máx}$ de degradação, podendo ser observado que a adição de plastificante não deslocou os picos, portanto a degradação do plastificante não alterou a degradação da matriz. A degradação máxima do FDBu em 234 °C mostra que o plastificante degrada na mesma faixa de temperatura que a T_{10} das misturas.

A Figura 54 A) mostra as análises de TGA do PHB, do FDmBu e das suas misturas e conforme visto anteriormente as misturas possuem os mesmos três passos de degradação relacionados a plastificantes, ao próprio PHB e por fim a nucleantes e fillers. É possível observar que a degradação das misturas começa em temperaturas inferiores com o aumento do teor de plastificante. A T_{10} do PHB puro está em 276 °C e a mistura com 20% de FDmBu, que possui menor T_{10} , ficou em 205 °C. Como pode ser observado a DTG (Figura 54 B)) mostra claramente os três passos de degradação. É possível observar que a degradação máxima do FDmBu em 263 °C está na mesma faixa que o início da degradação das misturas, no entanto os picos referentes as $T_{máx}$ de degradação das misturas foram levemente

deslocados para temperaturas inferiores o que indica que a adição do plastificante diminuiu a estabilidade térmica do PHB.

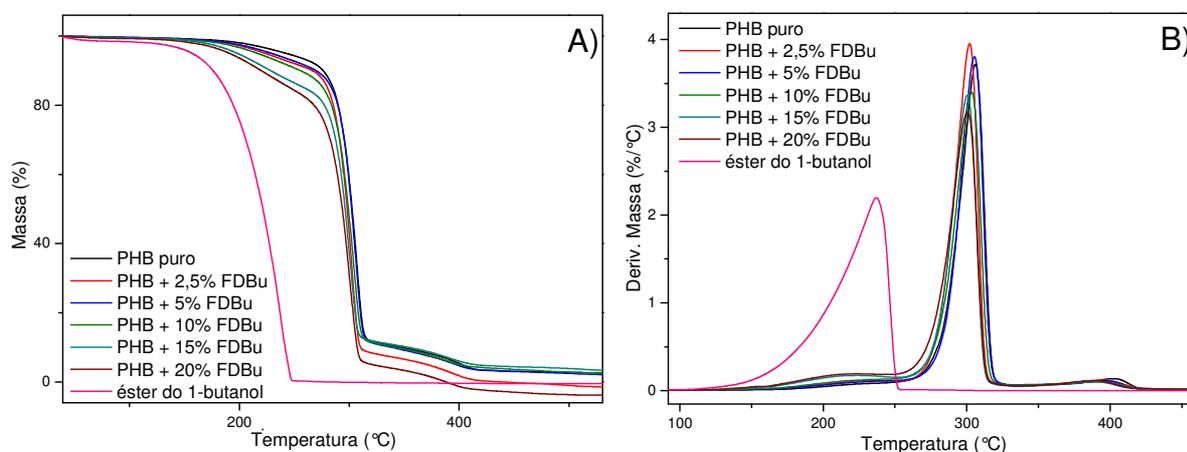


Figura 53. Análises termogravimétricas do PHB puro, FDBu puro e das suas misturas; A) Perda de massa com a variação da temperatura das amostras; B) DTG das amostras.

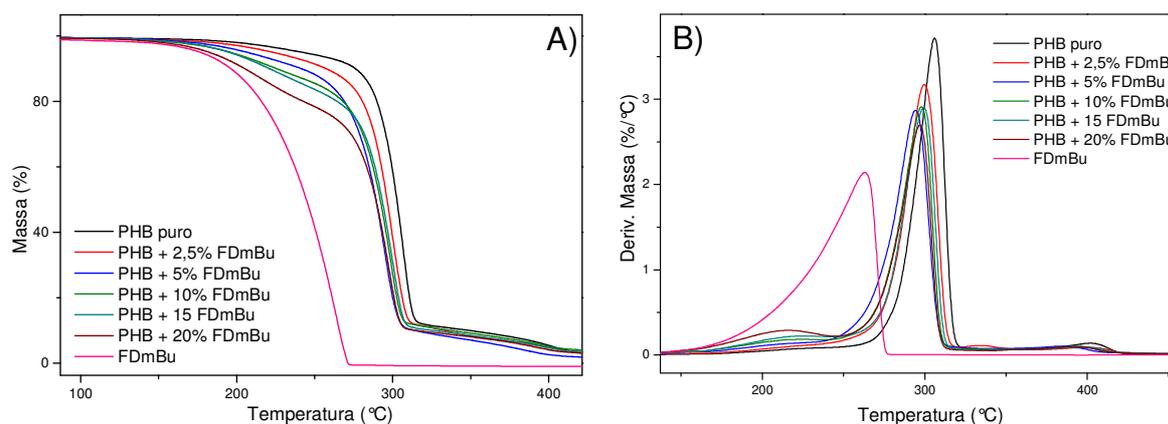


Figura 54. Análises termogravimétricas do PHB puro, FDMbu puro e das suas misturas; A) Curvas de perda de massa das amostras; B) Curvas de DTG das amostras.

A Figura 55 A) mostra a perda de massa do PHB, FDLau e das suas misturas que segue os três passos que foram discutidos anteriormente, mas a degradação das misturas ocorre em temperaturas inferiores ao PHB puro e inclusive ao FDLau. A T_{10} das misturas diminuiu com o aumento do teor de plastificante, sendo o do PHB puro em 276 °C e a menor, da mistura com 20%, em 240 °C. Pela DTG (Figura 55 B)) é possível verificar os passos da degradação do PHB, das misturas e do FDLau ($T_{máx} = 368$ °C). É possível observar que as $T_{máx}$ das misturas foram deslocadas

levemente para temperaturas inferiores ao PHB puro indicando que a adição do plastificante diminui um pouco a estabilidade térmica do PHB. A $T_{m\acute{a}x}$ do PHB puro está em 306°C enquanto que a menor, da mistura com 20%, é 297°C.

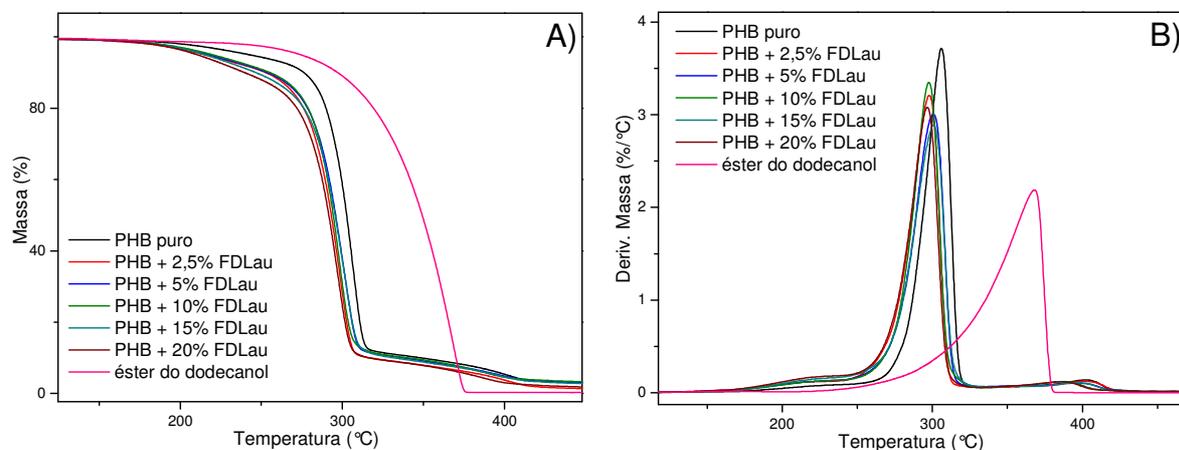


Figura 55. Análises termogravimétricas do PHB puro, FDLau puro e das suas misturas; A) Curvas de perda de massa das amostras; B) Curvas de DTG das amostras.

Os valores de T_{10} e $T_{m\acute{a}x}$ para o PHB puro e para as misturas com os plastificantes são mostrados na Tabela VII. A adição de FDBu não afetou a $T_{m\acute{a}x}$ no entanto a T_{10} dessas misturas foram menores que o PHB puro, de 276°C do PHB puro para 220°C com 20% de FDBu. Para as misturas com FDMbu também foi observada a diminuição de T_{10} conforme o aumento de teor do plastificante de 257°C com 2,5% de FDMbu até 205°C com 20% de FDMbu. As $T_{m\acute{a}x}$ das misturas com FDMbu estão na faixa de 300 à 294°C e são um pouco inferiores ao PHB puro que está em 306°C. As T_{10} do PHB das misturas com FDLau estão na faixa de 253 a 240°C. Vale ressaltar que apesar deste decréscimo na estabilidade térmica, as misturas possuem temperaturas de fusão menores que o PHB puro indicando que as misturas podem ser processadas em estado fundido.

As análises de TGA mostraram que a adição dos plastificantes afetou a estabilidade térmica das misturas diminuindo as temperaturas de início de degradação dos filmes e este decréscimo é mais acentuado para o FDMbu e pode estar relacionado à estrutura ramificada do plastificante que indica que para este polímero a estrutura é um fator importante.

Tabela VII. Temperaturas de degradação do PHB puro e das misturas com os plastificantes FDBu, FDmBu e FDLau.

| FDBu ($T_{m\acute{a}x}= 234\text{ }^{\circ}\text{C}$) | | | | | | |
|--|-------------|-------------|-----------|------------|------------|------------|
| | Puro | 2,5% | 5% | 10% | 15% | 20% |
| T_{10} ($^{\circ}\text{C}$) | 276 | 266 | 270 | 255 | 228 | 220 |
| $T_{m\acute{a}x}$ ($^{\circ}\text{C}$) | 306 | 302 | 305 | 303 | 300 | 300 |
| FDmBu ($T_{m\acute{a}x}= 263\text{ }^{\circ}\text{C}$) | | | | | | |
| T_{10} ($^{\circ}\text{C}$) | 276 | 257 | 241 | 225 | 221 | 205 |
| $T_{m\acute{a}x}$ ($^{\circ}\text{C}$) | 306 | 300 | 294 | 298 | 299 | 297 |
| FDLau ($T_{m\acute{a}x}= 368\text{ }^{\circ}\text{C}$) | | | | | | |
| T_{10} ($^{\circ}\text{C}$) | 276 | 253 | 254 | 256 | 246 | 240 |
| $T_{m\acute{a}x}$ ($^{\circ}\text{C}$) | 306 | 298 | 301 | 298 | 301 | 297 |

4.3.3. Análises por Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas do PHB puro e das misturas com FDBu são mostradas na Figura 56 mostram os picos característicos para o PHB, de estrutura ortorrômbica, localizados em $2\theta = 13,5^{\circ}$, $16,9^{\circ}$, $19,9^{\circ}$, $21,4^{\circ}$, $25,5^{\circ}$, 27° , $28,6^{\circ}$ referentes aos planos cristalográficos (020), (110), (021), (101), (111), (121), (040), (002) [62, 63]. A adição do plastificante diminuiu levemente a intensidade dos picos, especialmente os picos referentes aos planos (020), (110), (101), (040), (002). A diminuição da intensidade foi atribuída à redução da cristalinidade devido à adição de plastificante [62]. Esta diminuição não é consistente com as análises de DSC, mas isto pode estar relacionado ao fato do raio-X analisar apenas a superfície do filme, enquanto que o DSC avalia a cristalinidade em massa. Portanto, a cristalinidade avaliada por DRX é fortemente influenciado pelo processamento (compressão em filmes) [28]. No entanto, a adição de plastificantes não mostra mudança nos picos de difração do PHB.

A Figura 57 mostra os picos de difração do PHB puro e das amostras com 2,5 e 15% de FDmBu. Os picos de difração são os mesmos, característicos do PHB, discutido previamente, e não houve alteração da morfologia dos cristais com a adição do plastificante. É possível observar que a intensidade dos picos da mistura com 15% de FDmBu diminuiu, especialmente do pico referente ao plano (110) e

conforme visto anteriormente pode estar relacionado à uma diminuição de cristalinidade na superfície do filme devido ao plastificante [62].

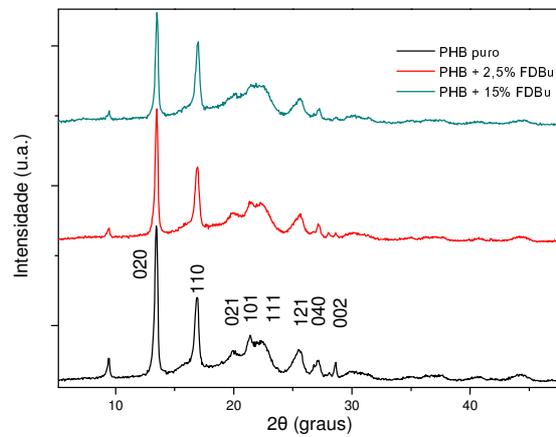


Figura 56. Difratomogramas dos filmes de PHB puro e das misturas com 2,5% e 15% FDBu.

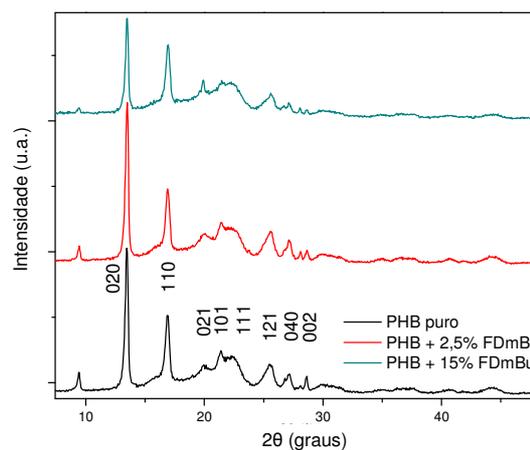


Figura 57. Difratomograma dos filmes de PHB puro e das misturas com 2,5% e 15% de FDMbu.

A Figura 58 mostra os difratogramas do PHB puro e das misturas com 2,5 e 15% de FDLau onde são mostrados os picos característicos do PHB. Conforme visto anteriormente, a adição do plastificante não muda os picos de difração dos filmes de PHB. Para a mistura com 15% de FDLau há o aparecimento de um pico em $2\theta=23,6^\circ$ que pode ser relacionado a presença do FDLau. Ocorre uma diminuição da intensidade dos picos referentes aos planos (020) e (110) que está relacionada à diminuição de cristalinidade da superfície do filme conforme visto anteriormente.

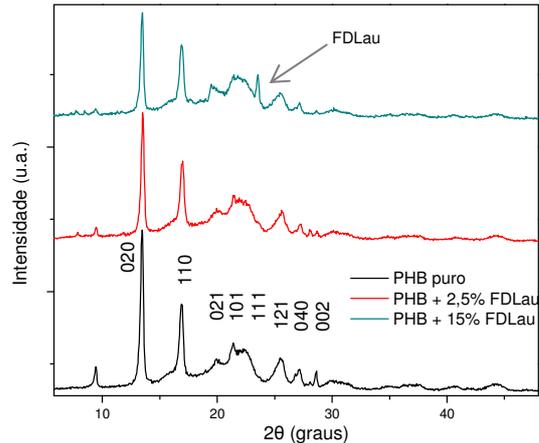


Figura 58. Difratoograma dos filmes de PHB puro e das misturas com 2,5 e 15% de FDLau.

Em todos os difratogramas há a presença de um pequeno pico de difração $2\theta = 9,5^\circ$ que pode estar relacionada à algum componente da formulação do PHB utilizado no trabalho.

4.3.4. Análises Dinâmico – Mecânicas (DMA)

As análises de DMA, na Figura 59 A), mostram que as misturas com 2,5 e 5% de FDBu possuem E' maior que o PHB puro indicando que as amostras são mais rígidas que o PHB puro, no entanto, a amostra com 15% possui E' menor devido a menor rigidez do sistema. Para este sistema a cristalinidade das misturas não afetou o E' como aconteceu com os filmes de PLA, já que a mistura com 15% de FDBu possui maior cristalinidade que o PHB puro, e isto pode estar relacionado ao fato de que para as análises de DMA do PHB foram realizadas com corpos de prova injetados, pois não foi possível realizá-las com os filmes preparados por prensa. O menor E' desta mistura indica um efeito plastificante, pois as menores interações intermoleculares das cadeias causadas pela presença do plastificante acarretam em um polímero menos rígido. As temperaturas de transição vítrea do PHB puro e das misturas com FDBu foram determinadas no máximo do pico de $\text{Tan } \delta$ e são mostrados na Figura 59 B). É possível observar que não foram afetados com a adição do plastificante indicando que a presença do plastificante não aumentou a mobilidade das cadeias poliméricas. A elevada cristalinidade das amostras pode ser o motivo da T_g não ser afetada, pois ao cristalizar o plastificante é expulso de entre as cadeias.

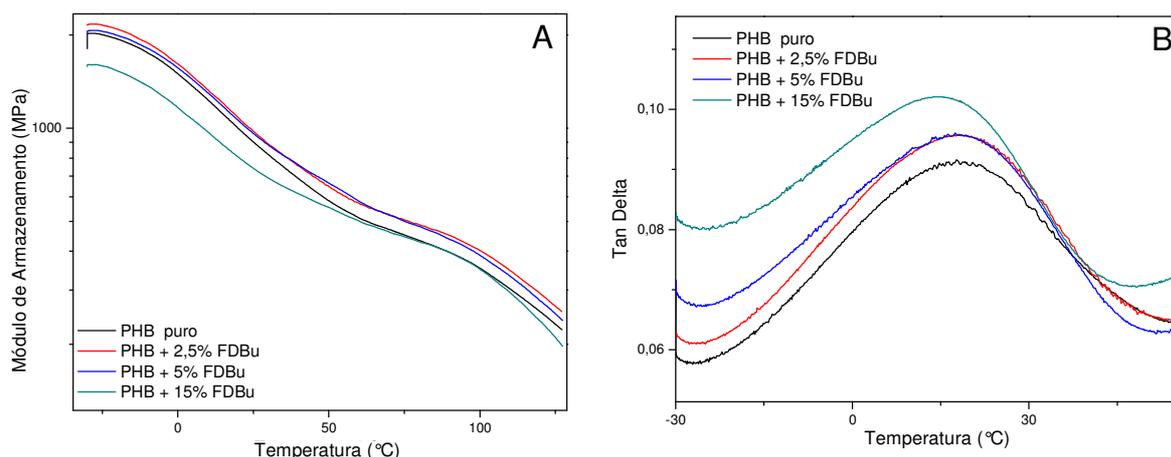


Figura 59. Análises de DMA para o PHB puro e as misturas com FDBu; A) Variação de E' com a temperatura das amostras; B) Picos de $\tan \delta$ das amostras.

A Figura 60 A) mostra a variação de E' para o PHB puro e para as misturas com 2,5, 15 e 20% de FDMbu. As misturas com 15 e 20% de FDMbu possuem E' menor comparado ao PHB puro no início da corrida e isto está relacionado ao efeito plastificante que diminui as interações intermoleculares polímero-polímero resultando em um polímero menos rígido. No entanto, após cerca de 50°C ocorre um leve aumento de E' destas misturas em relação ao E' do PHB puro indicando um aumento de rigidez em relação ao polímero puro e isto pode ter sido ocasionado pela expulsão do plastificante de entre as cadeias acarretando na rigidez do polímero. A mistura com 2,5% de FDMbu possui E' mais elevada que o PHB puro em toda a faixa de temperatura da análise. As $\tan \delta$ das amostras estão mostrados na Figura 60 B), e foi possível observar que não houve deslocamento dos picos para temperaturas inferiores e que as misturas com 5 e 20% de FDMbu foram levemente deslocadas para temperaturas superiores.

A Figura 61 A) mostra a variação de E' com o aumento da temperatura para o PHB puro e para as misturas com 2,5, 10 e 15% de FDLau. É possível observar que todas as misturas possuem E' mais elevado que a do PHB puro em toda a faixa de temperatura e isto pode estar relacionado à cristalinidade mais elevada das misturas quando comparadas ao PHB puro. A maior cristalinidade das misturas confere uma maior rigidez às misturas com FDLau. Pela $\tan \delta$ das misturas com FDLau mostradas na Figura 61 B) é possível observar o mesmo comportamento que as misturas com FDMbu onde ocorre um deslocamento para temperaturas superiores

para as misturas com 10 e 15% e conforme dito anteriormente atribuído a cristalinidade mais elevada das misturas.

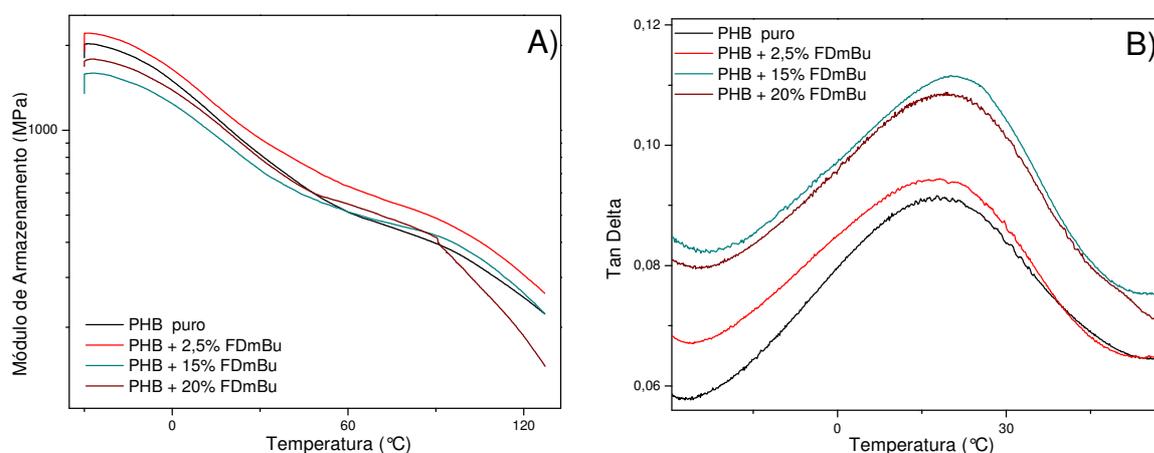


Figura 60. Análises de DMA para o PHB puro e as misturas com FDMbu; A) Variação de E' com a temperatura das amostras; B) Picos de $\text{Tan } \delta$ das amostras.

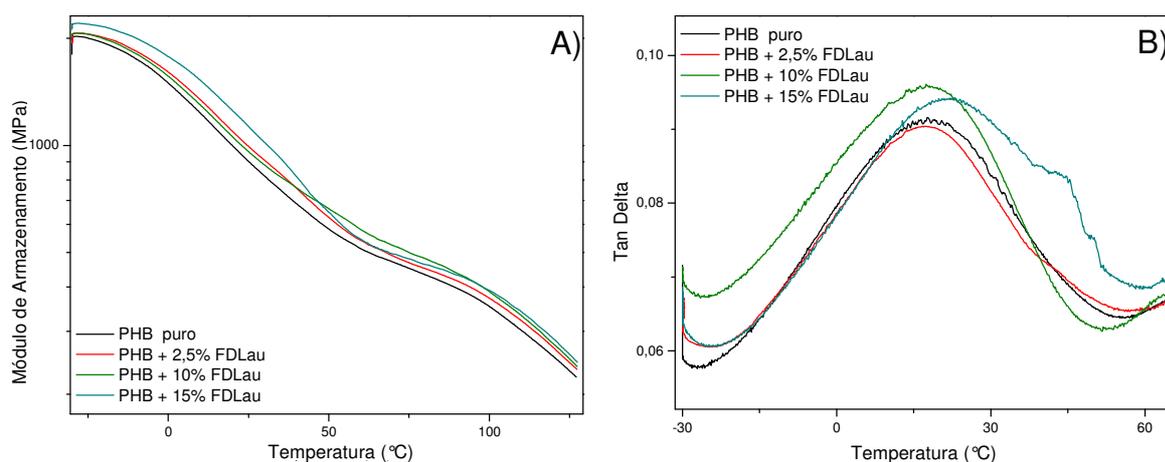


Figura 61. Análises de DMA para o PHB puro e as misturas com FDLau; A) Variação de E' com a temperatura das amostras; B) Picos de $\text{Tan } \delta$ das amostras.

A Tabela VIII mostra as T_g do PHB puro e das misturas com os plastificantes. Para as misturas com 2,5, 5 e 15% de FDBu foi possível observar que as temperaturas de transição vítrea não foram afetadas pela adição do plastificante, ficando em 17°C tanto para as misturas e para o PHB puro. Apesar da mistura com 15% ter sido levemente deslocada para temperatura inferior (15°C), essa diminuição não é significativa. Para as misturas com 2,5, 15 e 20% de FDMbu houve um leve aumento da T_g comparado ao polímero puro para 18°C, 20°C e 19°C respectivamente, relacionado a maior cristalinidade das misturas. A mistura com

2,5% de FDLau possui T_g em 17 °C. Entretanto, a T_g das amostras com 10 e 15% de FDLau aumentaram para 24 e 20 °C respectivamente. Portanto, não ocorre o aumento do volume livre do sistema conforme esperado para um polímero plastificado.

Tabela VIII. T_g do PHB puro e das misturas com os plastificantes FDBu, FDmBu e FDLau.

| FDBu | | | | | | |
|------------------------------|-------------|-------------|-----------|------------|------------|------------|
| | Puro | 2,5% | 5% | 10% | 15% | 20% |
| T_g (°C) | 17 | 17 | 17 | - | 15 | - |
| FDmBu | | | | | | |
| T_g (°C) | 17 | 18 | - | - | 20 | 19 |
| FDLau | | | | | | |
| T_g (°C) | 17 | 17 | - | 24 | 20 | - |

Pelas análises de DMA é possível observar que os plastificantes não foram eficientes em diminuir a T_g e nem a rigidez do polímero e isto pode estar relacionada a elevada cristalinidade do polímero. A elevada cristalinidade diminui a fase amorfa na qual os plastificantes são miscíveis e acarreta na expulsão dos plastificantes de entre as cadeias de forma que este não possa atuar de forma a aumentar o volume livre do sistema.

4.3.5. Propriedades Mecânicas – Tração

A Tabela IX mostra os valores do módulo elástico (E), deformação na ruptura (ϵ), e tensão na ruptura (σ_b) do PHB puro e das misturas com os plastificantes. Os testes de tração das misturas com FDBu mostra que houve uma melhora no ϵ , em relação ao PHB puro, para as misturas com menores teores de plastificante. O E, que está associado a rigidez do polímero, diminuiu conforme aumento do teor. No entanto, ao aumentar o teor de plastificante o ϵ diminuiu ao invés de aumentar e isto pode estar relacionado a maior cristalinidade das amostras que resulta em uma separação de fases e conseqüentemente piores propriedades mecânicas. De fato, a mistura com 20% de FDBu não foi possível realizar o teste de tração devido a fragilidade do filme.

Para polímeros semicristalinos, acima da T_g , o comportamento dúctil é determinado pela tensão de escoamento dos cristais. O comportamento de cristais são bem diferentes da fase amorfa, pois as possibilidades de movimento das cadeias macromoleculares dentro dos cristais são submetidos a severas restrições [53]. Portanto, ao diminuir a cristalinidade é esperado que a flexibilidade dos filmes aumente conforme observado para as misturas com 2,5 e 5% de FDBu.

Os resultados obtidos para as misturas com FDMbu em 2,5 e 5% em massa resulta em um aumento de E indicando que para estas concentrações houve um efeito antiplastificante caracterizado pelo aumento de E e diminuição de ϵ [7]. No entanto, com o aumento do teor de plastificante foi observado o comportamento esperado de plastificação, ou seja, o E diminui e a ϵ aumenta. Os melhores resultados foram com as misturas de 15 e 20% que obtiveram maiores ϵ e menores E . Vale ressaltar que estes resultados são diferentes do plastificante anterior (FDBu), que com menores teores alcançou melhores resultados de flexibilidade e módulo, e isto pode estar relacionado ao fato do FDMbu ser ramificado e portanto necessitar de maiores quantidades para misturar entre as cadeias enquanto que o FDBu por ser linear é mais fácil de difundir entre as cadeias. Não houve perda de σ_b indicando que estes materiais possuem bons valores de resistência. Para o FDMbu a cristalinidade dos filmes não foi fator importante para a flexibilidade e módulo, já que todos os filmes das misturas possuem maiores cristalinidades que o filme de PHB puro.

Os ensaios de tração mostram que para a adição de FDLau, ocorreu a diminuição de E e aumento de ϵ conforme esperado de um plastificante. No entanto, a partir de 10% de FDLau a ϵ começa a diminuir indicando que o máximo do efeito plastificante ocorre em 5% de FDLau e isto pode estar relacionado a saturação do sistema. Este comportamento é similar ao FDBu pois os dois plastificantes são lineares e portanto mais fácil de difundir entre as cadeias poliméricas. Para este plastificante a cristalinidade também não afeta a flexibilidade dos filmes visto que todos os filmes das misturas são mais cristalinos que o PHB puro. Este desempenho é similar ao FDMbu.

Maiores teores de FDBu e FDLau causam a separação de fases e, portanto perda da flexibilidade do polímero [39]. Para O FDLau isto pode ser observado nos

termogramas de DSC, pois para os teores a partir de 10% há o aparecimento de um pico pronunciado de fusão referente ao plastificante. A σ_b das misturas permaneceu na mesma faixa do PHB puro, indicando um material que possui melhor flexibilidade e com boas propriedades de resistência a tração.

Nos ensaios de tração foi possível observar que os plastificantes lineares FDBu e FDLau foram mais eficientes em quantidades pequenas e isto pode estar relacionado ao fato de serem mais fáceis de se misturar nas cadeias e, ao aumentar a quantidade, satura o sistema e portanto leva a uma separação de fases e conseqüentemente piora nas propriedades mecânicas especialmente na propriedade de flexibilidade dos filmes.

O FDmBu foi mais eficaz com aumento do teor e conforme discutido anteriormente isto está relacionado as ramificações deste plastificante que dificultam a mistura portanto necessitando de maiores quantidades para alcançar o efeito desejado. Entretanto vale ressaltar que a melhora obtida nas propriedades mecânicas, principalmente no que se refere à flexibilidade dos filmes não foi dentro do esperado como observado para os filmes de PLA e isto pode ser relacionado ao fato da formulação do PHB utilizado neste estudo já conter outros tipos de plastificantes e especialmente agentes nucleantes que aumentam a taxa de cristalização e isto pode ocasionar na expulsão do plastificante de entre as cadeias, portanto não sendo observados maiores efeitos de plastificação.

O gráfico de tensão x deformação do PHB e das misturas com FDBu (Figura 62) mostra o comportamento das amostras e é possível observar o maior ϵ das misturas com 2,5 e 5% de FDBu em comparação com o PHB puro. No entanto, apesar da melhora ainda é possível observar que os filmes sofrem fratura característica de plástico frágil, com baixa deformação.

Tabela IX. Médias e desvios padrão para E, σ_b e ϵ obtidos nos ensaios de tração do PHB puro e os plastificantes FDBu, FDmBu e FDLau.

| FDBu | | | | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | Puro | 2,5% | 5% | 10% | 15% | 20% |
| ϵ (%) | 0,53 ± 0,12 | 1,10 ± 0,15 | 1,00 ± 0,11 | 0,51 ± 0,04 | 0,32 ± 0,10 | - |
| σ_b (MPa) | 1,93 ± 0,61 | 2,20 ± 0,20 | 2,81 ± 0,55 | 1,70 ± 0,11 | 0,60 ± 0,14 | - |
| E (Mpa) | 412,9 ± 53,1 | 243,3 ± 30,8 | 304,6 ± 33,3 | 347,8 ± 22,7 | 239,0 ± 22,1 | - |
| FDmBu | | | | | | |
| ϵ (%) | 0,53 ± 0,12 | 0,73 ± 0,08 | 0,47 ± 0,04 | 0,52 ± 0,06 | 1,06 ± 0,18 | 0,94 ± 0,20 |
| σ_b (Mpa) | 1,93 ± 0,61 | 3,05 ± 0,15 | 2,26 ± 0,10 | 1,61 ± 0,08 | 2,64 ± 0,44 | 2,10 ± 0,35 |
| E (Mpa) | 412,9 ± 53,1 | 451,4 ± 23,7 | 506,3 ± 40,0 | 414,0 ± 28,2 | 326,0 ± 28,1 | 235,2 ± 83,7 |
| FDLau | | | | | | |
| ϵ (%) | 0,53 ± 0,12 | 0,62 ± 0,16 | 1,04 ± 0,33 | 0,90 ± 0,06 | 0,74 ± 0,17 | 0,64 ± 0,23 |
| σ_b (Mpa) | 1,93 ± 0,61 | 1,90 ± 0,65 | 2,22 ± 1,23 | 2,34 ± 0,05 | 1,54 ± 0,53 | 2,01 ± 0,99 |
| E (Mpa) | 412,9 ± 53,1 | 332,4 ± 49,7 | 333,8 ± 19,5 | 326,2 ± 26,4 | 229,3 ± 53,2 | 413,2 ± 80,9 |

Com aumento do teor a fragilidade das misturas aumenta e com teor de 20% não foi possível realizar o teste. A Figura 63 mostra o gráfico tensão-deformação obtido para algumas amostras de PHB puro e PHB plastificado por FDmBu. É possível observar o comportamento de ruptura frágil para o PHB puro, 2,5%, 5% e 10% de FDmBu enquanto podemos observar o início de um comportamento mais dúctil com as amostras de 15% e 20% de FDmBu. A Figura 64 mostra o gráfico tensão x deformação do PHB puro e das misturas com FDLau. É possível observar o comportamento de fratura frágil característico de plásticos frágeis e quebradiços.

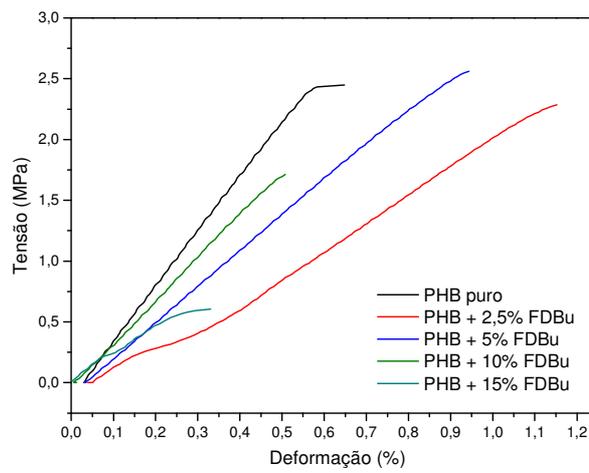


Figura 62. Curvas tensão x deformação dos ensaios de tração do PHB puro e das misturas com FDBu.

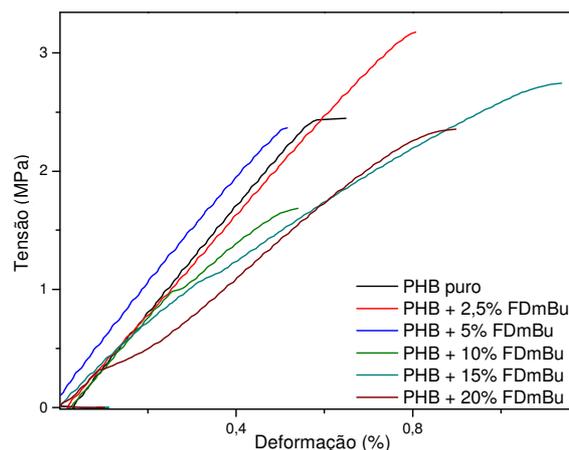


Figura 63. Curvas tensão x deformação dos ensaios de tração do PHB puro e das misturas com FDmBu.

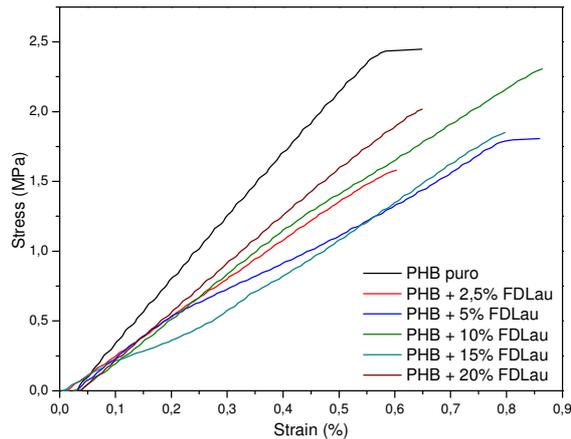


Figura 64. Curvas de tensão x deformação dos ensaios de tração do PHB puro e das misturas com FDLau.

4.3.6. Microscopia ótica de luz polarizada

A cristalização das amostras foi estudada através de microscopia ótica de luz polarizada de modo a verificar a influência da adição do plastificante na formação de cristais da matriz. As morfologias obtidas após a cristalização isotérmica do PHB puro e de algumas misturas com os plastificantes FDBu, FDMbu e FDLau a 120°C, a partir do estado fundido, estão mostradas nas Figura 65 a Figura 67. O PHB possui densidade de nucleação baixa e forma esferulitos grandes com muitas trincas entre os esferulitos que é uma das razões por suas baixas propriedades mecânicas [30]. Ao adicionar agentes nucleantes a densidade de nucleação aumenta e o tamanho dos esferulitos diminui e assim a taxa de cristalização aumenta [54]. Pelas micrografias mostradas na Figura 65 A) referentes a cristalização isotérmica do PHB puro é possível observar a presença de pequenos cristais, que não fundiram em temperaturas elevadas que pode indicar a presença de nucleantes na formulação do PHB conforme foi visto anteriormente. A Figura 65 B) mostra a cristalização da mistura com 2,5% de FDBu e é possível observar que a adição do plastificante não afetou a cristalização do PHB, a nucleação e crescimento dos esferulitos procedeu de forma rápida e homogênea de maneira similar ao PHB puro.

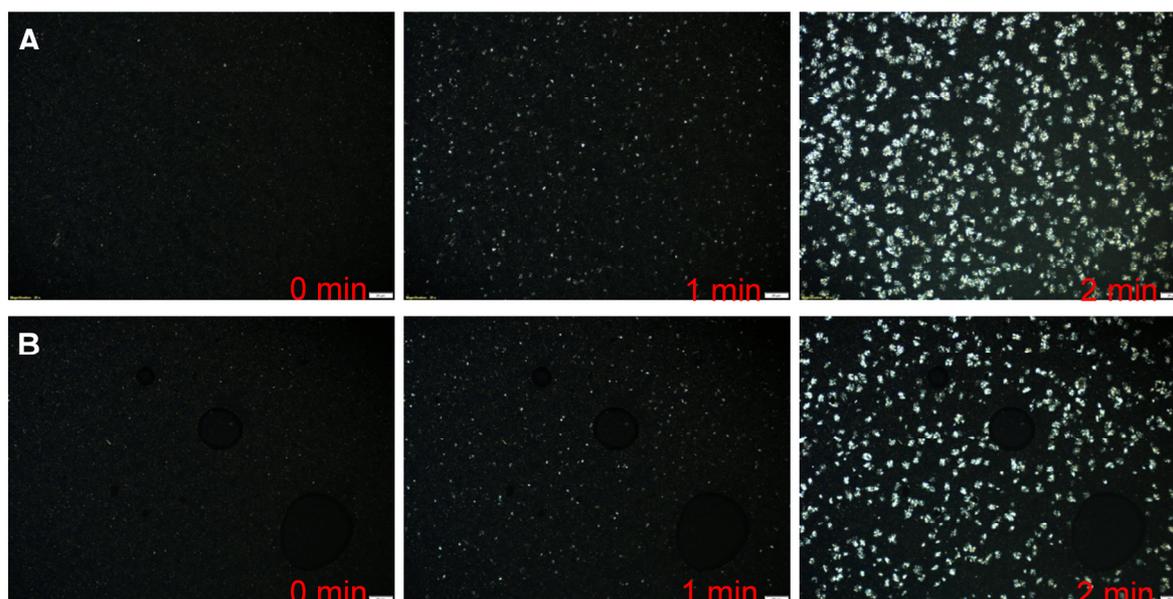


Figura 65. Cristalização isotérmica, analisada por microscopia, das amostras; A) PHB puro; B) PHB com 2,5% de FDBu.

A Figura 66 mostra a cristalização isotérmica do PHB puro (A), das misturas com 2,5% de FDmBu (B) e com 15% de FDmBu (C) onde é possível observar que a presença do plastificante retarda a formação de núcleos da matriz, conforme visto anteriormente pelas análises de DSC, onde a presença do plastificante dificulta a difusão das cadeias e portanto diminui a taxa de cristalização. Portanto, a taxa de crescimento dos esferulitos diminui, o que pode ser visto ao comparar o crescimento dos esferulitos do PHB com estas misturas. É nítida a diminuição do tamanho dos esferulitos das misturas nos mesmos tempos que o PHB puro sendo que a mistura com 15% de FDmBu (Figura 66 B) este efeito é mais acentuado devido a maior quantidade do plastificante presente nesta mistura.

A Figura 67 mostra a cristalização isotérmica do PHB puro (A) e da mistura com 2,5% de FDLau (B) e nela é possível observar que a nucleação e o crescimento dos esferulitos da mistura procede de maneira similar ao PHB puro, ao contrário dos outros plastificantes que diminuem a taxa de crescimento dos esferulitos.

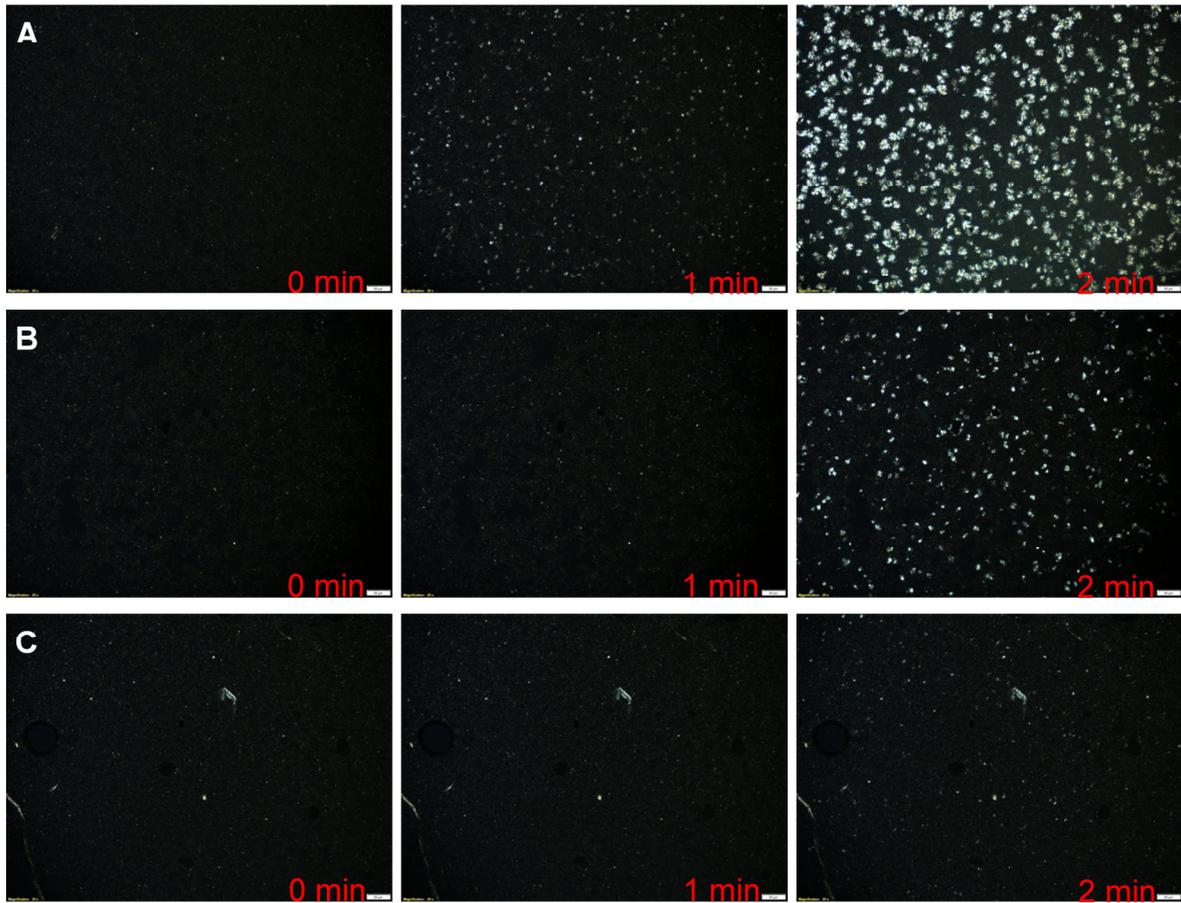


Figura 66. Cristalização isotérmica, analisada por microscopia, das amostras; A) PHB puro; B) PHB com 2,5% de FDmBu; C) PHB com 15% de FDmBu.

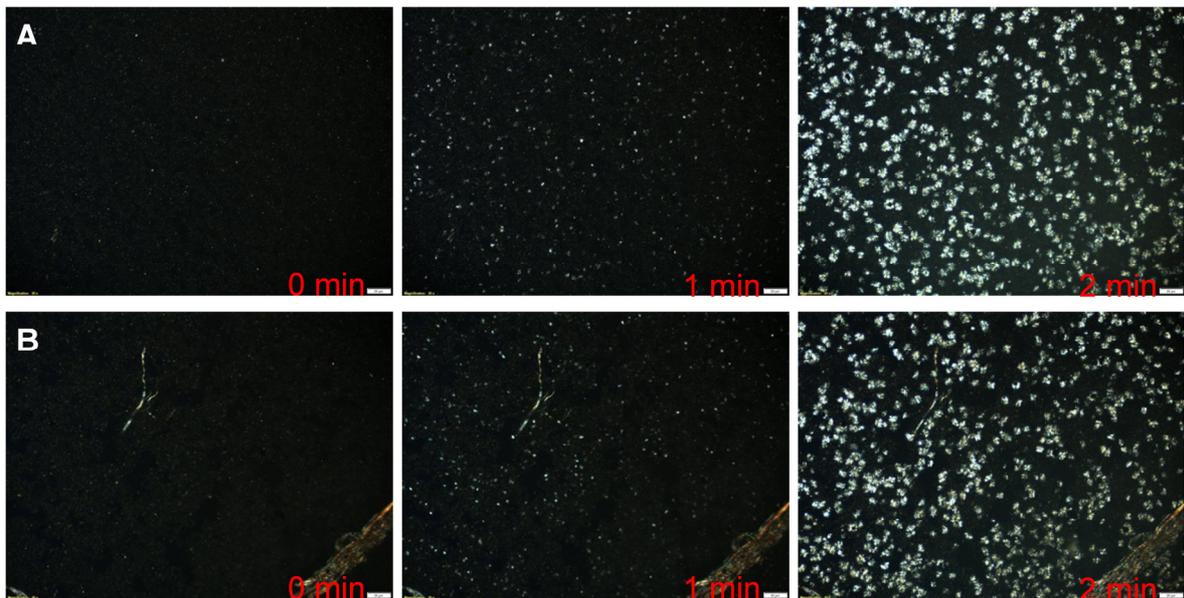


Figura 67. Cristalização isotérmica, analisada por microscopia, das amostras; A) PHB puro; B) PHB com 2,5% de FDLau;

A Figura 68 mostra as curvas de crescimento para o PHB puro e para a mistura com 2,5% de FDBu nos primeiros três minutos da isoterma, pois foi o tempo possível de acompanhar o crescimento dos esferulitos individuais. A taxa de crescimento da mistura com 2,5% de FDBu foi de $2 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, um pouco menor que o PHB puro que foi de $2,16 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. O aumento da taxa de crescimento dos esferulitos está relacionado a maior mobilidade das cadeias, que por sua vez está relacionada a diminuição da T_g . No entanto, a diminuição da taxa de crescimento está relacionada ao “efeito de diluição” que reduz o número de segmentos poliméricos cristalizáveis disponíveis frente ao crescimento das lamelas [64].

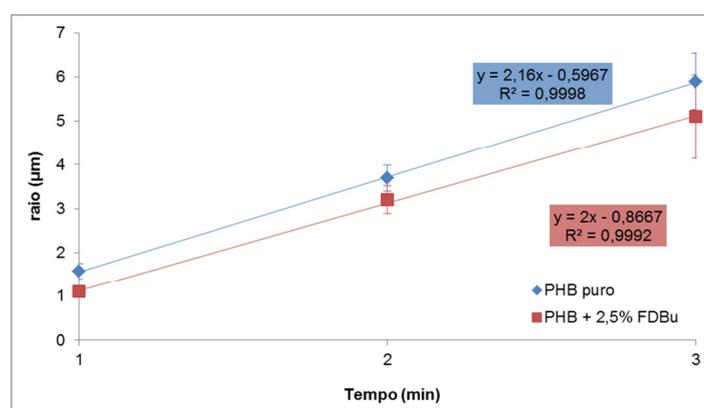


Figura 68. Taxa de crescimento dos raios dos esferulitos durante cristalização isotérmica do PHB puro e com 2,5% FDBu.

A Figura 69 mostra a taxa de crescimento dos esferulitos do PHB puro e para as misturas com 2,5 e 15% de FDMbu nos primeiros três minutos onde é possível observar o crescimento individual deles antes de colidirem. Conforme foi visto nas micrografias, a taxa de crescimento destas misturas diminui significativamente quando comparado ao PHB puro e também à mistura anterior. Esta diminuição pode estar relacionada ao fato do plastificante ramificado dificultar mais a difusão das cadeias do que o plastificante linear (FDBu) mostrado anteriormente. A Figura 70 mostra a taxa de crescimento dos esferulitos da mistura com 2,5% de FDLau e do PHB puro. A taxa de crescimento da mistura ficou em $2,07 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ e a do PHB puro em $2,16 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. Pelas curvas do gráfico é possível concluir que a adição do plastificante não afetou muito o crescimento dos esferulitos e isto pode ser observado pelo DSC onde foi possível observar que os picos de cristalização foram deslocado para temperaturas mais elevadas indicando taxa de cristalização mais rápida.

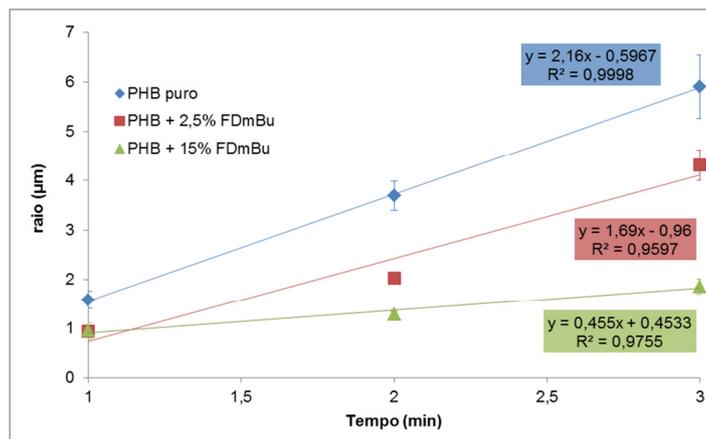


Figura 69. Taxa de crescimento dos esferulitos do PHB e das misturas com 2,5 e 15% de FDmBu durante a cristalização.

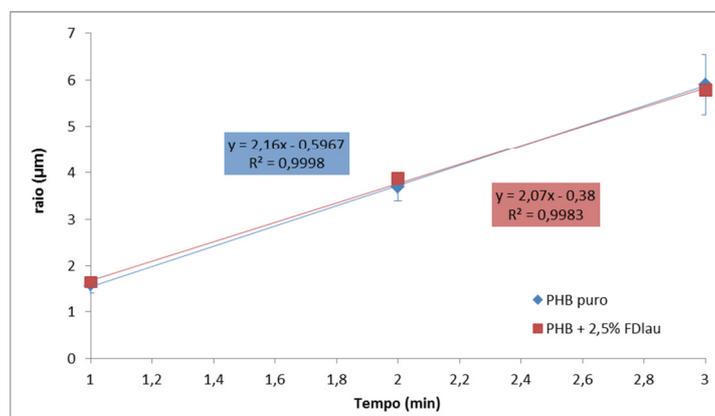


Figura 70. Taxa de crescimento dos esferulitos do PHB puro e com 2,5% de FDIau.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho três ésteres, com estruturas diferentes, foram sintetizados a partir de fonte renovável utilizando um método de síntese simples e eficaz para se obtê-los. Os ésteres obtidos foram utilizados como plastificantes para os biopolímeros poli(ácido láctico) (PLA) e o poli(3-hidroxi-butirato) (PHB).

Os filmes de PLA plastificados com o 2,5-furanodicarboxilato de dibutila (FDBu) e 2,5-furanodicarboxilato de bis(2-metilbutila) (FDmBu) apresentaram menor T_g que o PLA puro e isto se deve ao aumento do volume livre entre as cadeias imposta pela presença destes plastificantes que facilita a mobilidade das macromoléculas. Consequentemente a flexibilidade dos filmes foi maior quando comparada ao PLA puro e esta melhora aumentou conforme aumento do teor destes dois plastificantes. Além do mais a rigidez dos filmes diminuiu, conforme esperado para sistemas plastificados. No entanto os filmes conservaram as boas propriedades de resistência à tração do PLA puro mostrando que o FDBu e o FDmBu são plastificantes promissores para o PLA pois produzem filmes com excelentes propriedades mecânicas e boas propriedades térmicas, além de serem derivados de fontes renováveis, portanto adequados para a utilização no PLA. Os melhores resultados em termos de maior flexibilidade, menor rigidez e melhores propriedades térmicas foram obtidas para as misturas com 15 e 20% de FDBu e FDmBu.

A estrutura dos plastificantes foi importante nas propriedades térmicas e mecânicas dos filmes de PLA, pois entre os plastificantes citados o FDBu foi mais eficaz em diminuir a T_g e portanto aumentar o volume livre do sistema devido a linearidade do plastificante. O FDmBu foi mais eficiente em melhorar as propriedades mecânicas, tais como a flexibilidade dos filmes e diminuição do módulo elástico. Entretanto, o 2,5-furanodicarboxilato de didodecila (FDLau) não foi eficaz como plastificante para o PLA pois a diferença de polaridades devido à maior cadeia alifática acarretou na não miscibilidade e conseqüente separação de fases, acarretando em piores propriedades mecânicas dos filmes comparados ao PLA puro.

Para as misturas dos plastificantes com o PHB, a elevada cristalinidade e taxa de cristalização deste polímero e presença de outros aditivos na sua formulação afetou as propriedades plastificantes dos ésteres, pois isto acarretou na expulsão

dos plastificantes de entre as cadeias e, portanto não melhorou as propriedades mecânicas conforme esperado para sistemas plastificados. Houve uma melhora, não significativa, para as misturas em menores teores de FDBu e FDLau e com o FDmBu esta pequena melhora ocorreu com maiores teores. No entanto, seria necessário a utilização de um PHB virgem, sem formulação, para determinar a eficiência real dos plastificantes para este polímero.

Foi possível verificar que existem diferenças entre as matrizes utilizadas e que estas diferenças afetaram a eficiência do plastificante. O PLA é um polímero muito influenciado pela taxa de resfriamento, utilizado no seu processamento, já que foram obtidos filmes predominantemente amorfos após prensagem mecânica, enquanto que devido à alta taxa de cristalização do PHB, os filmes deste foram obtidos em estado semicristalino. O fato dos filmes de PLA estarem em estado amorfo, pois é somente nesta fase que os plastificantes são miscíveis, pode indicar uma das razões do FDBu e do FDmBu serem eficientes. Enquanto que a alta taxa de cristalização do PHB pode ser um dos motivos para os plastificantes não agirem da maneira esperada, pois a elevada taxa impede a difusão do plastificante na fase amorfa. Outra razão seria a miscibilidade dos plastificantes, sendo que seria necessário realizar um estudo de solubilidade para verificar se estes são de fato miscíveis no PHB.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Erythropel, H.; et al.; *Chemosphere*. **2015**, *134*,106.
2. Mehta, B.; Kathalewar, M.; Sabnis, A.; *J Appl Polym Sci*. **2014**, *131*,11.
3. Vieira, M. et al.; *Eur Polym J*. **2011**, *47*, 254.
4. Rahman, M.; Brazel; C.S.; *Prog Polym Sc*. **2004**, *29*, 1223.
5. Bocqué, M.; et al; *J of Polym Sci A1*. **2016**, *54*,11.
6. Shan-Yang, L.; et al; *J Control Release*. **2000**, *68*, 343.
7. Wypych, G.; *Handbook of plasticizers*; ChemTec Publishing: Toronto – Nova lorque, 2004.
8. Madaleno, E.; et al; *Polímeros*. **2009**, *19*, 263.
9. Choi, J.; Park, W.; *Polym Test*. **2004**, *23*, 455.
10. Yu, Z. et al; *J App. Polym Sci*. **2014**, *131*, 40938.
11. Lindström, A.; Hakkarainen, M.; *J Appl Polym Sci*. **2006**, *100*, 2180.
12. Gandini, A.; *Macromol*. **2008**, *41*, 9491.
13. Witten, T.; et al; *Clin chem*. **1973**, *19*, 586.
14. Moreau, C.; Belgacem, M.; Gandini, A.; *Top Catal*. **2004**, *27*, 11.
15. Wu, L.; et al; *Biomacromolecules*. **2012**, *13*, 2973.
16. Jamshidian, M.; et al; *Compr Rev Food Sci F* **2010**, *9*, 552.
17. Reddy, M.; et al; *Prog Polym Sci*. **2013**, *38*, 1653.
18. Castro-Aguirre, E.; et al.; Submetido para publicação no *Adv Drug Deliv Rev*, **2016**.
19. Lemmouchi, Y.; et al.; *Eur Polym J*. **2009**, *45*, 2839.
20. Garlotta, D.; *J Polym Environ*. **2001**, *9*, 63.
21. Martin, O.; Averous, L.; *Polym*. **2001**, *42*, 6209.
22. Stoehr, N.; et al; *J Appl Polym Sci*. **2014**, *131*.
23. Santos, E.; et al; *Polym Test*. **2014**, *39*, 23.
24. Murariu, M.; et al; *Polym AdvTechno*. **2008**, *19*, 636.
25. Ljungberg, N.; Wesslen, B.; *J Appl Polym Sci*. **2002**, *86*, 1227.
26. Baiardo, M.; et al; *J Appl Polym Sci*. **2003**, *90*, 1731.
27. Maiza, M.; Benaniba, M.; Massardier-Nageotte, V.; *J Polym Eng*. **2016**, *36*, 371.
28. Savenkova, L.; et al; *Process Biochem*. **2000**, *35*, 573.
29. Yoshie, N.; et al; *Polym*. **2000**, *41*, 3227.
30. Bugnicourt, E.; et al; *eXPRESS Polym Lett*. **2014**, *8*, 791.

31. Nigmatullin, R.; et al; *J Chem Tech Biotech.* **2015**, *90*, 1209.
32. Peelman, N.; et al; *J of Appl Polym Sci.* **2015**, *132*.
33. Girdhar, A.; et al; *J Petrol Environ Biotech.* **2013**, *4*.
34. Lenz, R.; Marchessault, R.; *Biomacromolecules.* **2005**, *6*, 1.
35. Kushwah, B.; Kushwah, A.; Singh, V.; *J Polym Res.* **2016**, *23*, 1.
36. Anjum, A.; et al; *Int j bio macromol.* **2016**, *89*, 161.
37. El-hadi, A.; et al; *Polym test.* **2002**, *21*, 665.
38. Parulekar, Y.; Mohanty, A.; *Green Chem.* **2006**, *8*, 206.
39. Garci-Garcia, D.; et al; *Polym Int.* **2016**.
40. Fernandes, J.; et al; *Quim. Nova.* **2013**, *36*, 890.
41. Erceg, M.; Kovacic, T.; Klaric, I.; *Polym Degr stability.* **2005**, *90*, 313.
42. Vollhardt, P.; Schore, N.; *Química Orgânica-: Estrutura e Função*; Bookman Editora: Porto Alegre, 2013.
43. Silva, J.; *Synthesis of polyesters derived from 2,5-furandicarboxylic acid.* Portugal, **2010**.
44. Lopes, W.; Fascio, M.; *Química Nova.* **2004**, *27*, 670.
45. Muller, J.; et al.; *Polym Int.* **2016**, *65*, 970.
46. Santos, E.; *Síntese e aplicação de bio-oligoésteres como plastificantes ao poli (ácido láctico): estrutura e propriedades.* Porto Alegre, **2016**.
47. Puglia, D.; et al.; *J Polym Environ.* **2016**, *24*, 12.
48. Lemos, A.; Martins, R.; *Polímeros.* **2014**, *24*, 190.
49. Bhardwaj, R.; Mohanty, A. *Biomacromolecules.* **2007**, *8*, 2476.
50. Menard, K.; *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*; CRC press: Boca Raton, **2008**.
51. Pluta, M.; et al.; *J Polym Sci Pol Phys.* **2006**, *44*, 299.
52. Kfoury, G.; et al.; *Front chem.* **2013**, *1*, 32.
53. Galeski, A.; *Progress Polym Sci.* **2003**, *28*, 1643.
54. Kawai, T.; et al.; *Macromolecules.* **2007**, *40*, 9463.
55. W.; Liao, W.; Lin, T.; *Polymer.* **2004**, *45*, 3073.
56. Kai, W.; He, Y.; Inoue, Y.; *Polymer int.* **2005**, *54*, 780.
57. Kulinski, Z.; Piorkowska, E.; *Polymer.* **2005**, *46*, 10290.
58. Chen, J.; et al.; *Polymer.* **2005**, *46*, 5680.
59. Janigova, I.; Lacík, I.; Chodak, I.; *Polym Degr Stability.* **2002**, *77*, 35.
60. Follain, N.; et al.; *J Phys Chem C.* **2014**, *118*, 6165.

61. Prakalathan, K.; Mohanty, S.; Nayak, S.; *Polym Comp.* **2014**, *35*, 999.
62. Macedo, J.; et al.; *Polym Eng Sci.* **2010**, *50*,1466.
63. Oliveira, L.; Araújo, E.; Guedes, S.; *Polym degr stability.* **2006**, *91*, 2157.
64. Pizzoli, M.; Scandola, M.; Ceccorulli, G.; *Macromolecules.* **2002**, *35*, 3937.