

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

MARINA EICHEMBERGER MARTINEZ MERGULHÃO

Efeito da adição de extensor de cadeias e plastificante nas propriedades térmicas
e reológicas do PLA

São Carlos

2023

MARINA EICHEMBERGER MARTINEZ MERGULHÃO

Efeito da adição de extensor de cadeias e plastificante nas propriedades térmicas
e reológicas do PLA

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheira de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

M552e Mergulhão, Marina Eichemberger Martinez
Efeito da adição de extensor de cadeias e
plastificante nas propriedades térmicas e reológicas do
PLA / Marina Eichemberger Martinez Mergulhão;
orientador Marcelo Aparecido Chinelatto. São Carlos,
2023.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais
e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2023.

1. PLA. 2. Extensor de cadeia. 3. Plastificante. 4.
Reologia. 5. Análise térmica. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato / Student: Marina Eicheberger Martinez Mergulhão
Título do TCC / Title: Influência da adição de um extensor de cadeias e de um plastificante nas propriedades térmicas e reológicas do PLA
Data de defesa / Date: 14/07/2023

Comissão Julgadora / Examining committee	Resultado / Result
Professor Marcelo Aparecido Chinelatto (orientador)	Aprovada
Instituição / Affiliation: EESC - SMM	
Professor Lucas Henrique Staffa	Aprovada
Instituição / Affiliation: UFSCar - DEMa	
Mestre Kelly Lucas Lizano	Aprovada
Instituição / Affiliation: EESC - SMM	

Presidente da Banca / Chair of the Examining Committee



Professor Marcelo Aparecido Chinelatto

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Professor Marcelo Aparecido Chinelatto pela orientação, apoio e ensinamentos. Todos os momentos de atenção dedicados a mim foram essenciais para meu desenvolvimento, aprendizado e formação, me motivando muito para me interessar ainda mais pela pesquisa.

Sou muito grata ao Ricardo Gomes por todo apoio e ensinamentos nos laboratórios durante os procedimentos experimentais da pesquisa. Também, agradeço aos alunos da pós-graduação pelos conselhos, ensinamentos e todo apoio. Agradeço também à biblioteca da Escola de Engenharia de São Carlos pela revisão e contribuições para a revisão final do trabalho.

Gostaria de agradecer a minha família e amigos pelo suporte ao longo destes anos e por me ajudarem a enfrentar minhas dificuldades, sempre com muito carinho.

Por fim, gostaria de agradecer e dedicar este trabalho aos meus pais, por me incentivarem e me apoiarem durante toda minha graduação, por me ajudarem a trilhar este caminho com muita dedicação e amor.

RESUMO

MERGULHÃO, M. E. M. **Efeito da adição de extensor de cadeias e plastificante nas propriedades térmicas e reológicas do PLA.** 2023. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Os impactos ambientais causados por polímeros tradicionais têm sido uma área de grande preocupação atualmente. Para reduzi-los, o uso de polímeros biodegradáveis e de fontes renováveis ganha enfoque como tecnologia sustentável, com destaque para o poli(ácido láctico) (PLA) por liderar o consumo de polímeros nesses segmentos. Extensores de cadeia são amplamente empregados em busca de elevar a massa molar dos polímeros, sendo aplicáveis em contextos como reciclagem, recuperação de material degradado, blendas com outros polímeros ou simplesmente para modificar suas propriedades em busca de aumento da viscosidade e melhorar o processamento para diferentes aplicações. Outra forma de aditivação consiste na adição de plastificantes, com o objetivo de aumentar a janela de processamento do material, reduzir sua viscosidade, sendo capaz de alterar também propriedades mecânicas do material. O objetivo desta pesquisa é investigar os efeitos da adição em diferentes concentrações de um extensor de cadeias e de um plastificante nas propriedades térmicas e reológicas do PLA e avaliar sua reatividade diante dos compostos adicionados. Assim, seis formulações foram preparadas a partir do estado fundido com uma extrusora dupla rosca. A primeira, para fins comparativos, consistiu no PLA virgem. Em seguida, foi processado PLA somente com o extensor de cadeia Joncryl[®] ADR 4468 nas proporções de 0,3% e 1% em massa e somente com plastificante tributil acetil citrato com 20% e 30% em massa. Por fim, uma formulação uniu 1% do extensor de cadeia e 30% de plastificante. Propriedades térmicas foram investigadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termodinâmico-mecânica (DMA) e o comportamento reológico foi estudado por reometria capilar. Os principais resultados do trabalho indicaram que dentro das condições de processamento estudadas, a incorporação do Joncryl[®] foi ineficiente para promover melhoras significativas nas propriedades do PLA. Quanto à adição de plastificante, esta mostrou-se capaz de reduzir a temperatura de transição vítrea e aumentar a cristalinidade do material, embora resultados mais efetivos tenham sido registrados na literatura. Assim, este trabalho contribuiu para o grupo de pesquisa através de um melhor entendimento sobre a reatividade do PLA diante dos aditivos empregados.

Palavras-chave: PLA. Extensor de cadeia. Plastificante. Reologia. Análise térmica.

ABSTRACT

MERGULHÃO, M. E. M. **Effect of chain extender and plasticizer addition on thermal and rheological properties of PLA.** 2023. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

The environmental impacts caused by traditional polymers have been a field of great concern nowadays. To reduce it, the use of biodegradable polymers and renewable sources stands out as a sustainable technology, with emphasis on poly(lactic acid) (PLA) for leading the use of polymers in these segments. Chain extenders are widely used in order to increase the molecular weight of polymers, with applications in contexts such as recycling, recovery of degraded material, blends with other polymers or simply to modify the properties of the polymer in order to increase viscosity and improve processing for different applications. Another type of additives consists of plasticizers, which aims the increasing of the material's processing window, reducing its viscosity, and also being able to change the mechanical properties of the material. The objective of this research is to investigate the effects of adding different concentrations of a chain extender and a plasticizer on the thermal and rheological properties of PLA and to evaluate its reactivity towards the added compounds. Thus, six formulations were prepared from the molten state with a twin-screw extruder. The first, for comparative purposes, consisted of virgin PLA. Then, formulations were processed with only Joncryl[®] ADR 4468 chain extender in proportions of 0.3% and 1% by weight and exclusively with the plasticizer tributyl acetyl citrate (ATBC) at concentrations of 20% and 30% by weight. Finally, a formulation combined 1% of chain extender and 30% of plasticizer. Thermal properties were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and Dynamic mechanical analysis (DMA), and the rheological behavior was studied by capillary rheometry. The main results of the work indicated that within the studied processing conditions, the incorporation of the chain extender was inefficient to promote significant improvements in the properties of PLA. Regarding the addition of plasticizer, it proved to be able to reduce the glass transition temperature and increase the crystallinity of the material, although more effective results have been reported in the literature. Thus, this work contributed to the research group through a better understanding of the reactivity of PLA to the additives used.

Keywords: PLA. Chain extender. Plasticizer. Rheology. Thermal analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura química do PLA.	25
Figura 2 - Isômeros ópticos do ácido láctico.	26
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura química do Joncryl® ADR 4468.	31
Figura 4 - Reação entre grupos terminais do Joncryl® e do PLA.	33
Figura 5 - Curva de viscosidade de um polímero fundido a uma dada temperatura ressaltando-se faixas típicas de taxa de cisalhamento.	38
Figura 6 – Curva de viscosidade de um fluido não Newtoniano.	39
Figura 7 - Esquema representativo de um reômetro capilar.	40
Figura 8 - Modos de sollicitação na análise dinâmico-mecânica.	43
Figura 9 - Estrutura molecular do plastificante empregado.	46
Figura 10 - Estufa empregada durante a pesquisa para remoção de umidade.	48
Figura 11 - Extrusora empregada na pesquisa.	49
Figura 12 - Perfil da rosca utilizada.	49
Figura 13 - Materiais em estufa após moagem.	50
Figura 14 - Reômetro capilar empregado na pesquisa.	51
Figura 15 - Equipamentos empregados para análise de DSC.	53
Figura 16 - Exemplo de transição vítrea aferida por DSC.	54
Figura 17 – Prensa com aquecimento.	55
Figura 18 – Aparelho para análise térmica dinâmico-mecânica.	56
Figura 19 - Curva de fluxo obtida após tratamento dos dados com linhas de tendências.	57
Figura 20 – Curva de viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento das amostras da pesquisa.	57
Figura 21 - Curvas DSC do PLA com diferentes concentrações de extensor de cadeia e plastificante durante o resfriamento.	61
Figura 22 – Curvas DSC do PLA com diferentes concentrações de extensor de cadeia e plastificante durante o segundo aquecimento.	62
Figura 23 – Tan δ em função da temperatura para as diferentes formulações com base de PLA.	66
Figura 24 – Módulo de armazenamento em função da temperatura para as diferentes formulações com base de PLA.	67
Figura 25 - Curvas DSC do PLA das amostras 1 e 2 durante o resfriamento.	77

Figura 26 - Curvas DSC do PLA das amostras 3 e 4 durante o resfriamento.	77
Figura 27- Curvas DSC do PLA das amostras 5 e 6 durante o resfriamento.	78
Figura 29 – Curvas DSC do PLA das amostras 1 e 2 durante o segundo aquecimento.	78
Figura 30 - Curvas DSC do PLA das amostras 3 e 4 durante o segundo aquecimento.....	79
Figura 31 - Curvas DSC do PLA das amostras 5 e 6 durante o segundo aquecimento.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Temperaturas de transições relevantes para copolímeros de PLA.	26
Tabela 2 - Propriedades típicas do PLA Ingeo 3251D.	45
Tabela 3 - Características do Joncryl® ADR 4468.	46
Tabela 4 – Concentrações empregadas em cada formulação estudada.	47
Tabela 5 - Condições de processamento empregadas durante a extrusão.	49
Tabela 6 - Condições impostas durante a reometria capilar	51
Tabela 7 – Valores obtidos através regressão linear do gráfico da Figura 19, em que a representa o coeficiente angular e b o linear.	60
Tabela 8 - Dados obtidos através das curvas do DSC durante o resfriamento.	64
Tabela 9 - Dados obtidos através das curvas do DSC durante o segundo aquecimento.	64
Tabela 10 - Porcentagem de cristalização (X_c) do PLA.	64
Tabela 11 – Temperaturas de transição vítrea para as amostras de PLa virgem e aditivadas com extensor de cadeia e plastificante.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATBC	–	Acetil tributil citrato
CAL	–	Calandragem
COMP	–	Moldagem por compressão
D	–	Isômero Dextrogiro
DMA	–	Análise termodinâmico mecânica
DSC	–	Calorimetria Exploratória Diferencial
EXT	–	Exrtusão
INJ	–	Injeção
L	–	Isômero Levogiro
PA	–	Poliamida
PBAT	–	Poli(butileno-adipato-co-tereftalato)
PCL	–	Poli(ϵ -caprolactona)
PDLA	–	poli(D-ácido láctico)
PET	–	Poli(tereftalato de etileno)
PLA	–	Poli(ácido láctico)
PLLA	–	poli(L-ácido láctico)
PDLLA	–	Poli(D,L-ácido láctico)
Rpm	–	Rotações por minuto
PCDI	–	Carbodiimida
TNPP	–	Tris(nonilfenil) fosfito

LISTA DE SÍMBOLOS

T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão cristalina
CO_2	Dióxido de carbono
C	Carbono
O	Oxigênio
T_{cc}	Temperatura de cristalização a frio
ΔH_m	Entalpia de fusão
η	Viscosidade
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
τ	Tensão de cisalhamento
σ	Tensões axiais
ε	Deformação
E	Módulo elástico
n	Índice da lei das potências
m	Consistência
P	Pressão
τ_w	Tensão de cisalhamento na parede
R_c	Raio do capilar
L_c	Comprimento do capilar
$\dot{\gamma}_w$	Taxa de cisalhamento na parede
Q	Taxa de cisalhamento na parede
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
$\tan \delta$	Fator de perda
MFR	Índice de fluidez
H	Hidrogênio
D_c	Diâmetro do capilar
F	Força do material no pistão
D_d	Diâmetro do barril
V_{xh}	Velocidade de descida do pistão
X_c	Grau de cristalinidade

ΔH_{cc}	Entalpia de cristalização a frio
ΔH_m^0	Entalpia de fusão de um PLA hipoteticamente 100% cristalino
T_c	Temperatura de cristalização
ΔH_c	Entalpia de cristalização
T_{gs}	Temperaturas de transição vítrea

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	23
1.1. Objetivo Geral.....	23
1.2. Objetivos Específicos	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1. Poliacido láctico (PLA)	25
2.1.1. Cristalização	29
2.2. Extensores de Cadeia	29
2.2.1. Joncryl® ADR	30
2.3. Adição do Joncryl® ADR ao PLA	31
2.4. Plastificantes	36
2.5. Reologia de polímeros	37
2.5.1. Reometria capilar.....	39
2.6. Análises térmicas	42
2.6.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	42
2.6.2. Análise dinâmico mecânica (DMA)	43
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1. Materiais	45
3.2. Métodos	47
3.2.1. Extrusão	48
3.2.2. Reometria Capilar.....	50
3.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	52
3.2.4. Análise dinâmico mecânica (DMA)	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
4.1. Reometria Capilar	57
4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	60
4.3. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	65
5. CONCLUSÃO.....	69

6. REFERÊNCIAS	71
Apêndice A – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	77

1. INTRODUÇÃO

O poli(ácido láctico) (PLA) é um poliéster alifático biodegradável e de origem renovável, com grande potencial para ser empregado em aplicações de curto ciclo de vida na biomedicina, nos setores de embalagens e agrícola, sendo um substituto para polímeros que tem o petróleo como origem (MALLET; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2014; NOFAR; SALEHIYAN; SINHA RAY, 2019).

Entretanto, o PLA enfrenta algumas limitações, como baixa tenacidade e fragilidade a temperatura ambiente, que podem ser superadas pela preparação de blendas poliméricas, incorporação de aditivos, dentre outras alternativas. Uma das restrições desse poliéster está relacionada com sua elevada temperatura de transição vítrea (T_g), em torno de 55 – 60 °C, que o torna frágil em temperatura ambiente. Outros desafios são a baixa cinética de cristalização, janela de processamento estreita e baixa resistência do fundido, as quais limitam seus processamentos e aplicações. Por fim, outro ponto de atenção é a massa molar, uma vez que ela é facilmente reduzida por conta de degradação por hidrólise ou despolimerização, tendo como consequência o comprometimento de propriedades mecânicas e reológicas (GARLOTTA, 2001).

Com o objetivo de aumentar a massa molar do PLA, melhorar a viscosidade e a resistência do fundido, o uso de extensores de cadeia como o Joncryl[®] ADR passou a ser amplamente estudado na literatura. O extensor de cadeia possui grupos funcionais epóxi, os quais podem reagir com grupos hidroxila e carboxila, presentes nas extremidades das cadeias do PLA. Esta reação promove aumento e enxertias (*grafting*) na cadeia (NAJAFI *et al.*, 2012).

Plastificantes são aditivos utilizados em polímeros, cuja função é melhorar sua processabilidade, reduzir T_g e T_m e dependendo do polímero podem acarretar no aumento da cristalinidade pelo aumento da mobilidade das cadeias poliméricas. Com isso, a janela de processamento do polímero se torna mais ampla e propriedades mecânicas podem ser modificadas (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

1.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é investigar o efeito da adição de um extensor de cadeia (Joncryl[®] ADR 4468) e um plastificante (ATBC) no PLA, de forma a investigar a influência desta aditivação nas propriedades térmicas e reológicas do polímero.

1.2. Objetivos Específicos

As principais metas para o alcance do objetivo principal deste trabalho consistiram em:

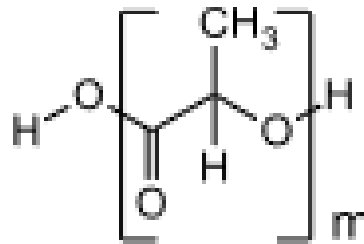
- Investigar os impactos da adição de um extensor de cadeia e de um plastificante nas propriedades térmicas e reológicas do PLA.
- Entender a atuação do extensor de cadeia ao reagir com o PLA.
- Avaliar a reatividade do polímero com os aditivos nas condições de processamento empregadas.
- Analisar se as condições de processamento empregadas foram suficientes para o uso dos aditivos.
- Contribuir para o grupo de pesquisa através de uma maior compreensão sobre a reatividade do polímero com o extensor de cadeia diante das condições empregadas no processamento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Poliacido láctico (PLA)

O PLA é um poliéster alifático biodegradável, que tem como monômero empregado em sua síntese o ácido láctico (DIAS, 2017). O primeiro isolamento do ácido láctico foi feito no final do século XVIII por Scheele, na Suécia e a primeira produção comercial se iniciou em 1881 (AIMAN et al., 2022; PEREIRA, 2020). Atualmente, o PLA se destaca dentre os polímeros biodegradáveis por se tornar cada vez mais competitivo economicamente e por sua origem renovável, uma vez que seu monômero pode ter origem na fermentação da cana de açúcar, milho, beterraba ou outras fontes renováveis. A Figura 1 ilustra a estrutura química do polímero. (AIMAN et al., 2022; AURAS et al., 2011; PEREIRA, 2020).

Figura 1 - Estrutura química do PLA.



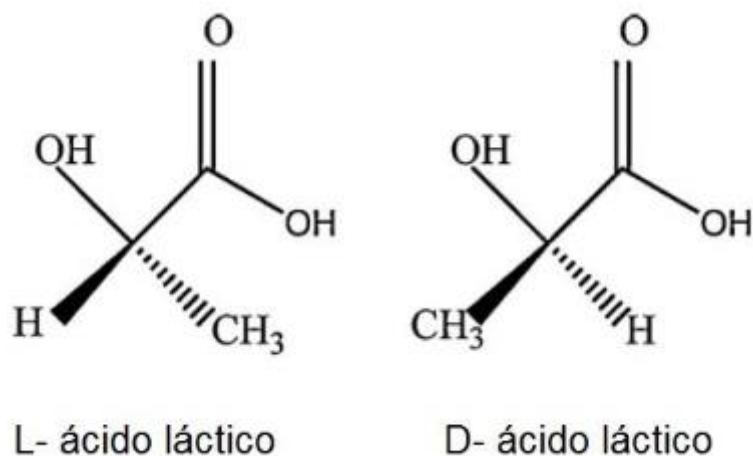
Fonte: Adaptado de Pereira (2020).

O uso de polímeros biodegradáveis cresce desde 2005, em virtude do aumento do preço do petróleo como matéria prima para sua produção, da criação de legislações a favor de materiais renováveis por governos e também pela visibilidade do desenvolvimento sustentável para as empresas, as quais buscam cada vez mais cuidado com a questão ambiental para se tornarem mais sustentáveis (AURAS *et al.*, 2011).

O ácido láctico é majoritariamente produzido por fermentação de carboidratos, tendo como base açúcares, como glucose, sacarose, melão, bagaço de cana-de-açúcar e fontes de amido. Vale ressaltar que existem duas configurações estereoquímicas do ácido láctico, as quais podem impactar em suas propriedades. Tais estruturas podem ser observadas a partir da Figura 2. É comum a predominância do L-ácido-láctico tratando-se comercialmente do PLA. Ressalta-se também que este é o isômero principal quando se trata de fontes renováveis, vindas de fontes

biológicas. O polímero derivado deste ácido pode ser chamado de PLLA (AURAS *et al.*, 2011; DOMENEK; FERNANDES-NASSAR; DUCRUET, 2017; PEREIRA, 2020).

Figura 2 - Isômeros ópticos do ácido láctico.



Fonte: Dias (2017).

O teor dos isômeros presentes na composição do PLA influencia fortemente a cristalinidade do polímero, sua temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão cristalina (T_m), conforme apresentado a Tabela 1. Tipicamente, a T_g do PLA ocorre por volta de 55 – 60 °C. Outra característica que o polímero pode apresentar é a presença de um pico exotérmico de cristalização a frio, que acontece durante o aquecimento, devido à baixa cinética de cristalização (GARLOTTA, 2001).

Tabela 1 - Temperaturas de transições relevantes para copolímeros de PLA.

Razão entre os copolímeros (L/D,L)	T_g (°C)	T_m (°C)
100/0	63	178
95/5	59	164
90/10	56	150
85/15	56	140

Fonte: Adaptado de Garlotta (2001).

A polimerização do PLA pode acontecer através de três vias. A primeira consiste na policondensação direta do ácido láctico, empregando-se catalizadores, altas temperaturas e solventes orgânicos. Esta via produz um polímero frágil e de baixa massa molar. Assim, para que suas propriedades sejam mais adequadas às necessidades de mercado, extensores de cadeia

são empregados. A segunda via consiste na polimerização por abertura de anel, que é iniciada também com uma auto-condensação com formação de um produto de baixa massa molar, mas em seguida ocorre a formação de dímeros cíclicos e posterior polimerização por abertura de anel e o produto final apresenta elevada massa molar. Por fim, a última se baseia na condensação por desidratação azeotrópica e produz polímeros com massa molar ainda mais elevadas (AIMAN et al., 2022; PEREIRA, 2020).

O método mais comum para produção industrial de PLA é por via de abertura de anel. No entanto, esta síntese é custosa por muitas vezes precisar de etapas de purificação. Já a condensação por desidratação direta produz um material de baixa massa molar e com propriedades mecânicas insuficientes para grande parte das aplicações. Não é viável produzir um PLA de elevada massa molar por esta via devido ao equilíbrio das reações do processo não favorecer esta obtenção. Para contornar este problema, algumas das soluções consistem na policondensação com solvente, policondensação por fusão seguida de policondensação no estado sólido. Uma terceira via está na extensão de cadeias através dos grupos terminais (AURAS *et al.*, 2011).

A existência de isômeros ópticos do ácido láctico traz diferentes subdivisões para a família do polímero PLA. Dentre os possíveis tipos de PLA, estão o PLLA, PDLA e PDLLA. A cristalização é fortemente influenciada pelos isômeros opticamente ativos, de forma que um PLLA com concentrações do isômero levogiro inferiores a 90% normalmente é amorfo. Já os PLAs com maiores concentrações dos isômeros puros apresentam maior cristalinidade, mas menor janela de processamento devido às elevadas T_g e T_m , sendo a última muito próxima da temperatura em que ocorre a degradação térmica. Assim, o PLLA e o PDLA são semicristalinos e suas T_g e T_m podem ser reduzidas com a diminuição da concentração de isômero puro (Tabela 1). Entretanto, esta adição do enantiômero de configuração oposta reduz a cristalinidade e taxas de cristalização (PEREIRA, 2020).

A temperatura de transição vítrea para o PLA normalmente se encontra entre 55 e 60 °C e a de fusão entre 155 e 180 °C. Acima de 200 °C pode ocorrer degradação em virtude da presença de água, despolimerização ou outros fatores (PEREIRA, 2020). A janela de processamento do homopolímero puro é estreita, sendo necessário abaixar a temperatura de fusão por meio da incorporação de pequenas quantidades do enantiômetro oposto para evitar degradação térmica e perda de massa molar. Entretanto, este feito acarreta na redução da cristalinidade e da taxa de cristalização (GARLOTTA, 2001).

A degradação do PLA no meio ambiente acontece por hidrólise da ligação do éster, em um tempo que normalmente varia entre 6 meses e dois anos, ocorrendo em duas etapas

(GARLOTTA, 2001; PEREIRA, 2020). A primeira etapa resulta na redução da massa molar devido a uma quebra aleatória dos grupos ésteres. Quando a redução ocorre até monômeros de ácido láctico e oligômeros, a segunda etapa da degradação ocorre, com a formação de CO₂ e água através da metabolização por microrganismos (PEREIRA, 2020).

A velocidade de degradação do PLA o torna muito atrativo para o mercado de embalagens, o qual apresenta um volume muito elevado e um tempo de uso útil efêmero, senão de uso único. Suas aplicações se destacam também no campo da biomedicina, visto que o polímero é biocompatível e sofre hidrólise no corpo, sendo muito útil em casos em que a biorreabsorção é desejada, ou seja, possibilita implantes temporários sem necessidade de posterior remoção cirúrgica. É bastante empregado também para liberação de fármacos e também na regeneração de ossos. Vale ressaltar a importância de uma escolha adequada do PLA, uma vez que o tempo de degradação varia com o tipo empregado. Neste contexto, o emprego combinado com o poli(D, L-ácido láctico) é muito interessante, visto que este se degrada rapidamente sem deixar fragmentos durante o processo (PEREIRA, 2020).

Para melhorar as propriedades do material, é muito comum realizar blendas com outros materiais, formar copolímeros ou adicionar partículas para atender as demandas do mercado (AIMAN *et al.*, 2022). Isso se deve ao fato do PLA apresentar propriedades vantajosas, como a boa biodegradabilidade, elevado módulo de elasticidade, boas propriedades ópticas e de barreira, mas, em contramão, ser hidrofóbico, ter elevada fragilidade e baixas temperaturas de degradação. Além disso, sua baixa taxa de cristalização é um desafio industrial. Com isso, muitas associações com outros materiais são feitas para aproveitar as propriedades do material e modificar aspectos que sejam interessantes, de acordo com as aplicações, sendo muito usual a formação de blendas poliméricas com a poli(ϵ -caprolactona) ou PCL (VAYSHBEYN *et al.*, 2023).

A reologia do PLA é influenciada pela conformação das cadeias do polímero. Aqueles que apresentam cadeia linear ou distribuição de massa molar estreitas tendem a apresentar um maior platô Newtoniano e cadeias ramificadas acentuam o seu comportamento pseudoplástico (SCOPONI; FRANCINI; ATHANASSIOU, 2021; TISSERAT *et al.*, 2013). Com relação à degradação das cadeias, foi constatado que com a redução da massa molar, há uma queda de viscosidade e extensão do platô Newtoniano (JASZKIEWICZ *et al.*, 2014). A baixa resistência do fundido do PLA está relacionada à linearidade da, a qual está relacionada ao emaranhamento das cadeias poliméricas e a sua resistência para organizá-las sob deformação (HERNÁNDEZ-ALAMILLA; VALADEZ-GONZALEZ, 2016).

Assim, é característica do PLA linear uma baixa força do fundido e uma viscosidade muito baixa no intervalo de processamento nas taxas mais comuns (JASZKIEWICZ *et al.*, 2014). Desta forma, tem-se interesse em adicionar aditivos que melhorem este comportamento, a exemplo de extensores de cadeia.

O processamento do polímero pode ser realizado de várias maneiras, tais como extrusão, moldagem por injeção, moldagem por sopro, impressão 3-D, dentre outros (AURAS *et al.*, 2011).

Entretanto, o PLA enfrenta um desafio com relação a sua degradação. Ele possui uma estreita janela de processamento e baixa estabilidade térmica. É possível ocorrer a degradação termicamente induzida de quatro formas, sendo que as duas principais são: hidrólise, desencadeada pela presença de pequenas quantidades de água, com consequente reação de auto catalização pelos monômeros residuais e transesterificação inter ou intra molecular (JASZKIEWICZ *et al.*, 2014).

2.1.1. Cristalização

A cristalização do PLA é um processo tipicamente lento e pode acontecer em quatro diferentes conformações (α , β , γ e ϵ) e uma forma de cristal desordenado δ (GARCIA, 2018; MA *et al.*, 2021). Além disso, a baixa cinética de cristalização do PLA e consequente nucleação heterogênea no aquecimento influencia a presença do fenômeno de cristalização a frio (STAFFA, 2021).

A forma mais comum de cristalização é a α , formada pela interação entre duas cadeias e ocorre em condições normais, a partir do estado fundido ou solução, e também durante a cristalização a frio, normalmente em temperaturas acima de 120 °C. Por outro lado, a fase cristalina δ é parecida, mas mais distorcida que α , e se forma a partir do resfriamento da temperatura de fusão ou durante a cristalização a frio em temperaturas baixas, menores que 100 °C. Já as fases ϵ , γ e β são encontradas em condições de processamento bastante específicas, como ocorre com o surgimento da fase β , quando há altas tensões de estiramento, sendo formada por três cadeias aleatoriamente orientadas, e da fase γ é quando ocorre cristalização epitaxial em substrato de hexametilbenzeno (GARCIA, 2018; MA *et al.*, 2021).

2.2. Extensores de Cadeia

Extensores de cadeia consistem em um grupo de aditivos desenvolvidos em busca de aumentar ou recuperar a massa molar de polímeros. Dentre seus objetivos do aditivo estão a melhoria de propriedades como resistência do fundido, alterações nas propriedades reológicas, estabilidade térmica e a possibilidade de uso como compatibilizante de blendas poliméricas (ARRUDA, 2015; STANDAU *et al.*, 2022). Existem diversos tipos de extensores de cadeia e a escolha do agente químico adequado depende de seus grupos funcionais e do polímero a ser empregado (ARRUDA, 2015). No caso do PLA, grupos epóxis podem reagir tanto com grupos hidroxila como com carboxila do poliéster, sendo assim o foco do presente estudo.

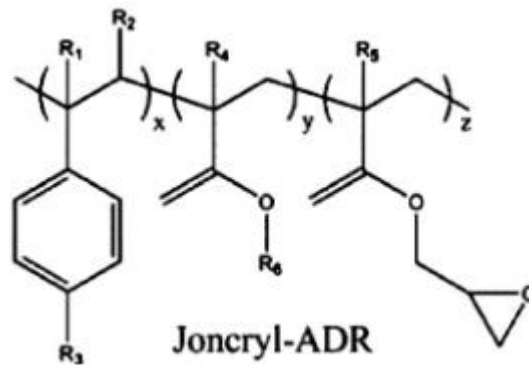
2.2.1. Joncryn[®] ADR

O Joncryn[®] ADR 4468 consiste em um copolímero comercial extensor de cadeia estireno-acrílico-epóxi, produzido pela empresa BASF SE. O tipo de Joncryn[®] mais encontrado na literatura é o Joncryn[®] ADR 4368. Entretanto, deve-se ressaltar que esta classe foi atualizada e se tornou o Joncryn[®] ADR 4468, a qual foi empregada neste trabalho. Ele pode ser usado em polímeros de policondensação, como PET e PLA e inclui aplicações em que há contato com comida, podendo também ser usado para modificar outros termoplásticos (STANDAU *et al.*, 2022).

Os principais benefícios do uso deste aditivo incluem as reações de policondensação com os polímeros, o aumento da massa molar e da resistência do material fundido, melhora na processabilidade e também acelera reações de policondensação (BASF CORPORATION, 2014). Outro uso muito frequente do extensor de cadeia é na compatibilização de misturas poliméricas, sendo exemplos deste emprego copolímeros PLA/PBAT (SILVA, 2019).

Diferentemente dos extensores de cadeia bifuncionais, os quais ao reagirem resultam em uma molécula linear, o Joncryn[®] ADR consiste em uma molécula multifuncional. Assim, ao reagir, esta estrutura gera um polímero mais ramificado, com enxertias. Sua estrutura química é mostrada na Figura 3, em que o valor de z , a unidade de repetição que contém o grupo epóxi, pode chegar até 20 (NAJAFI *et al.*, 2012; STANDAU *et al.*, 2022; ARRUDA, 2015). Estudos sobre a estrutura química desse tipo de extensor de cadeias são reportados na literatura por Silva (2019) e Standau *et al.* (2022). Os radicais R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , e R_5 podem ser hidrogênio, metila, um grupo alquila superior ou uma combinação destes e o R_6 consiste em um grupo alquila (SILVA, 2019; STANDAU *et al.*, 2022).

Figura 3 - Representação esquemática da estrutura química do Joncryl[®] ADR.



Fonte: Silva (2019).

Como o aditivo possui elevada reatividade devido aos seus numerosos grupos epóxis, ele é capaz de elevar a viscosidade e processabilidade para extrusão de filmes e moldagem por sopro de polímeros fundidos, através da reação dos grupos terminais de poliésteres com os grupos epóxi do aditivo (BASF CORPORATION, 2014).

A reação do extensor de cadeia é rápida e varia com a temperatura. Para uma temperatura de 200 °C, por exemplo, 120 segundos de tempo de residência são suficientes para 99% de reação do material (BASF CORPORATION, 2014).

2.3. Adição do Joncryl[®] ADR ao PLA

Originalmente, os extensores de cadeia Joncryl[®] ADR tinham como objetivo atender à demanda de materiais reciclados provenientes de resíduos pós consumo ou pós-industrial, com foco em PET, PBT, PA, PC, dentre outros. Apesar de não ser o foco da criação, o uso para PLA também se desenvolveu (STANDAOU *et al.*, 2022).

Embora o PLA seja um material biodegradável, a degradação só acontece dentro de condições industriais de compostagem, o que faz com que grande parte do material permaneça no meio ambiente. Dessa forma, torna-se interessante ter alternativas para reduzir o impacto do material, sendo uma delas a reciclagem. Uma pesquisa feita por COSATE DE ANDRADE *et al.* (2018) simulou a reciclagem do material processando-o em dois ciclos de extrusão. Os resultados mostraram que a adição de um extensor de cadeia durante a segunda extrusão reduziu o índice de fluidez, a massa molar se elevou e as estabilidades térmica e mecânica foram também beneficiadas comparando-se com a reciclagem do PLA sem o aditivo.

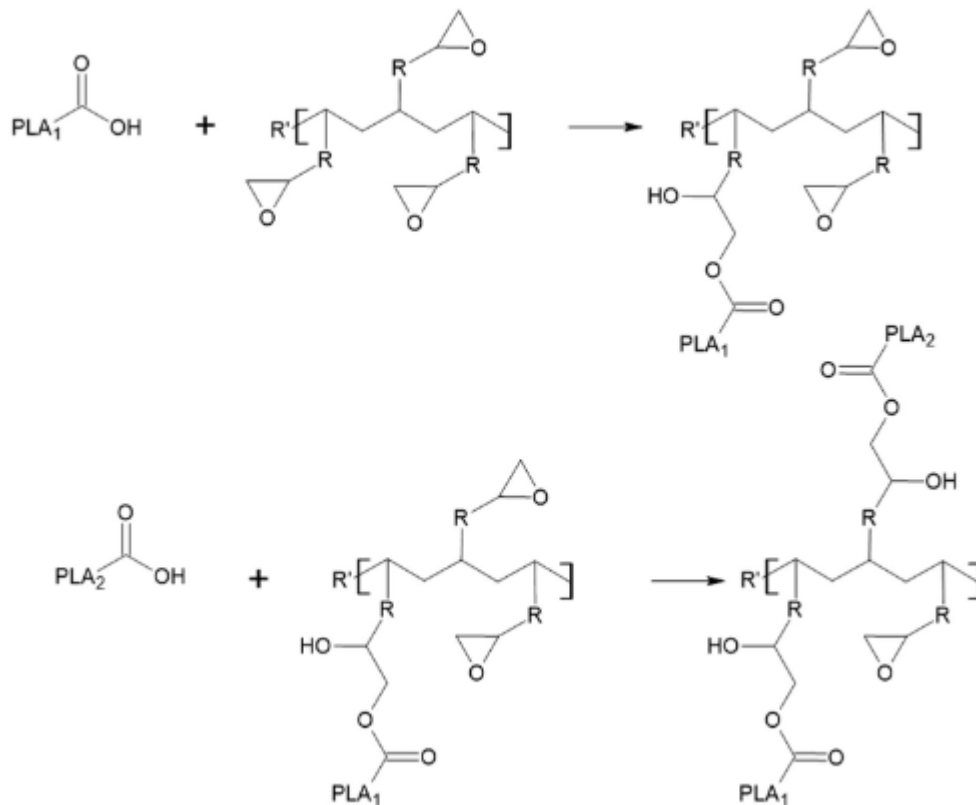
Extensores de cadeia são comumente empregados durante a primeira extrusão do PLA com o objetivo de obter um polímero com massa molar mais elevada. Por outro lado, apesar do

PLA ser um polímero biodegradável, há estudos que propõem a reciclagem do material para estudo. A aditivação com Joncryl[®] ADR em duas etapas seguidas de extrusão permitiu o aumento da massa molar, mas acarretou em um aumento da polidispersividade do polímero (STANDAU *et al.*, 2022).

Atualmente, o PLA tem sido bastante explorado combinado com o Joncryl[®] ADR em outros diversos contextos. Um estudo feito por NOFAR, SALEHIYAN e SINHA RAY (2019) com o Joncryl[®] ADR 4368 mostrou que comparando-se com o polímero virgem, o extensor de cadeias melhora as propriedades viscoelásticas, reológicas, a resistência do fundido, a estabilidade térmica, a lenta taxa de cristalização e aumenta a cristalinidade do material. Somado a estas propriedades o estudo de Nofar, Salehiyan e Sinha Ray (2019) revelou melhoras da pseudoplasticidade, módulo de armazenamento e resistência do fundido. A massa molar e a viscosidade sofreram aumento com esta adição (NOFAR; SALEHIYAN; SINHA RAY, 2019).

A reação do extensor de cadeia com o PLA está apresentada na Figura 4, em que é possível observar a extensão e formação de estruturas de PLA com enxertias, formando ramificações longas (NOFAR; SALEHIYAN; SINHA RAY, 2019; STANDAU *et al.*, 2022). Os grupos epóxi do Joncryl[®] ADR podem reagir tanto com a extremidade que contém grupos hidroxila quanto com grupos carboxílicos, sendo que a reação com grupos carboxílicos acontece de maneira mais veloz. Durante a abertura do anel epóxi, há o surgimento de uma nova hidroxila, mas esta dificilmente reage com os demais grupos epóxi presentes (AURAS *et al.*, 2011).

Figura 4 - Reação entre grupos terminais do Joncryl® e do PLA.



Fonte: Standau *et al.* (2022).

Extensores de cadeia podem ser adicionados ao PLA com o objetivo de controlar a degradação do material. A adição de 1% de Joncryl® ADR em nanocompósitos de PLA proposta por Najafi *et al.* (2012) foi capaz de recuperar e até mesmo aumentar a massa molar do polímero degradado. Neste estudo, comparando-se com outros extensores de cadeia, como PCDI e TNPP, o Joncryl® ADR foi o mais eficiente. Najafi *et al.* (2012) obtiveram em seus resultados que após o processamento houve redução da massa molar e a distribuição de massa molar ficou mais estreita por conta da ruptura das cadeias devido a mecanismos de degradação das cadeias longas por hidrólise e transesterificação. Com a incorporação de Joncryl® ADR, um aumento significativo da massa molar foi observado e também um aumento da distribuição da massa molar. A análise através de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) mostrou que as bandas das ligações C-O referentes aos grupos epóxis desapareceram após a extrusão da mistura PLA e Joncryl® ADR. Apesar do grupo epóxi ser capaz de reagir tanto com grupos hidroxilas quanto com grupos carboxílicos do PLA, os grupos carboxílicos possuem uma preferência para reagir com grupos eletrófilos, como é o caso dos grupos epóxis, presentes no extensor de cadeia. Se houver extensor de cadeia em excesso, é possível que haja

também reação com o a hidroxila do PLA ou até mesmo com o novo PLA que já teve sua cadeia estendida a partir do grupo da carboxila (NAJAFI *et al.*, 2012).

Em extensores de cadeia com mais de dois grupos funcionais, como é o caso do Joncryl[®] ADR, é esperada a formação de estruturas ramificadas, como enxertias (*grafting*), as quais acarretam no aumento da polidispersividade e da média da massa molar (NAJAFI *et al.*, 2012). A literatura aponta também que comparando-se com extensores de cadeia lineares, a adição do Joncryl[®] ADR produz um PLA com ramificações de cadeia longas, com aumento da viscosidade, módulo de armazenamento e elasticidade (NOFAR; SALEHIYAN; SINHA RAY, 2019).

A forma como ocorre a extensão de cadeia com o Joncryl[®] ADR é não linear, o que muda as características de fluxo do polímero fundido, resultando em viscosidades muito mais elevadas e melhora na resistência do fundido (JASZKIEWICZ *et al.*, 2014). Um extensor de cadeia que resulte em um produto da reação linear, teria uma maior massa molar, mas sem mudar o comportamento do fluxo. A estrutura ramificada, com enxertias, criada com o extensor de cadeia tem um efeito disruptivo, o que é bom para o fluxo.

Longas ramificações de cadeias afetam as propriedades reológicas do PLA tanto para baixas quanto para altas massas molares. Uma distribuição de massa molar mais estreita normalmente exibe um platô newtoniano maior e uma região que segue a lei das potências menor, enquanto maiores distribuições de massa molar e maiores ramificações causam uma região mais curta de platô Newtoniano. Najafi *et al.* (2012) notaram em seu estudo que extensores de cadeias com até dois grupos funcionais praticamente não sofreram alterações nestes comportamentos reológicos quando comparados ao PLA virgem, enquanto aquele que teve a adição de Joncryl[®] ADR teve comportamento distinto, indicando um aumento da distribuição de massa molar ou a presença de longas enxertias nas cadeias.

A adição do extensor de cadeia no PLA pode levar a um comportamento pseudoplástico mais acentuado, um aumento da viscosidade em cisalhamento zero, do módulo de armazenamento e da resistência do fundido por ter um tempo de relaxação mais longo (STANDAU *et al.*, 2022).

A modificação do PLA com o extensor de cadeia se mostra muito benéfica em termos de suas propriedades mecânicas, como tenacidade e ductilidade, mas trazem mudanças significativas para o material no estado viscoso, sendo necessário alterar parâmetros de temperatura e pressão em injetoras, por exemplo (STANDAU *et al.*, 2022).

A resistência do fundido é uma característica muito importante para aplicações como extrusão de filme tubular e moldagem por sopro (ARRUDA, 2015). A adição de 1,5% em massa

de Joncryl[®] ADR mostrou-se na literatura como capaz de melhorar essa propriedade (NAJAFI *et al.*, 2012). Tratando-se dos diversos tipos de processamento existentes, a resistência do fundido limita o uso do PLA em processos como extrusão de filmes por sopro (MALLET; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2014).

Mallet, Lamnawar e Maazouz (2014) estudaram a melhora da extrusão de filmes por sopro do PLA através de diversos métodos, incluindo a adição de formulações contendo grupos epóxi multifuncionais, agentes nucleantes e plastificantes. Uma cristalização mais rápida pode ser atingida com a adição dos extensores de cadeia na presença de quantidades adequadas de nucleantes e plastificantes. Ao final do trabalho, filmes soprados foram produzidos com boas qualidades mecânicas e termomecânicas.

O uso de PLA em aplicações de extrusão por sopro é limitado pelas propriedades reológicas do material, as quais podem ser melhoradas através do uso de extensores de cadeia, como o Joncryl, por melhorar a estabilidade do processamento, propriedades microestruturais relacionadas ao cisalhamento do fundido e a reologia extensional (NOFAR; SALEHIYAN; SINHA RAY, 2019).

Jaszkiwicz *et al.*, 2014 estudaram a adição de extensores de cadeia em PLA variando-se condições de processamento, investigando dois diferentes aditivos em que era esperada uma extensão de cadeia não linear. O primeiro extensor de cadeia, Joncryl[®] ADR 4368S, consistiu em um masterbatch que tinha como veículo o próprio PLA e o extensor de cadeia. O segundo extensor de cadeia foi o Joncryl[®] 3229, que tem estrutura similar ao Joncryl[®] 4368S, mas adiciona-se o grupo funcional anidrido maleico na estrutura principal. Neste estudo, quatro velocidades de rosca diferentes foram estudadas (50, 100, 200 e 400 rpm) no processo de extrusão com dupla rosca e as temperaturas foram de 190 °C e 210 °C. O estudo observou que o aditivo que possuía apenas o grupo epóxi aumentou a média de sua massa molar de 75000 g mol⁻¹ para 240500 g mol⁻¹, recuperando cadeias poliméricas degradadas. O estudo também indicou que a adição do extensor de cadeias mudou do comportamento do PLA, reduzindo o comportamento Newtoniano e acentuando o pseudoplástico. O aumento da viscosidade foi de 400 Pa.s para 1050 Pa.s em taxas de cisalhamento de 50 s⁻¹.

Com relação à influência da adição de Joncryl[®] nas propriedades térmicas do PLA, Kuchnier e Morales (2013) constataram que a T_g durante o primeiro aquecimento do PLA puro era de 58 °C, a qual foi mantida com a adição de 1% de Joncryl.

Baimark e Cheerarot (2015) estudaram também a adição de extensores de cadeias em PLA e, através de uma análise por DSC, observaram que a amostra de PLA virgem apresentou temperatura de transição vítrea de 62 °C, cristalização a frio a 112 °C e dois picos de fusão.

Neste caso, os picos foram a 149 e 156 °C. Neste mesmo estudo, com a adição do extensor de cadeia, a entalpia de fusão reduziu e a cristalização a frio aumentou. A T_g se manteve (BAIMARK; CHEERAROT, 2015). Houve um aumento significativo na cristalinidade quando 1% e 2% do extensor de cadeia foram adicionados. Vale ressaltar que duas temperaturas de extrusão foram adotadas, de 170 °C e 190 °C, com um tempo de residência de 4 minutos e velocidade de rosca de 100 rpm e que a reação entre as moléculas ocorreu de modo mais eficaz a 190 °C.

2.4. Plastificantes

Plastificantes são aditivos empregados com o intuito de melhorar a processabilidade, capacidade de alongamento e flexibilidade dos polímeros. A adição de plastificantes acarreta na redução da viscosidade do polímero, influencia fortemente na redução da T_g e reduz o módulo de elasticidade do material. Sua atuação ocorre por meio do aumento da mobilidade das macromoléculas em decorrência da redução das interações intermoleculares (RABELLO; DE PAOLI, 2013). A adição de plastificante aumenta o volume livre do polímero e a mobilidade das cadeias (LI; HUNEAULT, 2007). Assim, as propriedades do PLA podem ser modificadas com a adição de plastificantes, como redução da T_g , melhora na ductilidade e processabilidade.

A baixa taxa de cristalização do PLA afeta suas aplicações, por sua incapacidade de obter alta cristalinidade após processamento. Diversos estudos buscam a melhoria desta característica, sendo uma alternativa o uso de plastificantes para a melhoria da cinética de cristalização.

Espera-se que a T_g seja reduzida com a adição de plastificante. De acordo com a literatura, a adição de plastificantes no PLA tem se mostrado vantajosa por garantir maior mobilidade de cadeia, acelerar a taxa de cristalização do polímero e elevarem o teor de cristalinidade final. Entretanto, deve ter o cuidado para não ocorrer degradação (NOFAR; SALEHIYAN; SINHA RAY, 2019). A resistência ao impacto do material também é melhorada. Quanto às propriedades térmicas e reológicas, o material teve sua viscosidade reduzida e o módulo de armazenamento e perda sofreram reduções.

O estudo da adição de plastificantes de ésteres cítricos em PLA foi feito por Labrecque *et al.* (1997), que avaliou teores de 10, 20 e 30%. Foram observadas reduções de até 15 °C na T_m com a adição do aditivo, e a entalpia de fusão (ΔH_m) aumentou com o incremento no teor de plastificante. A ΔH_m para PLA 100% cristalino é de 93 J/g, e o PLA puro no estudo possuía

ΔH_m de 0.8 J/g. Com a adição de plastificante, ΔH_m aumentou para 19 J/g, ou seja, obteve-se 19% de cristalinidade, devido à queda da T_g para valores abaixo da temperatura ambiente, o que permite que a cristalização ocorra durante o armazenamento. Com a adição de plastificantes, melhora-se a mobilidade molecular, e com isso a cristalinidade. No estudo, em todos os casos a adição de plastificante aumentou o teor de cristalinidade. Todas estas concentrações foram suficientes para a redução da T_g . Maiores teores trouxeram os impactos mais significativos na cristalinidade e na T_g (LABRECQUE *et al.*, 1997). Apesar do ATBC não ter sido o mais eficiente dentre os plastificantes testados e para este aditivo em específico a formulação de 30% (% em massa) não ter sido estudada, 20% (em massa) do líquido foi suficiente para aumentar em 20% de cristalinidade e reduzir em cerca de 40 °C a T_g .

2.5. Reologia de polímeros

A reologia consiste na área de conhecimento que investiga o fluxo e a deformação da matéria frente à aplicação de tensões. O estudo nesta área busca construir e utilizar modelos que descrevam os comportamentos dos materiais sob a aplicação de forças observados experimentalmente (BRETAS; D'ÁVILA, 2005; MALKIN; ISAYEV, 2022a; SCHRAMM, 2006). Com o estudo de propriedades reológicas torna-se possível entender melhor a estrutura molecular do material, suas ligações intermoleculares e até mesmo estimar sua qualidade (MALKIN; ISAYEV, 2022a).

Neste contexto, equações do estado reológico são estabelecidas, como é o caso das leis de Newton-Stokes e de Hooke. A primeira apresenta o conceito de viscosidade (η), que consiste na constante de proporcionalidade entre a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e a tensão de cisalhamento (τ) em um líquido. Se um fluido durante o escoamento segue esta relação Equação 1 e a viscosidade se mantém constante, ele pode ser considerado um fluido Newtoniano. A característica observada é que variando-se a tensão ou deformação aplicada, a resistência ao escoamento deste fluido será constante (BRETAS; D'ÁVILA, 2005). Já a lei de Hooke se refere a sólidos, em que o coeficiente de proporcionalidade entre tensões axiais (σ) e deformação (ε) consiste no módulo de elasticidade (E), como sugere a Equação 2 (MALKIN; ISAYEV, 2022a).

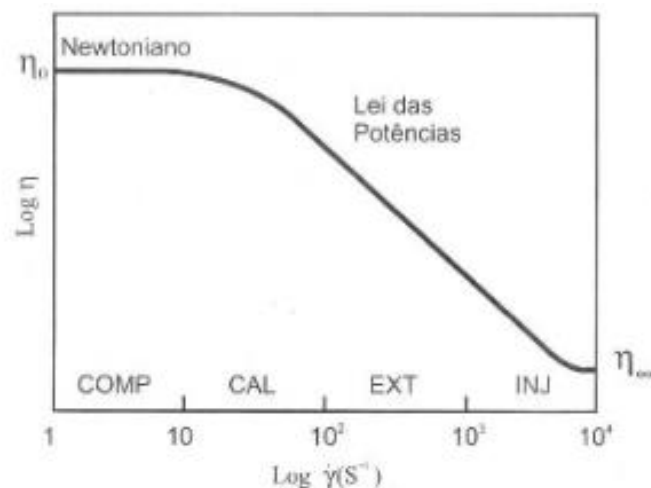
$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \quad (2)$$

Entretanto, a maior parte dos materiais apresenta propriedades que desviam dos comportamentos descritos pelos modelos de Newton-Stokes ou de Hooke. Nestes casos, a deformação pode ser acompanhada da sobreposição dos comportamentos elásticos e viscosos (MALKIN; ISAYEV, 2022a).

Os polímeros apresentam comportamento reológico viscoelásticos, mas é comum que apresentem comportamento semelhante ao Newtoniano em taxas de cisalhamento muito baixas ou muito altas, ou seja, quando $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ou $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ (BRETAS; D'ÁVILA, 2005). Nas faixas em que a taxa de cisalhamento é intermediária, ressalta-se a natureza não newtoniana dos polímeros fundidos. Por esse motivo, é muito importante estudar a reologia destes polímeros, destacando-se a aplicação para melhor compreensão e domínio durante o processamento, já que as taxas de cisalhamento são muito distintas, como mostra a Figura 5. Percebe-se como a injeção (INJ) opera tipicamente em taxas de cisalhamento mais elevadas e assim menores viscosidades, e seguindo uma sequência decrescente de taxa de cisalhamento está a extrusão (EXT), a calandragem (CAL) e a moldagem por compressão (COMP).

Figura 5 - Curva de viscosidade de um polímero fundido a uma dada temperatura ressaltando-se faixas típicas de taxa de cisalhamento.

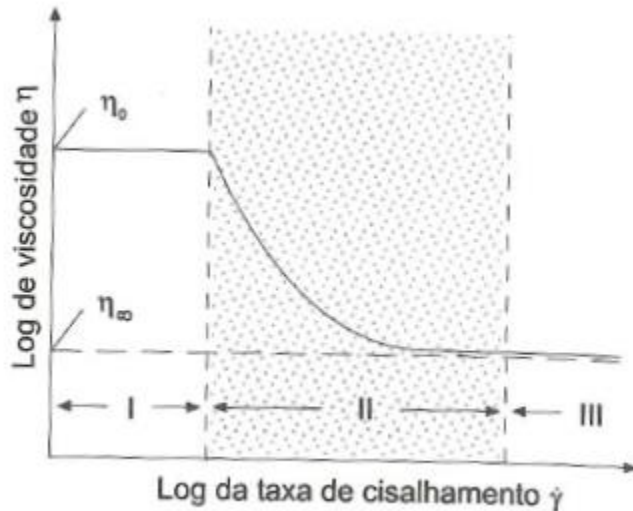


Fonte: Bretas e D'ávila (2005).

Diferentemente das regiões em que se predomina o comportamento Newtoniano, a região indicada por II na Figura 6 pode ter seu comportamento representado por diversos modelos, sendo adotado neste estudo o modelo da Lei das Potências, regido pela Equação 3. O

valor de “n” consiste no índice da Lei das Potências e reflete a pseudoplasticidade do polímero e “m” é denominado consistência (SCHRAMM, 2006).

Figura 6 – Curva de viscosidade de um fluido não Newtoniano.



Fonte: Schramm (2006)

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (3)$$

Assim, quando “n=1”, ou seja, não há inclinação da curva, trata-se do platô Newtoniano. Nas taxas entre tais platôs, em que “n<1”, o comportamento é dito pseudoplástico, enquanto n>1 representa um comportamento dilatante.

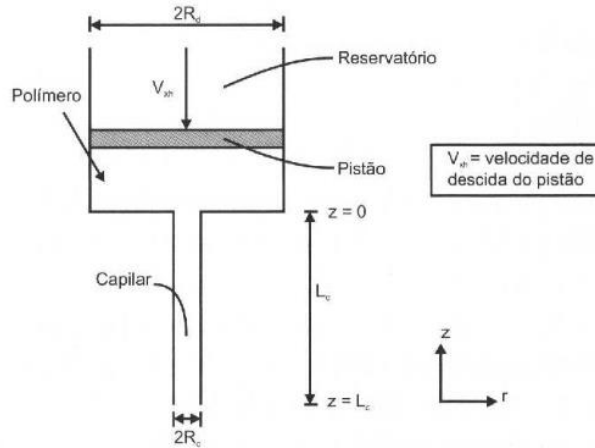
2.5.1. Reometria capilar

A reometria estuda a medição das propriedades reológicas de materiais através de métodos e equipamentos experimentais. São diferentes as técnicas possíveis para que tal estudo seja realizado. Porém, neste trabalho será dado enfoque à reometria capilar, que relaciona com facilidade os dados obtidos aos diversos tipos de processamentos por ser uma técnica que envolve taxas de cisalhamento mais elevadas (BRETAS; D’ÁVILA, 2005; RUEDA *et al.*, 2017).

A técnica consiste em adicionar o polímero a um barril, aquecê-lo e forçá-lo a passar, com auxílio de um pistão (Figura 7), através de uma matriz constituída de um tubo capilar, com o intuito de obter um fluxo de regime permanente de cisalhamento que passe por este componente estreito. Nos reômetros capilares, normalmente estuda-se taxas de cisalhamento

acima de 10 s^{-1} . Assim, busca-se medir a resistência que o fluido apresenta para fluir pelo capilar. (BRETAS; D'ÁVILA, 2005; MALKIN; ISAYEV, 2022b)

Figura 7 - Esquema representativo de um reômetro capilar.



Fonte: BRETAS e D'ÁVILA (2005).

Através da Equação 4 é possível estabelecer relações entre a pressão (P), a tensão de cisalhamento na parede (τ_w), o raio do capilar (R_c) e o comprimento do capilar (L_c). O gradiente de pressão é medido como a diferença entre o valor no barril e na saída do capilar (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

$$\tau_w = \frac{\Delta P R_c}{2L_c} \quad (4)$$

De início, supõe-se que o fluxo do material aquecido se comportará de acordo com a lei de Newton-Stokes, que o fluxo é laminar e que as velocidades não são elevadas (MALKIN; ISAYEV, 2022b).

A taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}_w$) na parede é dada pela Equação 5, sendo que “Q” consiste na vazão volumétrica.

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R_c^3} \quad (5)$$

A partir dos valores das pressões, vazão e dimensões do capilar, é possível calcular a viscosidade (η) de um fluido Newtoniano através da associação das Equações 4 e 5, obtendo-se a Equação 6.

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} = \Delta P \frac{\pi R_c}{8L_c Q} \quad (6)$$

No caso do fluido não ser Newtoniano e for assumido que ele segue a Lei das Potências, a taxa de cisalhamento passa a ser dada pela Equação 7 e a equação reológica pode ser expressa pela Equação 8 (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

$$\dot{\gamma}_{w, corrigida} = \frac{(3n + 1)}{4n} \frac{4Q}{\pi R_c^3} \quad (7)$$

$$\Delta P \frac{R_c}{2L_c} = m \left(\frac{(3n + 1)}{4n} \right)^n \left(\frac{4Q}{\pi R_c^3} \right)^n \quad (8)$$

No caso de não ser conhecida a relação entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento, é possível calcular a viscosidade por meio de valores tensão e taxa de cisalhamento obtidos na parede do reômetro. Com isso, a Equação de Rabinowitsch (Equação 8) e a Correção de Rabinowitsch (Equação 9) são empregadas para calcular a viscosidade a partir de um reômetro capilar em situações em que não se sabe a natureza do polímero, em que o termo $(3+b)/4$ representa o desvio do comportamento Newtoniano. Normalmente são usados gráficos tensão *versus* taxa de cisalhamento em escalas logarítmicas, considerando-se a linearidade da curva. No caso de uma curva linear, esta pode ter coeficiente angular 1, o que configura um fluido de comportamento Newtoniano, ou diferente de 1 em um fator “n”, que significa que o fluido segue a Lei das Potências e desta forma o coeficiente “b” da Equação 9 é igual a $1/n$, obtendo-se novamente a Equação 7. No caso de um comportamento não-linear da curva, trata-se de um fluido não-Newtoniano que não obedece a Lei das Potências, sendo o coeficiente “b” obtido através da Equação 10 (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

$$\dot{\gamma}_{w, corrigida} = \left(\frac{3 + b}{4} \right) \left(\frac{4Q}{\pi R_c^3} \right) \quad (9)$$

$$b = \frac{d \ln \left(\frac{4Q}{\pi R_c^3} \right)}{d \ln \frac{\Delta P R_c}{2L_c}} \quad (10)$$

Dentro da reometria capilar há também outras correções possíveis de serem feitas, como a correção do atrito do barril e a correção de Bagley. A primeira é muito empregada em polímeros com viscosidade muito baixas, em que o atrito entre o barril e o pistão pode superar a força do polímero no pistão. O cálculo é feito realizando-se inicialmente um ensaio com o barril vazio e então subtrai-se do valor atingido durante o ensaio com o polímero. Já a correção de Bagley está associada com situações em que o capilar empregado possui razão $L_c/R_c < 10$. Nestes casos, na entrada do capilar o fluxo pode não estar plenamente desenvolvido, apresentar vórtices, dentre outros fatores que acarretam na queda de pressão na entrada e isso pode influenciar nos valores obtidos de tensão de cisalhamento. Assim, esta correção busca um valor de capilar que seria necessário para obter um fluxo plenamente desenvolvido com uma queda de pressão semelhante à obtida com os efeitos na entrada do capilar (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

2.6. Análises térmicas

Análises térmicas são empregadas para analisar uma propriedade física de uma substância e são medidas direta ou indiretamente em função da temperatura em um experimento em que a temperatura é programada e controlada (MATOS; LUCI, 2003).

Ressalta-se que em muitos casos uma única análise térmica pode não ser suficiente, sendo comum associar duas técnicas para obter informações suficientes sobre o sistema (MATOS; LUCI, 2003).

2.6.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica para identificação de eventos térmicos que se divide em dois grupos: DSC de fluxo de calor e DSC de compensação de potência.

O DSC de fluxo de calor mede a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência, que estão em compartimentos idênticos separados e posicionadas sobre um disco termoelétrico, diante de um programa de temperatura estabelecido e gerado por uma única fonte de calor. Através de termopares, mede-se o fluxo de calor diferencial entre as amostras a cada momento (MATOS; LUCI, 2003).

Já o DSC de compensação de potência, o qual foi empregado e terá mais foco neste trabalho, possui partimentos diferentes para a amostra e a referência e mede através dos

termopares a diferença de temperatura envolvida e então modifica a potência de entrada de um dos fornos para que a temperatura se iguale. Assim, registra-se a diferença entre o calor fornecido à amostra e à referência em função do tempo ou temperatura (MATOS; LUCI, 2003).

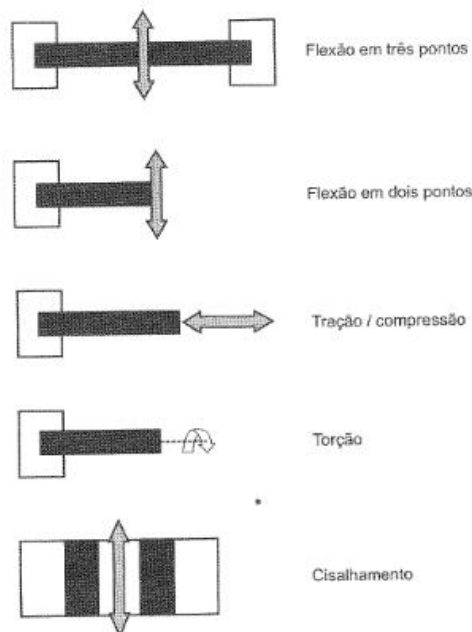
2.6.2. Análise dinâmico mecânica (DMA)

A análise dinâmico mecânica impõe uma pequena força ou deformação oscilatória sobre uma amostra e analisa a resposta elástica e viscosa em função da temperatura ou tempo, obtendo-se dados de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e fator de perda ($\tan \delta$), o que auxilia a relacionar propriedades macroscópicas dos polímeros com mudanças de conformação e deformação microscópicas (CANEVAROLO JR, 2003; DE NARDO; FARÈ, 2017; SINGH; SINGH, 2022).

Com o DMA, informações importantes como T_g podem ser detectadas e até mesmo transições secundárias ou terciárias, bem como informações do comportamento viscoelástico, diante de uma ampla variação de temperatura e frequência.

Existem diversos modos de solicitação em um equipamento de DMA, os quais estão ilustrados na Figura 8.

Figura 8 - Modos de solicitação na análise dinâmico-mecânica.



Fonte: Canevarolo Jr.(2003).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os materiais, aditivos e equipamentos empregados ao longo da pesquisa, bem como os procedimentos realizados e os métodos para análise dos resultados. Foram estudadas e comparadas seis diferentes composições de PLA variando-se as quantidades de extensor de cadeia e plastificante. O método de investigação teve como etapas a extrusão do polímero, seguido de moagem, secagem em estufa e então os ensaios de reometria capilar, DSC e DMA.

3.1. Materiais

O PLA Ingeo™ 3251D consiste em um polímero fabricado pela NatureWorks®, que faz parte da empresa Cargil, e possui sua sede nos Estados Unidos. É um polímero biodegradável, projetado para processos de injeção, de modo que possui um índice de fluidez elevado comparando-se a outras resinas disponíveis e o teor de isômero D é baixo, que varia entre 1,2 e 1,6% (DIAS, 2017; NATURE WORKS, 2023; RANDALL, 2012). Outras características incluem taxas de nucleação e cristalização baixas. O material pode sofrer hidrólise se aquecido na presença de água, o que acarreta na redução da massa molar e perda nas propriedades mecânicas. A Tabela 2 exhibe as principais propriedades do polímero.

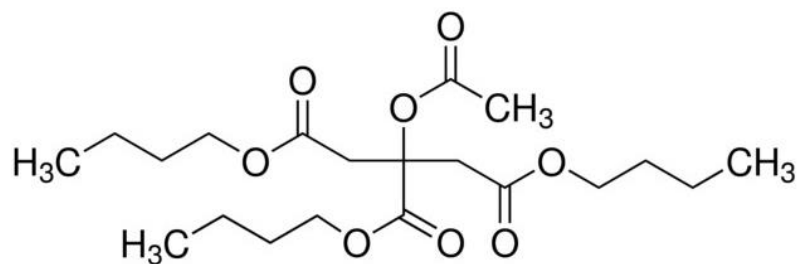
Tabela 2 - Propriedades típicas do PLA Ingeo 3251D.

Propriedades	Valores típicos
T _g (°C)	55-60
T _m (°C)	155-170
MFR, g/10 min (190 °C, 2,16kg)	35
Tensão de escoamento (MPa)	9000
Alongamento (%)	3,5

Fonte: Nature Works (2023)

Quanto ao plastificante, foi utilizado neste trabalho o acetil tributil citrato (ATBC) da empresa Sigma-Aldrich (Merck KGaA). Sua estrutura pode ser visualizada na Figura 9, sendo sua fórmula C₂₀H₃₄O₈ e sua massa molar de 402,48g/mol. Destaca-se que o material é utilizado no estado líquido, tendo seu ponto de fusão a -80 °C e de ebulição 331 °C (SIGMA-ALDRICH®, 2023).

Figura 9 - Estrutura molecular do plastificante empregado.



Fonte: BASF (2016).

Na Seção 2.2.1 o extensor de cadeia Joncryl[®] ADR foi apresentado em avanço para possibilitar a discussão sobre sua interação com o PLA e os principais dados da literatura sobre este uso. Assim, aqui serão destacadas outras propriedades.

O Joncryl[®] ADR 4468 é utilizado no estado sólido, em formato de grânulos e suas principais propriedades se encontram na Tabela 3. A partir deste momento, este extensor de cadeia será referenciado no texto apenas como Joncryl[®].

Para as etapas experimentais, vale notar que exceto em casos em que sensibilidade à água é extrema, não é necessário secar o material antes da extrusão.

Tabela 3 - Características do Joncryl[®] ADR 4468.

Propriedade	Valores esperados
Mw (g/mol)	7250
T _g (°C)	59
Equivalente de epóxi por massa (g/mol)	310

Fonte: BASF Corporation (2014).

A dosagem inicial recomendada para teste deste extensor de cadeia é por volta de 0,2% (% em massa), sendo que este valor pode então ser modificado de acordo com os objetivos e aplicações envolvidos (BASF CORPORATION, 2014). Normalmente são empregados valores entre 0,1 e 1,5% (% em massa), sendo que teores abaixo de 1% (% em massa) já são suficientes para alterar significativamente propriedades reológicas.

A partir de 2% (% em massa) do extensor de cadeia no PLA, há estudos que registraram redução na viscosidade no cisalhamento zero com relação ao teor de 1% (% em massa). A explicação para esta questão está na possibilidade de ter ocorrido uma posterior redução de massa molar devido a um deslocamento de equilíbrio da reação entre os grupos

hidroxila e o extensor de cadeia. Com isso, as ligações éster se decompõem e novas hidroxilas são formadas, reduzindo a cadeia principal (STANDAU *et al.*, 2022). Além disso, concentrações acima de 1% (% em massa) de aditivos podem afetar certificações sobre a compostabilidade do PLA (NAJAFI *et al.*, 2012).

Os materiais estudados consistiram em seis diferentes formulações do polímero PLA Ingeo 3251D contendo diferentes proporções do extensor de cadeias Joncryl[®] ADR 4468 e do plastificante ATBC. A Tabela 4 exibe a relação entre sua composição.

Tabela 4 – Concentrações empregadas em cada formulação estudada.

Nome da formulação	Massa de plastificante (% em massa)	Massa de extensor de cadeia (% em massa)
Amostra 1	0	0
Amostra 2	0	0,3
Amostra 3	0	1
Amostra 4	30	1
Amostra 5	20	0
Amostra 6	30	0

Fonte: Autoria própria.

3.2. Métodos

Inicialmente, com o objetivo de preparar os materiais para o processo de extrusão, o polímero foi separado e colocado em estufa a 80 °C durante 8 horas para secagem e então foi armazenado em um dessecador com sílica. A estufa empregada é um modelo de Estufa de Secagem e Esterilização AL 100/100, da marca AmericanLab e está exposta na Figura 10. Utilizando uma balança de precisão Gehaka BK 4000, o PLA, o extensor de cadeia Joncryl[®] e o plastificante foram devidamente reservados nas quantidades adequadas, sendo que a massa total de cada mistura foi de 150 g.

Figura 10 - Estufa empregada durante a pesquisa para remoção de umidade.



Fonte: Autoria própria.

Os dados adquiridos através dos experimentos que serão apresentados a seguir tiveram suas curvas construídas a partir do *software* Origin 2023 (versão estudante).

3.2.1. Extrusão

A mistura dos materiais foi realizada em uma extrusora dupla rosca intercalada corrotacional, da marca AX Plásticos, a qual está mostrada na Figura 11. As condições de processamento podem ser encontradas na Tabela 5.

Como o plastificante empregado durante o processamento é líquido, para promover uma maior homogeneidade, este foi gotejado manualmente diretamente no funil, evitando-se acúmulo do líquido ao colocar o polímero no alimentador.

No que concerne ao extensor de cadeia, este possui dimensões similares às dos grânulos de PLA e, portanto, estes foram misturados manualmente após a separação e pesagem dos materiais.

Figura 11 - Extrusora empregada na pesquisa.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 - Condições de processamento empregadas durante a extrusão.

Parâmetro	Valores
Perfil de temperatura	175/180/180/175/175/170
Velocidade de rotação da rosca (rpm)	100
Velocidade de rotação do dosador (rpm)	20
Vazão de trabalho (kg/h)	1,79

Fonte: Autoria própria.

As condições de processamento foram escolhidas visando a simulação de um processamento comum, com condições usuais empregadas. Ao sair da extrusora, o material era imerso em água para resfriamento.

Ressalta-se que a vazão de trabalho da extrusora foi medida na região do dosador com o auxílio de um cronometro e uma balança.

A rosca utilizada no estudo é exposta na Figura 12, sendo possível notar a presença de dois blocos de malaxagem, um com seus elementos a 90°, altamente dispersivo, e o outro a 60°.

Figura 12 - Perfil da rosca utilizada.



Fonte: Autoria própria.

O procedimento foi repetido para cada uma das seis composições e assim foram obtidos os filamentos. Com isso, seguiu-se para a etapa de moagem, em que um moinho Wittmann foi usado para fragmentar o material em pequenos pedaços, como mostra a Figura 13. Então, levou-se novamente o material para a estufa, nas mesmas condições anteriores, para preparo para as etapas seguintes.

Figura 13 - Materiais em estufa após moagem.



Fonte: Autoria própria.

3.2.2. Reometria Capilar

Para o estudo das propriedades reológicas, empregou-se um reômetro capilar CEAST SR20, exibido na Figura 14. Nesta etapa, o PLA moído foi adicionado no capilar com o auxílio de um pistão. O experimento foi conduzido a uma temperatura constante de 180 °C com uma matriz (D_c) de 1 mm de diâmetro, L_c/D_c igual a 30 e diâmetro do barril (D_d) de 15 mm.

Figura 14 - Reômetro capilar empregado na pesquisa.



Fonte: Autoria própria.

O perfil de velocidades e taxas de cisalhamento impostas é encontrado na Tabela 6. Vale ressaltar que o teste com a amostra 6 contemplou apenas as etapas de 1 a 9, uma vez que não sobrou material suficiente no recipiente para a conclusão do último passo.

Tabela 6 - Condições impostas durante a reometria capilar

Etapa	Velocidades (mm/s)	Taxa de cisalhamento (1/s)
1	0,00556	10
2	0,05556	100
3	0,11111	200
4	0,27778	500
5	0,38889	700
6	0,55556	1000
7	1,11111	2000
8	2,77778	5000
9	3,88889	7000
10	5,55556	10000

Fonte: Autoria própria.

Para o tratamento dos dados obtidos, seguiu-se o procedimento indicado por Bretas e D'ávila (2005), que consiste em 5 passos.

O primeiro seria para considerar as forças de atrito do barril e do pistão, porém não se aplica para o caso, pois não se trata de uma situação com um polímero com viscosidade extremamente baixa.

O passo seguinte consistiu em calcular as tensões e taxas de cisalhamento. A tensão de cisalhamento, dada pela Equação 11, é proveniente da Equação 4 e foi adaptada para os

parâmetros da reometria capilar, sendo que “F” consiste na força do material no pistão, D_d o diâmetro do reservatório e D_c o diâmetro do capilar. Já a taxa de cisalhamento no equipamento é calculada adequando-se a Equação 5 para as informações obtidas com o ensaio, obtendo-se a Equação 12, em que o termo “ $\frac{2}{15}$ ” é empregado para converter os dados de diâmetros e velocidades medidos em cm e cm/min para mm e mm/s. A vazão volumétrica é dada pela área de uma seção transversal do reservatório multiplicada pela velocidade de descida do pistão (V_{xh}).

$$\tau_w = \frac{F D_c}{D_d^2 \pi L_c} [Pa] \quad (11)$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{2}{15} V_{xh} \frac{D_d^2}{D_c^3} [s^{-1}] \quad (12)$$

A terceira etapa consiste em calcular a viscosidade através da Equação 1. Com isso, tornou-se possível obter os gráficos das curvas de fluxo e viscosidade. Para cada curva de $\log \tau_w$ versus $\log \dot{\gamma}_w$, verifica-se se os dados formam uma reta e se sim, qual a sua inclinação. No caso de uma reta com inclinação igual a 1, o fluido é Newtoniano. Caso seja uma reta com inclinação diferente deste valor, será necessário corrigir com a Equação 7. Se a curva apresentar um comportamento não-linear, a Equação 9 é empregada para a correção de cada taxa, com valores do coeficiente “b” obtidos pela Equação 10.

Por fim, calcula-se a nova viscosidade corrigida e com ela, atualiza-se os gráficos. Ressalta-se que não foi necessário realizar as correções de Bagley e do atrito do barril, como discorrido na revisão bibliográfica.

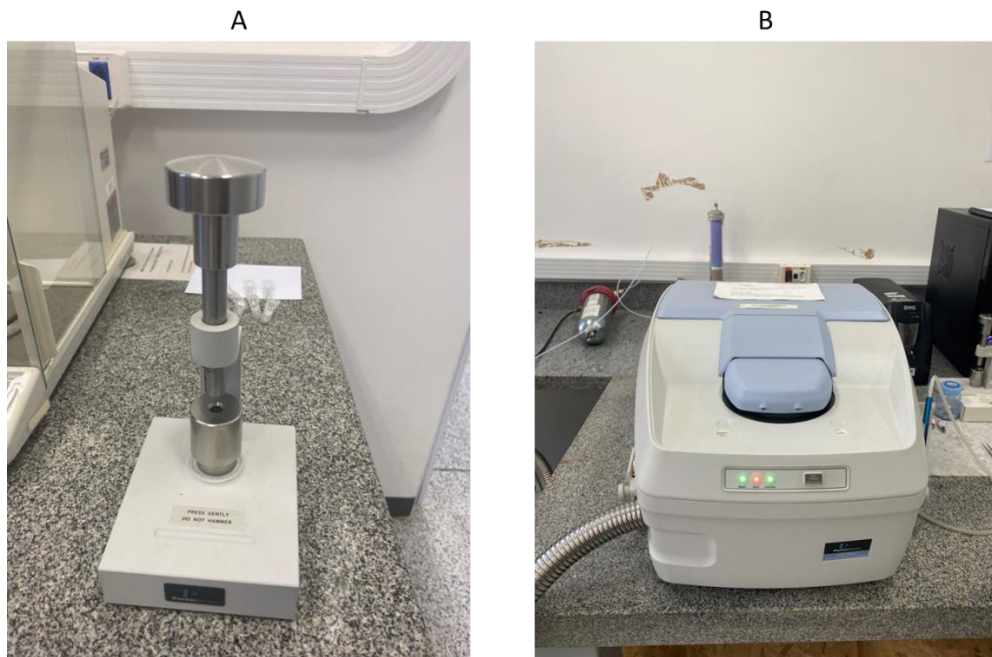
3.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para a caracterização térmica das amostras em estudo, primeiramente foi empregado um DSC de compensação de potência, modelo DSC8000 da Perkin Elmer. Para o preparo das amostras, estas foram pesadas e cerca de 8,5 mg foram separados. O material foi colocado dentro de portas amostras de alumínio, o qual foi inserido no equipamento, conforme mostrado na Figura 15 A para selagem. Em seguida, adicionou-se este recipiente juntamente a um porta amostras vazio no DSC (Figura 15 B). Então, iniciou-se a análise, com o auxílio do *software*

Pyris. O procedimento consistiu em repetir o seguinte ciclo para cada uma das 6 amostras em atmosfera de nitrogênio:

- As amostras foram inicialmente aquecidas de -70 °C até 180 °C a uma taxa de 10 °C/min .
- Ao chegar a 180 °C as formulações foram mantidas nessa temperatura por 1 minuto.
- Em seguida foi realizado o resfriamento das amostras até a temperatura de -70 °C , a uma taxa de 10 °C/min .
- Nesta temperatura, mais 1 minuto foi aguardado.
- Então, ocorreu o segundo aquecimento, em que a temperatura foi elevada até 180 °C novamente a uma taxa de 10 °C/min .

Figura 15 - Equipamentos empregados para análise de DSC.

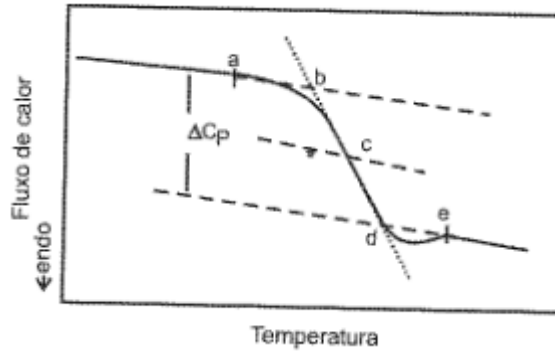


Fonte: Autoria própria.

Com os resultados obtidos, pode-se comparar as seis amostras estudadas. Uma primeira análise que pode ser feita consiste na T_g , a qual pode ser notada pela variação da linha base da curva DSC. Normalmente ela é determinada durante o segundo aquecimento para garantia de que haja liberação de possíveis orientações criadas durante o processamento e histórico térmico. É possível observar através da Figura 16 uma faixa de temperaturas (b e d)

em que ocorre esta transição de segunda ordem, sendo o ponto “c” referido como a temperatura de transição vítrea (MATOS; LUCI, 2003).

Figura 16 - Exemplo de transição vítrea aferida por DSC.



Fonte: Matos e Luci (2003).

É importante também a identificação da faixa de temperatura de fusão nas curvas DSC, uma transição de primeira ordem em que a cristalinidade desaparece por completo. O ponto de fusão pode ser identificado pela temperatura na curva DSC em que ocorre o máximo deste pico endotérmico (MATOS; LUCI, 2003). É possível também determinar ΔH_m , que consiste na área sob o gráfico de temperatura por fluxo de calor normalizado na região do pico endotérmico de fusão cristalina.

Outro importante fenômeno consiste na cristalização, que é acompanhada por liberação de calor latente e pode ser identificada por um pico exotérmico na curva. A cristalização ocorre durante o resfriamento, porém, se este acontece muito rapidamente e não houver tempo para o crescimento de cristais, durante um aquecimento posterior ocorre um rápido crescimento destes cristais, o que é chamado de cristalização a frio (MATOS; LUCI, 2003). As entalpias respectivas podem ser calculadas através da integração destas áreas, de modo similar à de fusão, apresentada anteriormente.

Para a análise dos resultados das curvas de DSC, é interessante também a realização do cálculo do grau de cristalinidade das amostras (X_c), o qual pode ser calculado através da Equação 13, em que ΔH_m é a entalpia de fusão, ΔH_{cc} é a entalpia de cristalização a frio, e ΔH_m^0 a entalpia de fusão do PLA hipoteticamente 100% cristalino (93,6J/g) e w é a fração mássica de PLA na mistura (SILVA, 2019).

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \times w} \quad (13)$$

3.2.4. Análise dinâmico mecânica (DMA)

Para a realização deste ensaio, foi necessário empregar uma prensa hidráulica, exposta na Figura 17, com aquecimento para a produção dos corpos de prova. As superfícies foram aquecidas até 180 °C e então colocou-se o material triturado em um molde retangular com cerca de 1,6 mm de espessura, cerca de 1,5 cm de comprimento e 1 cm de largura. Após a prensagem a quente, com uma pressão de 5 toneladas, empregou-se uma lixa para tornar as laterais uniformes e retas. As melhores amostras, sem bolhas, trincas ou rechupes, foram escolhidas para darem sequência e integrarem o experimento.

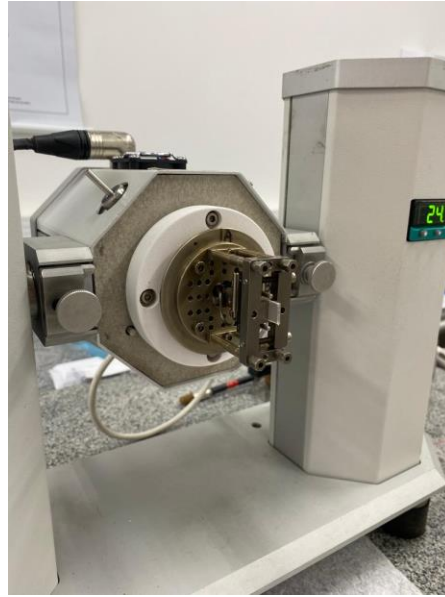
Figura 17 – Prensa com aquecimento.



Fonte: Autoria própria.

As análises foram feitas no equipamento modelo DMA 8000, da Perkin Elmer, mostrado na Figura 18. O modo de solicitação estudado foi o de tração e a temperatura percorrida durante o experimento variou entre -100 e 100 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, frequência de oscilação de 1 Hz e deformação de 10 µm.

Figura 18 – Aparelho para análise térmica dinâmico-mecânica.



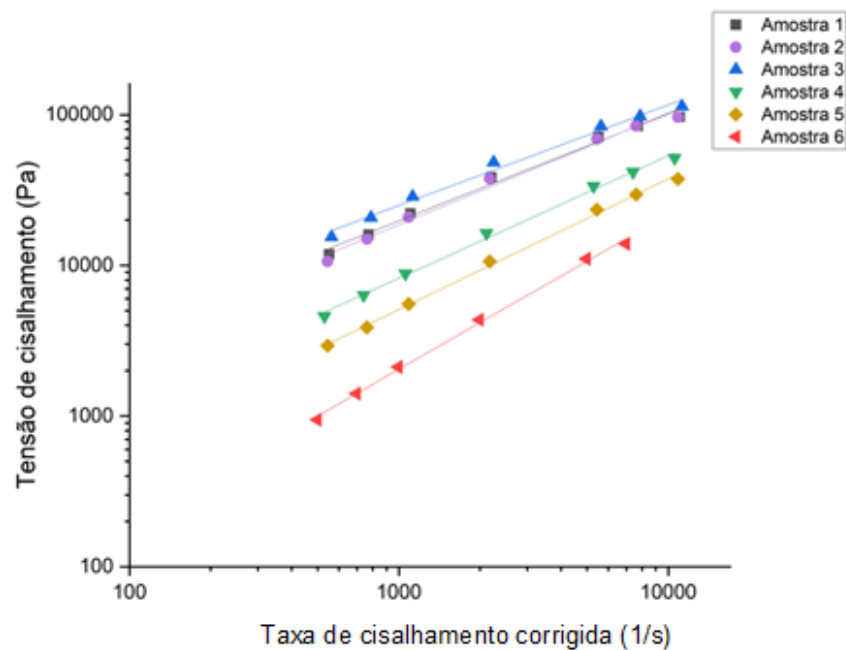
Fonte: A autoria própria.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Reometria Capilar

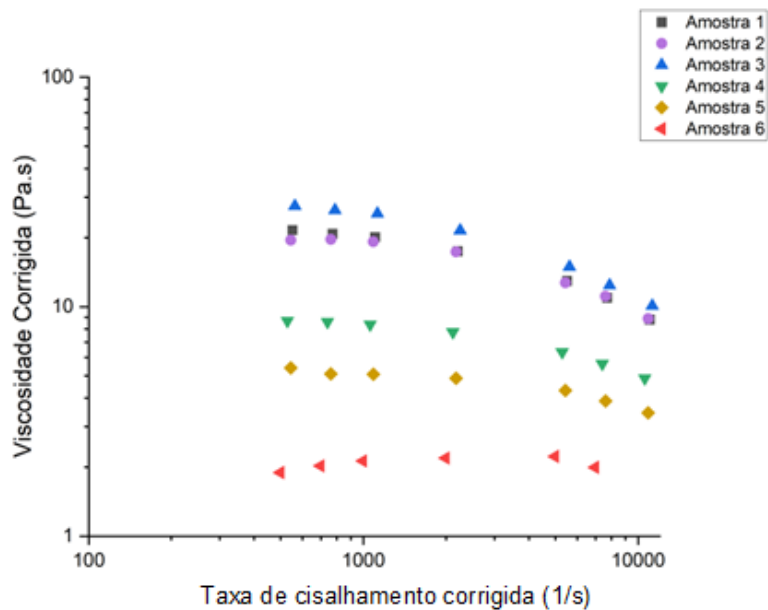
A partir dos dados obtidos via reometria capilar, foram realizadas as correções necessárias, discutidas na Seção 3.2.2, e assim construíram-se as curvas de fluxo apresentadas na Figura 19 e a curva de viscosidade apresentada na Figura 20. Vale ressaltar que os dados obtidos para a reometria capilar melhor retratam a realidade para altas taxas de cisalhamento. Deste modo, para baixas taxas podem ocorrer desvios que resultam em pontos destoantes da curva, os quais foram eliminados por rigor de análise.

Figura 19 - Curva de fluxo obtida após tratamento dos dados com linhas de tendências.



Fonte: Autoria própria.

Figura 20 – Curva de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento das amostras da pesquisa.



Fonte: Autoria própria.

Com relação às amostras com aditivação apenas pelo extensor de cadeia, representadas pelas amostras 2 e 3 para 0,3% (% em massa) e 1% (% em massa) de Joncryl, respectivamente, esperava-se que um grande aumento na viscosidade fosse observado. Entretanto, pouco aumento foi constatado para a maior concentração do extensor de cadeia na medida em que virtualmente nenhuma melhora foi observada para a menor concentração, conforme observado na Figura 20. No caso da amostra com 1% (% em massa) de Joncryl, o aumento da viscosidade para todas as taxas de cisalhamento quando comparadas com o polímero virgem indica a reação dos grupos funcionais epóxi com o polímero, que teve sua cadeia estendida e possivelmente enxertada, o que dificulta o fluxo e acarreta no aumento da viscosidade (MALLET; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2014). Para a Amostra 2, a ineficiência da aditivação pode estar relacionada ao baixo teor de extensor de cadeia empregado, uma vez que a Amostra 3 atingiu resultados mais satisfatórios. No entanto, como discutido anteriormente, ambas as concentrações empregadas nesta pesquisa são reportadas na literatura com bons resultados. Assim, outras hipóteses são levantadas, como a ocorrência de um processamento inadequado para a reação do extensor com o PLA. Esperava-se um maior efeito proporcionado pela adição do extensor de cadeia, visto que este apresenta um custo elevado e há registros de aumentos mais consideráveis na viscosidade (AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2014; JASZKIEWICZ *et al.*, 2014).

Um aumento da distribuição de massa molar está relacionado com uma redução da taxa de cisalhamento em que ocorre a transição entre o platô newtoniano e a região da lei das potências. Para estes casos, a viscosidade decresce mais rapidamente do que quando a distribuição de peso molecular é mais estreita, o que significa um aumento da pseudoplasticidade do material (BRETAS; D'ÁVILA, 2005). Isso pode ser observado na Figura 20, indicando um provável aumento de polidispersividade devido à adição do extensor de cadeia e consequente enxertia (*grafting*).

As amostras com somente plastificante tiveram uma grande queda da viscosidade, como esperado. Vale ressaltar que a amostra 6, com 30% de plastificante, apresentou valores extremamente baixos de viscosidade e a precisão destes valores foi baixa, por estarem próximos ao limite inferior de medição do equipamento. Além disso, o comportamento atípico da curva possivelmente se deu pela dificuldade da captação experimental dos dados, uma vez que a viscosidade significativamente baixa dificultou a realização da reometria capilar. Ainda assim, os dados são suficientes para indicar a grande redução da viscosidade ocasionada pela adição de plastificantes.

No que se refere à amostra 4, em que houve adição tanto de extensor de cadeia quanto de plastificante, valores intermediários de viscosidade foram observados.

Os resultados obtidos estão em consonância com a literatura, em que se observa o surgimento de enxertias na cadeia polimérica pela adição do extensor de cadeia, levando a um aumento de viscosidade. Outras propriedades estudadas na literatura mas que não foram avaliadas neste trabalho, como a resistência do fundido, sofreram melhora com a enxertia ocasionada pelo extensor de cadeia. O impacto nas propriedades mecânicas, como resistência ao impacto e à fadiga também foi positivo (JASZKIEWICZ *et al.*, 2014).

Foi constatado também na literatura que a extensão de cadeia pela adição de Joncryl[®] é mais efetiva em temperaturas acima de 200° C. Em temperaturas mais baixas, as reações demoram mais tempo para acontecer, o que explicaria o baixo aumento de viscosidade observados na Figura 20 (JASZKIEWICZ *et al.*, 2014). Desta forma, é possível que o tempo de residência na extrusora tenha sido insuficiente para a ocorrência da reação entre o PLA e o Joncryl ou que temperaturas mais elevadas fossem necessárias para garantir a reação diante da velocidade de rosca empregada.

Com relação às curvas de tensão de cisalhamento apresentadas na Figura 19, é possível observar para todas as seis amostras um comportamento não Newtoniano típico de polímeros viscoelásticos pseudoplásticos.

Na curva de fluxo, ao traçar as linhas de tendência dos gráficos, é possível obter valores de n e m , que consistem no índice da Lei das Potências e na consistência, respectivamente. Para a determinação destes valores, “ n ” representa o coeficiente angular e “ m ” o linear das curvas da Figura 19. Estas informações estão expostas na Tabela 7, em nota-se que o coeficiente angular da reta (n) da Amostra 3, com 1% (em massa) de Joncryl[®] tem o menor valor. Isso indica uma maior pseudoplasticidade e desvio do comportamento Newtoniano, sendo que estes dados que corroboram com a literatura (MALLET; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2014). Observa-se maiores coeficientes angulares para as amostras apenas com plastificante, desviando menos do comportamento Newtoniano.

Tabela 7 – Valores obtidos através da regressão linear do gráfico da Figura 19.

Amostra	m	n
1	$0,71 \pm 0,03$	$2,17 \pm 0,10$
2	$0,74 \pm 0,03$	$2,05 \pm 0,12$
3	$0,67 \pm 0,03$	$2,40 \pm 0,11$
4	$0,81 \pm 0,02$	$1,48 \pm 0,07$
5	$0,87 \pm 0,01$	$1,11 \pm 0,06$
6	$1,021 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,08$

Fonte: Autoria própria

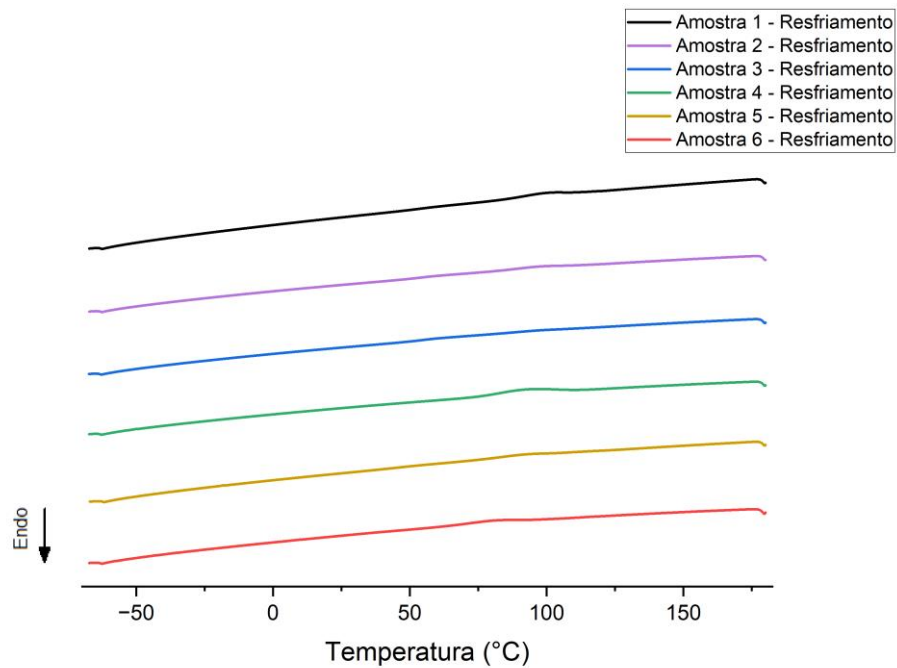
Apesar de terem sido observados resultados que indiquem uma possível reação entre o extensor de cadeia Joncryl[®] e o PLA, o resultado se demonstrou abaixo do esperado, ainda mais se tratando de um aditivo de custo elevado. Apenas o Joncryl[®] em concentração de 1% (% em massa) foi capaz de proporcionar um aumento da viscosidade, porém a variação mostrou-se muito pequena. A literatura mostra que concentrações em até 1% (em massa) são suficientes para alterar a reologia de forma mais expressiva, sendo que valores mais elevados, além do fator de custo, podem afetar a biodegradabilidade do PLA.

4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas obtidas através do DSC estão mostradas nas Figuras 21 e 22. Para uma observação e análise com mais detalhes, é possível encontrar no Anexo A as mesmas curvas, porém com melhor definição e com mais detalhes. Os resultados estão sumarizados nas Tabelas 8, 9 e 10. Os valores numéricos apresentados em tais tabelas foram calculados através do *Software Pyris*. Vale ressaltar que são expostos apenas o resfriamento e o segundo aquecimento devido ao fato do primeiro aquecimento exibir o histórico térmico e de processamento das

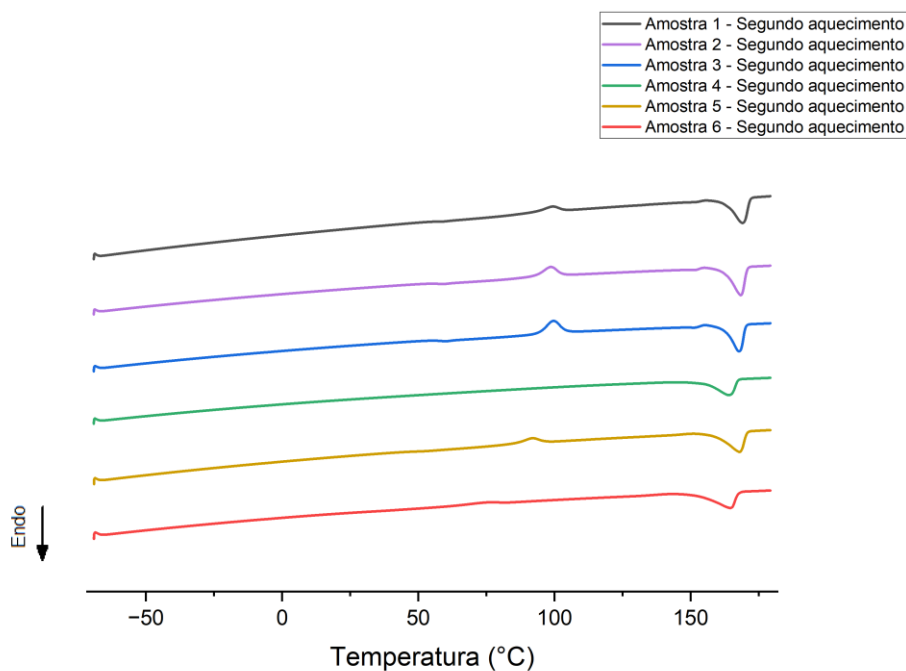
amostras, o que não é o foco deste estudo. Desta forma, após o primeiro aquecimento cria-se para todas as amostras uma mesma história térmica, com mesmas taxas de resfriamento e aquecimento. A Tabela 10 foi construída com o auxílio da Equação 13, em que se calculou a cristalinidade dos polímeros a partir dos dados do ensaio de ensaio de DSC.

Figura 21 - Curvas DSC do PLA com diferentes concentrações de extensor de cadeia e plastificante durante o resfriamento.



Fonte: Autoria própria.

Figura 22 – Curvas DSC do PLA com diferentes concentrações de extensor de cadeia e plastificante durante o segundo aquecimento.



Fonte: Autoria própria.

Com relação à T_g , é possível observar que tanto no resfriamento como no segundo aquecimento ela ocorreu por volta de 48 e 60 °C, mas não foi possível detectá-la em todas as curvas.

Nota-se também nas curvas DSC apresentadas na Figura 21, os picos de cristalização entre 81 e 100°, sendo possível observar através da Tabela 8 que a adição do extensor de cadeia praticamente não influenciou neste parâmetro, conforme constatado em Kuchnier e Morales (2013) e em Baimark e Cheeraroto (2015).

Por outro lado, o plastificante teve efeito significativo. A adição de 30% (% em massa) de plastificante reduziu em 19 °C a T_c , que para o PLA puro era de cerca de 100 °C. A amostra 4, que contém o mesmo teor de plastificante, de 30% (% em massa), mas possui adicionalmente 1% (% em massa) de extensor de cadeia, teve uma queda da temperatura de cristalização (T_c) similar à que o PLA com 20% (% em massa) de plastificante apresentou.

Os graus de cristalinidade das amostras com plastificante foram maiores que os demais, o que ocorre devido à cristalização adicional que estas amostras tiveram devido à queda da T_g causada pela adição do plastificante. Já era esperado que devido à incorporação do extensor de cadeia, as amostras com este aditivo apresentassem menor grau de cristalinidade, como foi verificado neste trabalho (ARRUDA, 2015).

Vale ressaltar que é possível que entre as temperaturas de cristalização a frio (T_{cc}) e a temperatura de recristalização, possa ter acontecido uma cristalização contínua em taxas muito baixas. Esta possibilidade é levantada pelo fato de que a soma das áreas referentes à fusão e as cristalizações e cristalizações a frio diferem de zero em mais de 20%, um valor que ainda seria aceitável para polímeros (CANEVAROLO JR, 2003). Desta forma é possível que variações não tenham sido detectadas por serem muito tênues, como já reportado na literatura (LJUNGBERG; WESSLÉN, 2003).

A entalpia de cristalização foi muito elevada nas amostras 4 e 6, com maiores teores de plastificantes. Estes valores podem ser conferidos através da Tabela 8. Por outro lado, as amostras de PLA com somente extensor de cadeia tiveram a entalpia de cristalização (ΔH_c) reduzidas.

Com a Figura 22 percebe-se que os picos de cristalização a frio ocorrem entre 75 e 100 °C. A lenta cristalização do PLA faz com que não haja tempo suficiente para o crescimento dos cristais, fazendo com que o polímero muitas vezes apresente a cristalização a frio.

Percebe-se, no entanto, que dentre todas as seis amostras estudadas, a Amostra 4, que possui 1% (% em massa) de Joncryl[®] e 30% (em massa) de plastificante, não apresenta cristalização a frio, o que pode ser visto em detalhes com a Figura 22. Isso indica que durante o resfriamento houve tempo suficiente para sua cristalização e está relacionado com a lenta cristalização do PLA.

A queda de T_{cc} pode estar relacionada com o aumento da cristalinidade, e a queda da entalpia de cristalização a frio (ΔH_{cc}) com uma facilidade para a cristalização da matriz de PLA (STAFFA, 2021). Descontando-se a amostra 4, que não apresentou cristalização a frio, a amostra 6, foi a que apresentou o menor valor de T_{cc} , sendo, juntamente com a amostra 4, as mais cristalinas, como mostra a Tabela 10.

Com o auxílio da Tabela 9, avaliou-se a T_m das amostras, a qual ocorreu na faixa entre 164 e 169 °C. É possível notar que para o PLA puro, a T_m foi de 169 °C. Com a adição do extensor de cadeias, este valor diminuiu com o aumento do teor deste aditivo. Entretanto, a redução foi irrisória, sendo de 1 °C para o maior teor do Joncryl. Apesar da adição de 20% (% em massa) de plastificante ter resultado em uma redução de somente 1 °C, a adição de 30% (% em massa) proporcionou uma redução de 4 °C e a adição de 30% (% em massa) de plastificante combinada com 1% (% em massa) de extensor de cadeia resultou na menor temperatura de fusão, 164 °C, ou seja, uma redução de 5 °C em comparação com o polímero virgem.

O aumento da cristalinidade com a adição de plastificantes se deve à melhoria da mobilidade molecular e redução da T_g , que permite a cristalização durante um maior intervalo de tempo.

Os efeitos da adição do plastificante e do extensor de cadeias em ΔH_m e ΔH_c refletem também no grau de cristalinidade das amostras. Desta forma, observa-se na Tabela 10 o efeito destas aditivavações. A amostra 4 apresentou a mais elevada cristalinidade, de 58,7%, seguida da amostra 6, com 58,3%. No PLA, a adição de maiores teores de plastificante acarreta no aumento da mobilidade da cadeia e organização das lamelas cristalinas, favorecendo a cristalização deste polímero (STAFFA, 2021). Assim, percebe-se que a presença do plastificante foi essencial para o aumento da cristalinidade e o principal fator de impacto. O extensor de cadeia, por outro lado, quando empregado isoladamente no PLA ocasionou a redução de sua cristalinidade.

Tabela 8 - Dados obtidos através das curvas do DSC durante o resfriamento.

Amostras	T_m (°C)	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)
1	-	-	100	-	17,54
2	-	58	97	-	6,91
3	-	60	97	-	2,64
4	-	-	93	-	32,92
5	-	-	92	-	9,42
6	-	-	81	-	14,62

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 - Dados obtidos através das curvas do DSC durante o segundo aquecimento.

Amostras	T_m (°C)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_{cc} (J/g)
1	169	55	99	41,84	10,80
2	168	58	99	42,40	17,56
3	168	56	100	38,25	23,15
4	164	-	-	36,82	-
5	168	48	92	41,95	10,63
6	165	-	75	42,10	3,84

Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 - Porcentagem de cristalização (X_c) do PLA.

Amostras	Xc (%)
1	30,95
2	26,62
3	16,19
4	58,72
5	41,82
6	58,39

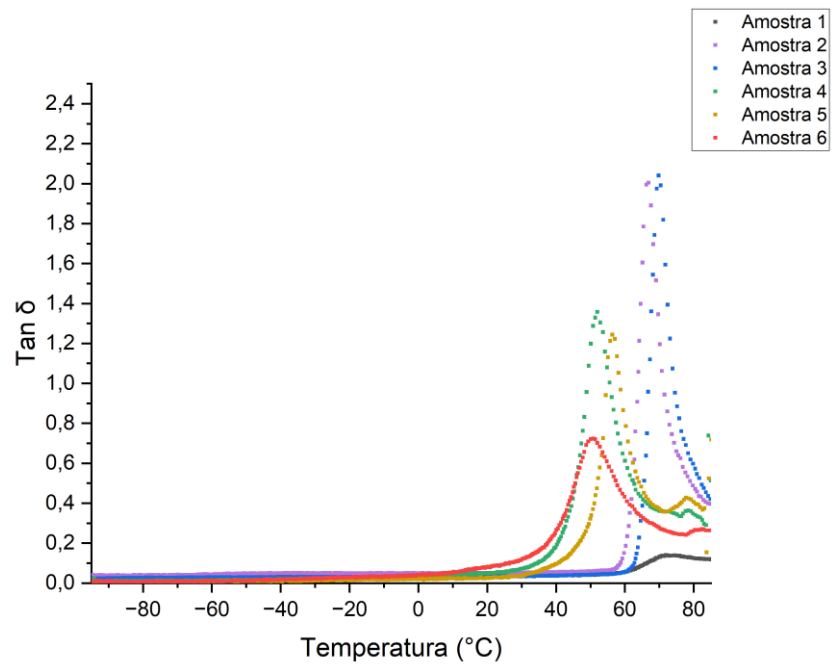
Fonte: Autoria própria.

4.3. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Com a realização do ensaio de DMA, foi possível construir gráficos de módulo de Armazenamento (E') e tangente de perda ($\tan \delta$), em função da temperatura, como está apresentado nas Figuras 23 e 24. Desta forma, torna-se possível avaliar a influência do extensor de cadeia e do plastificante no comportamento mecânico e sobre as T_{gs} das amostras. Há diversas maneiras de se determinar a T_g do polímero através das curvas de DMA, como o início da queda do módulo de armazenamento (E') e a temperatura de máximo valor de $\tan \delta$, sendo a segunda a mais indicada pela literatura (DIAS, 2017).

A partir da análise da Figura 23, é possível observar que houve uma pequena redução das T_{gs} das amostras em que houve adição do extensor de cadeia, a qual foi inferior a 7 °C. Por outro lado, com a análise das amostras com adição de plastificante, foi observada uma redução considerável da T_g , mais expressiva conforme se aumenta o teor do aditivo, com valores em torno de 57 °C para a concentração de 20% (% em massa) e de 52 °C para as amostras que continham 30% (% em massa) de plastificante, sendo que a amostra com polímero virgem possui T_g de 73,2 °C. Os valores correspondentes de T_g estão apresentados na Tabela 11.

Figura 23 – Tan δ em função da temperatura para as diferentes formulações com base de PLA.



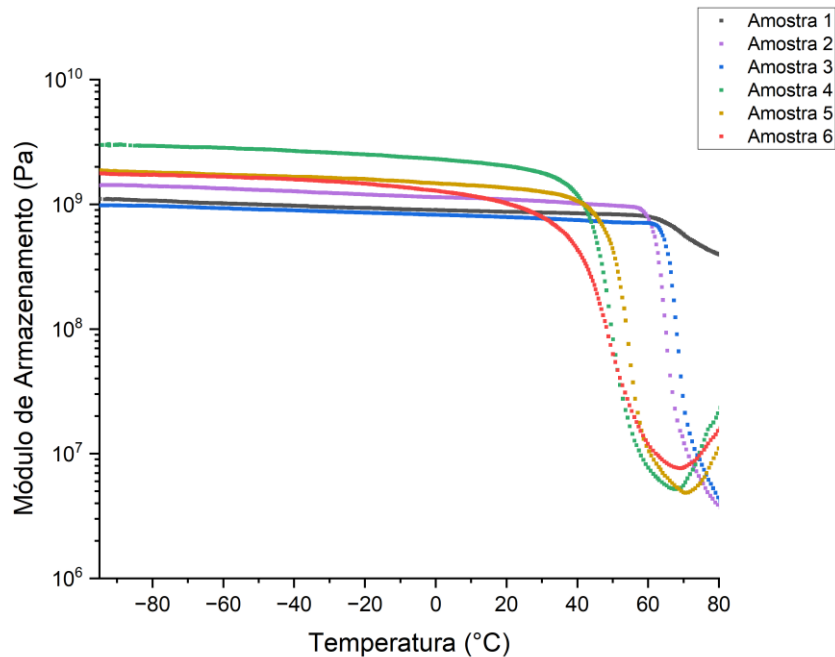
Fonte: Autoria própria.

Tabela 11 – Temperaturas de transição vítrea para as amostras de PLA virgem e aditivadas com extensor de cadeia e plastificante.

Número da amostra	T _g (°C)
1	73,2
2	66,8
3	69,8
4	52,0
5	57,1
6	50,8

Fonte: Autoria própria.

Figura 24 – Módulo de armazenamento em função da temperatura para as diferentes formulações com base de PLA.



Fonte: Autoria própria.

Com relação aos valores de E' , analisando-se primeiramente as amostras que tiveram somente a adição do extensor de cadeia, estas apresentaram valores próximos ao da amostra virgem. A amostra com o maior teor do Joncryl[®] (amostra 3) apresentou valores levemente inferiores ao polímero puro e a amostra 2, com 0,3% (% em massa) superou o polímero puro.

Já o material com extensor de cadeia e plastificante (amostra 4) superou todas as demais curvas com relação aos números valores de E' , enquanto aquelas com somente plastificante ficaram em uma posição intermediária.

O valor de E' também diz sobre a rigidez do material, em que se percebe principalmente o efeito da ação dos plastificantes, que elevaram consideravelmente a flexibilidade do material. A amostra que continha 30% (% em massa) de plastificante e também extensor de cadeia em 1% (% em massa) foi a que teve o aumento mais notável.

É notável na $\tan \delta$ uma maior intensidade no pico de transição vítrea das amostras que possuem apenas extensor de cadeia (amostras 2 e 3), enquanto todas que continham PLA com plastificante tiveram seus picos levemente mais atenuado. O PLA puro apresentou o pico mais suave entre todos (amostra 1), muito menos pronunciado que os demais. Esta observação pode ser feita tanto a partir da análise da $\tan \delta$ como pelo módulo de armazenamento. Percebe-se que a queda na T_g do módulo de armazenamento é muito menos drástica na amostra com PLA puro. É possível que o extensor de cadeia não tenha reagido completamente com o PLA, atuando

como lubrificante devido a sua baixa massa molar e, desta forma, aumentou a mobilidade das cadeias, reduzindo a resposta elástica, conforme observado pela redução de E' e razão entre perda e armazenamento ($\tan \delta$). Ademais, a temperatura de transição vítrea do Joncryl[®] é de 59 °C, ou seja, é muito similar à do PLA, o que pode contribuir para o efeito pronunciado em E' e $\tan \delta$ na T_g .

Labrecque *et al.* (1997) conseguiu uma redução na T_g em 42 °C para uma concentração de 20% (% em massa) de plastificante ATBC, na medida em que neste trabalho foi observada uma redução de 16 °C para o DMA e 7 °C para o DSC, consideravelmente menor, o que indica que o preparo e extrusão empregados neste estudo não trouxeram um máximo aproveitamento do material. Apesar destas similaridades, no estudo de Labrecque *et al.* (1997) o modo de preparo foi diferente e o processamento também. O polímero havia sido misturado fisicamente com o plastificante por 20 minutos em concentrações de 10% (% em massa) de aditivo. Então, o material passou pela extrusora de rosca simples e foi granulado. Em seguida, mais plastificante foi adicionado para a obtenção de um total de 20% (% em massa) do aditivo e esta nova mistura foi agitada por mais 10 minutos e deixada em repouso durante a noite. Posteriormente, o material foi processado na extrusora, mas nesta segunda situação foram produzidos filmes. A rotação da rosca foi de 20 rpm. No presente estudo a velocidade da rosca empregada foi mais alta, não houve a mistura por tempo prolongado antes da extrusão e o aditivo não foi adicionado em diferentes etapas para atingir a concentração desejada, mas sim de uma única vez. É importante uma maior eficiência principalmente quando se considera processos industriais, pois o custo do aditivo é elevado e assim, deve-se propiciar o máximo aproveitamento destes materiais.

A importância do presente estudo está justamente nestes pontos de atenção na preparação e processamento do material, podendo levar a maiores ou menores efetividades de aditivação. Tais resultados poderão servir como fatores importantes para serem analisados pelo grupo de pesquisa.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho investigou o efeito da incorporação de um extensor de cadeia e um plastificante no PLA, com seu processamento em condições comuns, com o intuito de se analisar a influência destes aditivos nas propriedades térmicas e reológicas do polímero.

Para tanto, experimentos de reometria capilar, DSC e DMA foram realizados, com a finalidade de se analisar propriedades de interesse no polímero modificado. Com isso, as propriedades térmicas e reológicas das diferentes formulações foram analisadas e a reatividade do polímero com os aditivos foi estudada com base na literatura. Além disso, buscou-se compreender se as condições de processamento empregadas foram suficientes para a efetividade dos aditivos.

Com relação à reometria capilar, observou-se que a amostra em que houve adição de 1,0% (% em massa) de Joncryl[®] apresentou um pequeno aumento da viscosidade, sendo uma menor influência que a esperada. A formulação com 0,3% (% em massa) do extensor de cadeia apresentou uma mudança irrisória quando comparada ao PLA virgem. Além disso, os extensores de cadeia proporcionaram um leve aumento do comportamento pseudoplástico, provavelmente devido ao aumento da massa molar e extensão da cadeia do PLA com aumento de enxertias. A adição de plastificantes reduziu expressivamente a viscosidade e reduziu o comportamento não Newtoniano do polímero. A formulação com ambos, extensor de cadeia e plastificante, apresentou um comportamento intermediário.

Os resultados do DSC indicaram que a adição do extensor de cadeia pouco alterou a T_g , mas reduziu a cristalinidade do material. Já a adição de plastificante reduziu a T_g , reduziu levemente a T_m e elevou a cristalinidade do PLA. Ademais, destacou-se a amostra com 1% de Joncryl[®], a qual foi a única que não apresentou cristalização a frio.

Quanto ao DMA, este indicou que as T_{gs} das amostras estudadas sofreram leves reduções com a adição do extensor de cadeia. Com relação aos plastificantes, foi constatada uma redução na T_g acompanhada de um aumento na flexibilidade do polímero. Pode-se observar a partir deste experimento uma maior correlação entre a adição de plastificante e alteração da temperatura de transição vítrea e módulo de armazenamento.

Desta forma, os resultados indicam que houve pouca reação entre o extensor de cadeia e o PLA, contrariando a expectativa de um aditivo de alta efetividade, que justificaria seu elevado custo. No entanto, pode-se levantar a hipótese que as condições de processamento adotadas para as formulações não otimizaram as reações entre o Joncryl[®] e o PLA, sendo

necessária uma análise da influência de condições como velocidade de rotação da rosca, tempo de residência na extrusora e temperatura do processamento, que podem proporcionar um efeito mais pronunciado da adição de Joncryl. Com base em uma análise de literatura, constatou-se que a extrusão do PLA com adição de Joncryl[®] costuma empregar menores velocidade de rosca e maiores tempos de permanência na extrusora, principalmente quando temperaturas inferiores a 200 °C são adotadas. Sugere-se essas alterações como recomendação de investigações futuras. Ademais, como recomendações para trabalhos futuros indica-se também a realização de reometria rotacional e FTIR para complementar a investigação do efeito dos aditivos no PLA.

REFERÊNCIAS

AIMAN, M. A.; RAMLEE, N. A.; AZMI, M. A.; SABRI, T. N. A. Preparation, thermal degradation, and rheology studies for polylactic acid (PLA) and palm stearin (PS) blend: a review. **MaterialsToday**: proceedings, Amsterdã, v. 63, Supl. 1, p. S222-S230, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.420>.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: physico-chemical and rheological properties. **European Polymer Journal**, Amsterdã, v. 58, p. 90–102, Sept. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.06.013>.

ARRUDA, L. C. **Efeito do extensor de cadeia na morfologia, propriedades reológicas e mecânicas de filme tubular de blendas de Poli(ácido láctico) PLA com Poli(butileno-adipato-cotereftalato) PBAT**. 2015. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2015.

AURAS, R. A.; LIM, L.-T.; SELKE, S. E. M.; TSUJI, H. **Poly (lactic acid)**: synthesis, structures, properties, processing, and applications. New York: John Wiley, 2011.

BAIMARK, Y.; CHEERAROT, O. Effect of chain extension on thermal stability behaviors of polylactide bioplastics. **Oriental Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 31, n. 2, p. 635–641, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/310204>.

BASF. **Safety data sheet Joncryl® ADR-4468**. 2016. Acesso em: 11 jan. 2023.

BASF CORPORATION. **Technical information - Joncryl® ADR 4468**. 2014.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia dos polímeros fundidos**. 2.ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005.

CANEVAROLO JR., S. V. Análise térmica dinâmico-mecânica. *In*: CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 263–283.

COSATE DE ANDRADE, M. F.; FONSECA, G.; MORALES, A. R.; MEI, L. H. I. Mechanical recycling simulation of polylactide using a chain extender. **Advances in Polymer Technology**, New York, v. 37, n. 6, p. 2053–2060, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/adv.21863>.

DE NARDO, L.; FARÈ, S. 9 - Dynamico-mechanical characterization of polymer biomaterials. *In*: TANZI, M. C.; FARÈ, S. (Ed.). **Characterization of polymeric biomaterials**. Sawston: Woodhead, 2017. p. 203–232. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100737-2.00009-1>.

DIAS, P. P. **Blendas biodegradáveis de poli (ácido láctico) e poli (ϵ -caprolactona) tenacificadas por compatibilização não-reativa: influência do teor de compatibilizante.** 2017. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

DOMENEK, S.; FERNANDES-NASSAR, S.; DUCRUET, V. Rheology, mechanical properties, and barrier properties of poly(lactic acid). *In: DI LORENZO, M. L.; ANDROSCH, R. (Ed.). **Synthesis, structure and properties of poly(lactic acid)**.* Berlin: Springer Cham, 2017. p. 303-341. (Advances in Polymer Science, 279). DOI: https://doi.org/10.1007/12_2016_17.

GARCIA, J. F. F. R. **Influência da massa molar da poli(ϵ -caprolactona) e da estrutura química do compatibilizante na morfologia e propriedades térmicas de blendas de poli(ácido láctico) e poli(ϵ -caprolactona).** 2018. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

GARLOTTA, D. A Literature review of poly (lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, Berlim, v. 9, p. 63–84, 2001.

HERNÁNDEZ-ALAMILLA, M.; VALADEZ-GONZALEZ, A. The Effect of two commercial melt strength enhancer additives on the thermal, rheological and morphological properties of polylactide. **Journal of Polymer Engineering**, Switzerland, v. 36, n. 1, p. 31–41, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1515/polyeng-2014-0322>.

JASZKIEWICZ, A.; BLEDZKI, A. K.; DUDA, A.; GALESKI, A. Investigation of processability of chainextended polylactides during melt processing compounding conditions and polymer molecular structure. **Macromolecular Materials and Engineering**, New York, v. 299, n. 3, p. 307–318, Mar. 2014.

KUCHNIER, C. N.; MORALES, A. R. Estudo do efeito de aditivo extensor de cadeia nas propriedades térmicas e na morfologia de blendas de PLA/PBAT. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS*, 12., 2013, Florianópolis. **Anais [...]**. São Carlos: ABPol, 2013.

LABRECQUE, L. V.; KUMAR, R. A.; DAVÉ, V.; GROSS, R. A.; MCCARTHY, S. P. Citrate esters as plasticizers for poly (lactic acid). **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 66, n. 8, p. 1507–1513, Nov. 1997.

LI, H.; HUNEAULT, M. A. Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). **Polymer**, Amsterdã, v. 48, n. 23, p. 6855–6866, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.020>.

LJUNGBERG, N.; WESSLÉN, B. Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly (lactic acid): thermo-mechanical film properties and aging. **Polymer**, Amsterdã, v. 44, n. 25, p. 7679–7688, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.055>.

MA, B.; WANG, X.; HE, Y.; DONG, Z.; ZHANG, X.; CHEN, X.; LIU, T. Effect of poly(lactic acid) crystallization on its mechanical and heat resistance performances. **Polymer**, Amsterdã, v. 212, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123280>.

MALKIN, A. Y.; ISAYEV, A. I. Introduction. Rheology: subject and goals. *In*: MALKIN, A. Y.; ISAYEV, A. I. **Rheology**. 4thed. Toronto: Elsevier, 2022a. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781927885932500089>. Acesso em: 29 mar. 2023.

MALKIN, A. Y.; ISAYEV, A. I. Rheometry experimental methods. *In*: MALKIN, A. Y.; ISAYEV, A. I. **Rheology**. 4thed. Toronto: Elsevier, 2022b. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781927885932500089>. Acesso em: 29 mar. 2023.

MALLET, B.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of blown film extrusion of poly(Lactic Acid): structure–processing–properties relationships. **Polymer Engineering & Science**, Dubai, v. 54, n. 4, p. 840–857, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.23610>.

MATOS, J. R.; LUCI, B. M. D. Análise térmica - termogravimetria. *In*: CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 209-260.

NAJAFI, N.; HEUZEY, M. C.; CARREAU, P. J.; WOOD-ADAMS, P. M. Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdã, v. 97, n. 4, p. 554–565, Apr. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.016>.

NATURE WORKS. **Ingeo™ Biopolymer 3251D technical data sheet**. Disponível em: https://www.natureworkslc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3251D_injection-molding_pdf. Acesso em: 2 mar. 2023.

NOFAR, M.; SALEHIYAN, R.; SINHA RAY, S. Rheology of poly (lactic acid)-based systems. **Polymer Reviews**, London, v. 59, n. 3, p. 465–509, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1572185>.

PEREIRA, F. M. **Modificação química do Poli(ácido láctico) e seu efeito como compatibilizante de blendas de Poli(ácido láctico)/Poli(ε-caprolactona)**. 2020. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18158/tde-02022021-141212/>. Acesso em: 11 jan. 2023.

RABELLO, M.; DE PAOLI, M.-A. **Aditivação de termoplásticos**. São Paulo: Artiliber, 2013.

RANDALL, J. **New Ingeo products offer structure and property capabilities that enhance performance in fiber / nonwovens, injection molding and durables markets.** 2012. Disponível em: <https://www.natureworksllc.com/technology-and-products/ingeo-technology/high-performance-grades>. Acesso em: 29 maio 2023.

RUEDA, M. M.; AUSCHER, M.-C.; FULCHIRON, R.; PÉRIÉ, T.; MARTIN, G.; SONNTAG, P.; CASSAGNAU, P. Rheology and applications of highly filled polymers: a review of current understanding. **Progress in Polymer Science**, Amsterdã, v. 66, p. 22–53, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.007>.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos.** Tradução e adaptação: C. G. MOTHE; D. Z. CORREIA; H. M. PETRI; M. GONÇALVES; T. CARESTIATO. São Paulo: Artliber, 2006.

SCOPONI, G.; FRANCINI, N.; ATHANASSIOU, A. Production of green star/linear pla blends by extrusion and injection molding: tailoring rheological and mechanical performances of conventional PLA. **Macromolecular Materials and Engineering**, New York, v. 306, n. 5, p. 1–10, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.202000805>.

SIGMA-ALDRICH®. **Ficha de informação de segurança de produto químico Tributyl 2-acetylcitrate.** 2023. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/sds/sial/phr1156>. Acesso em: 29 maio. 2023.

SIGMA-ALDRICH®. **Product specification Tributyl 2-acetylcitrate.** Acesso em: 29 maio. 2023.

SILVA, J. M. F. **Blenda biodegradável PLA/PBAT.** 2019. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

SINGH, M. K.; SINGH, A. Dynamic mechanical analysis. *In*: SINGH, M. K.; SINGH, A. (Ed.). **Characterization of polymers and fibres.** Sawston: Woodhead, 2022. Cap. 11, p. 241–271. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823986-5.00005-1>.

STAFFA, L. H. **Efeito da estrutura molecular de copolímeros multiblocos de poli (ϵ -caprolactona- β -etileno glicol) na compatibilidade de blendas biodegradáveis de poli (ácido láctico)/poli (ϵ -caprolactona).** 2021. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

STANDAU, T.; NOFAR, M.; DÖRR, D.; RUCKDÄSCHEL, H.; ALTSTÄDT, V. A Review on multifunctional epoxy-based Joncryl® ADR chain extended thermoplastics. **Polymer Reviews**, London, v. 62, n. 2, p. 296–350, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1080/15583724.2021.1918710>.

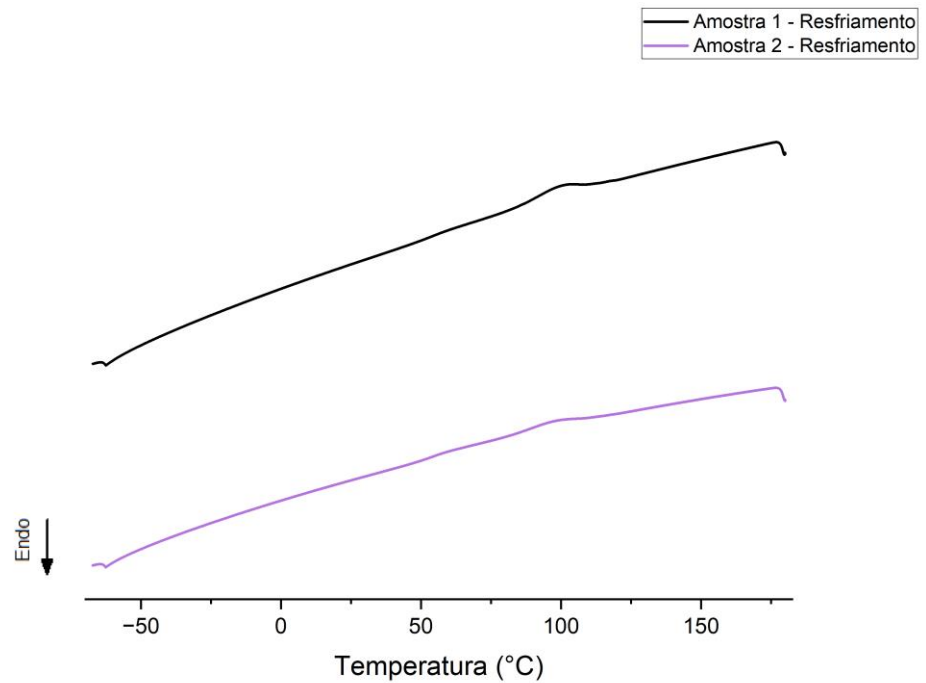
TISSERAT, B.; JOSHEE, N.; MAHAPATRA, A. K.; SELLING, G. W.; FINKENSTADT, V. L. Physical and mechanical properties of extruded poly(lactic acid)-based *Paulownia elongata*

biocomposites. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 44, p. 88–96, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.030>.

VAYSHBEYN, L. I.; MASTALYGINA, E. E.; OLKHOV, A. A.; PODZOROVA, M. V. Poly(lactic acid)-based blends: a comprehensive review. **Applied Sciences**, Basel, v. 13, n. 8, p. 5148, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/app13085148>.

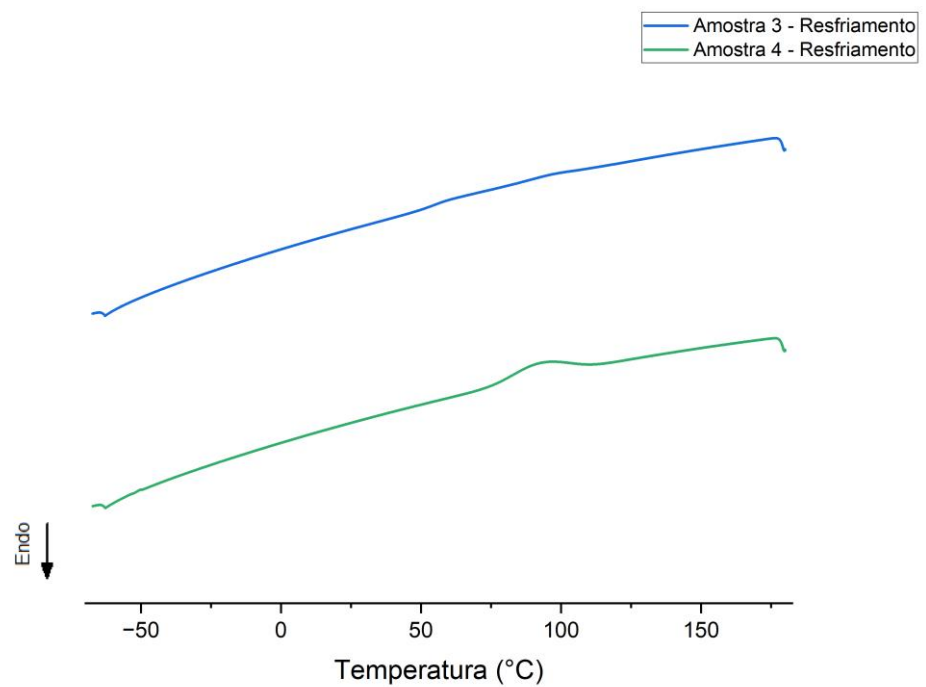
Apêndice A – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Figura 25 - Curvas DSC do PLA das amostras 1 e 2 durante o resfriamento.



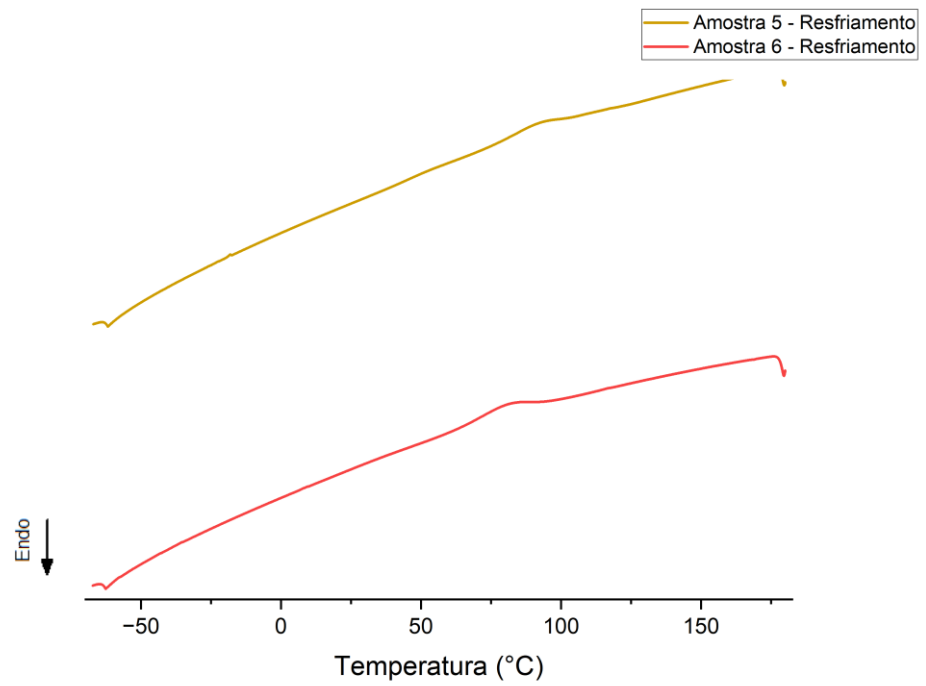
Fonte: Autoria própria.

Figura 26 - Curvas DSC do PLA das amostras 3 e 4 durante o resfriamento.



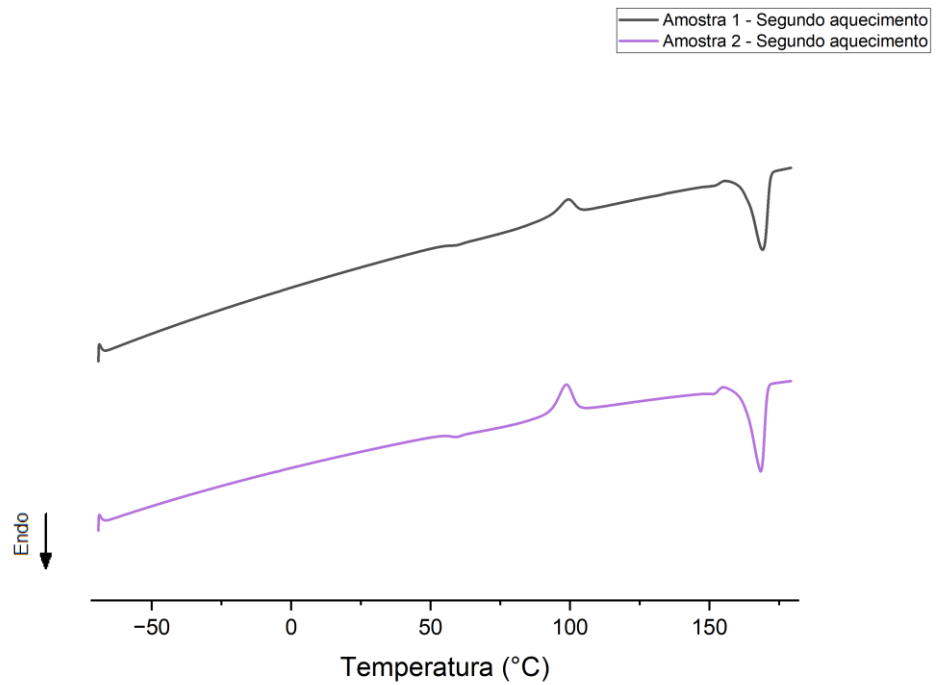
Fonte: Autoria própria.

Figura 27- Curvas DSC do PLA das amostras 5 e 6 durante o resfriamento.



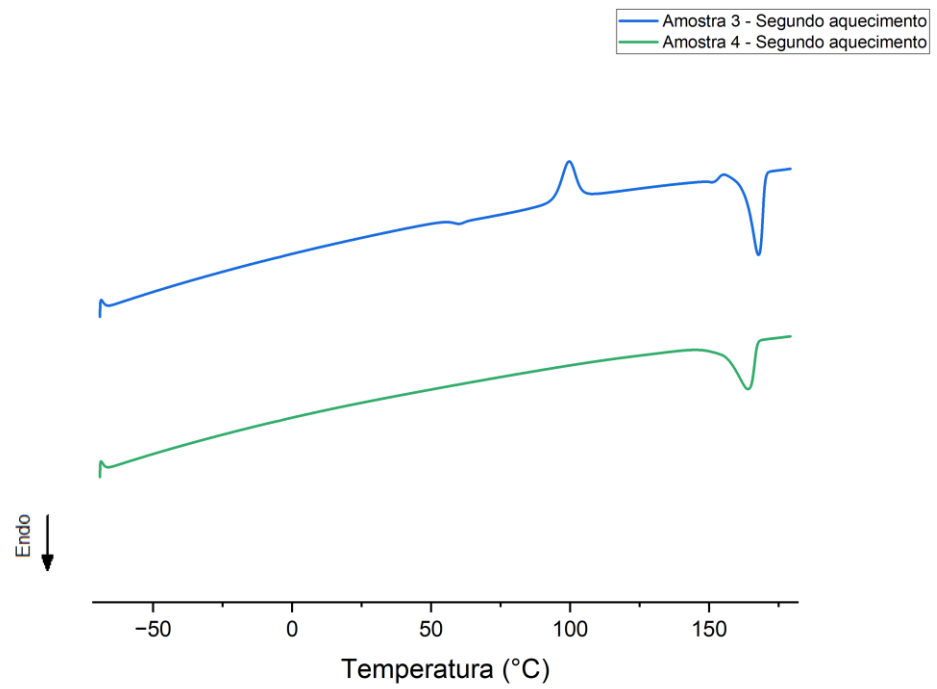
Fonte: Autoria própria.

Figura 28 – Curvas DSC do PLA das amostras 1 e 2 durante o segundo aquecimento.



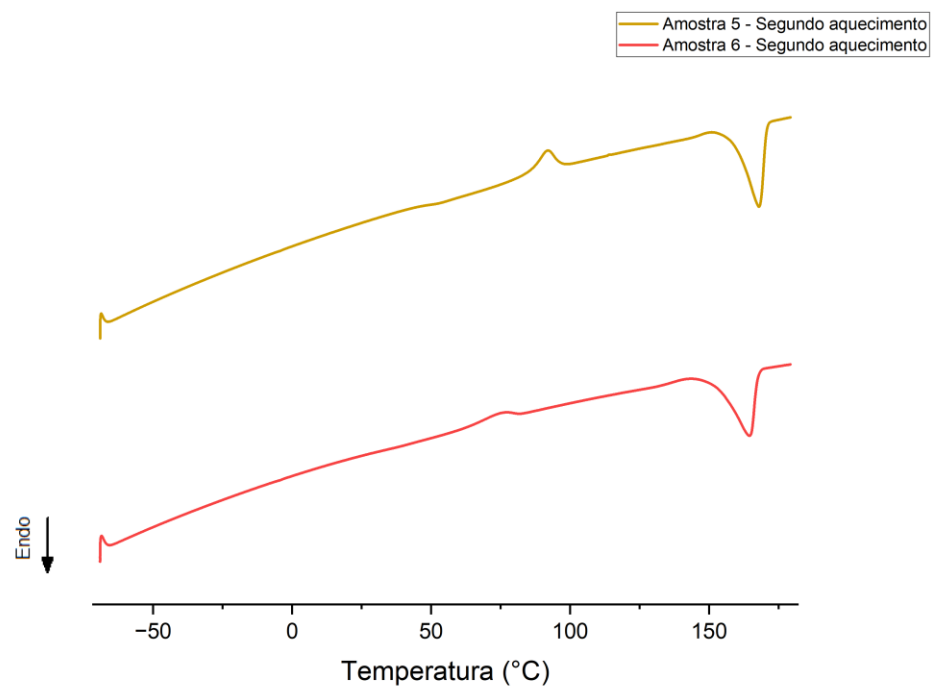
Fonte: Autoria própria.

Figura 29 - Curvas DSC do PLA das amostras 3 e 4 durante o segundo aquecimento.



Fonte: Autoria própria.

Figura 30 - Curvas DSC do PLA das amostras 5 e 6 durante o segundo aquecimento.



Fonte: Autoria própria.