

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DEGRADAÇÃO EM PROCESSAMENTO, CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO E
POLICONDENSAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

Lívia Maria Garcia Gonçalves

São Carlos
2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DEGRADAÇÃO EM PROCESSAMENTO, CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO E
POLICONDENSAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

Lívia Maria Garcia Gonçalves

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dr.^a Sílvia Helena Prado Bettini

Agência Financiadora: CNPq (Processo 134656/2016-4)

São Carlos

2018

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a todos os que contribuíram, direta ou indiretamente, para sua realização, contribuições pelas quais sou fortemente grata.

VITAE DA CANDIDATA

Engenheira de Materiais pela UFSCar (2016)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Livia Maria Garcia Gonçalves, realizada em 31/08/2018:

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini
UFSCar

Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa
UFSCar

Prof. Dr. Pablo Andrés Riveros Muñoz
UPM

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos iniciais são devidamente merecidos pela minha família, especialmente meus pais Maria Adélia e Francisco e minha irmã Lígia pelo imenso apoio e compreensão em todas as decisões de minha vida e pelo imensurável suporte.

Gostaria de agradecer imensamente à minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Sílvia Helena Prado Bettini pela oportunidade de aprendizado neste projeto desafiador, paciência, dedicação, orientação, amizade e suporte incondicionais.

À Prof.^a Dr.^a Lidiane Cristina Costa, pelo grande apoio na realização deste trabalho, sendo uma grande incentivadora e pelo grande carinho e amizade.

Aos amigos do PPGCEM e laboratório, Talita, Thomas, Larissa, Luiza, Joice, Victor, Márcio, Guilherme, Júlia Florez, Júlia Emy, Eduardo, entre tantos outros que temo não fazer justiça ao mencionar todos os nomes. Todo o auxílio, discussões e momentos de descontração tornaram a execução deste trabalho muito mais fácil e leve. Sentirei falta dos que decidiram trilhar outros caminhos. Em especial, pela grande participação neste trabalho, meus agradecimentos à Talita, por toda a ajuda na realização deste, todos os ensinamentos em práticas e dedicação. Ainda, mas não em menor importância, aos amigos do Sucessieren por continuarem com a amizade por todos esses anos, mesmo com a distância.

A todos os que, de alguma forma, colaboraram com a realização deste trabalho, que envolveu, em muitas vezes, trilhar por caminhos desconhecidos. Aos técnicos do Laboratório de Polímeros do DEMa: Osvaldo, Osvaldinho, Lourival e Fernando, pela grande ajuda e contribuição nas montagens experimentais e no cotidiano do laboratório. Ao pessoal da AFINKO Soluções em Polímeros, especialmente ao Henrique (Batata), pela solicitude em me ajudar em qualquer problema, sempre de prontidão, e também ao Bruno, pelas valiosas discussões sobre química, que me ajudaram muito no desenvolvimento do projeto.

Aos professores Tiago Venâncio, do DQ-UFSCar, e Andreia Morandim Gianetti da FEI, pelas análises de RMN e colaborações na discussão destes resultados.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a degradação em condições de alta temperatura, cisalhamento e umidade de poli (ácido láctico) (PLA) e a cinética de cristalização destes materiais degradados, visando com conhecimento destas variáveis, a aplicação e compreensão de um processo de polimerização no estado sólido (Solid State Polymerization – SSP) para aumento da massa molar, reduzida pelos processos degradativos. Promoveu-se a degradação do PLA em reômetro de torque com diferentes temperaturas e teores de umidade, e estes materiais foram caracterizados por técnicas como cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), determinação de porcentagens mássicas de acidez, ressonância magnética nuclear, entre outros. Com estes dados, foi possível elucidar alguns dos mecanismos degradativos envolvidos no processamento, e com isto, entender os possíveis resultados em posterior SSP. Obtiveram-se materiais com redução de até cerca de 50% em massa molar. Foram determinados os coeficientes da equação de Avrami para as diferentes condições de degradação em algumas temperaturas, com objetivo de controlar tratamentos térmicos de pré-cristalização necessários a SSP. Conseguiu-se obter boa correlação no grau de cristalinidade das amostras tratadas, além de obter-se as diferentes fases cristalinas desejadas com a variação da temperatura. A polimerização no estado sólido, entretanto, não produziu os resultados de aumento de massa molar desejado, possivelmente devido à baixa concentração de finais de cadeia disponíveis para reação nos materiais, mesmo com a degradação em processamento.

Palavras-chave: Poli (ácido láctico); degradação; cinética de cristalização isotérmica; polimerização no estado sólido

ABSTRACT

DEGRADATION DURING PROCESSING, CRYSTALLIZATION KINETICS AND SOLID STATE POLYCONDENSATION OF POLY (LACTIC ACID)

In this work, the degradation of poly (lactic acid) (PLA) within conditions of high temperature, shear stress and humidity was studied. In addition to that, the crystallization kinetics of these degraded materials was assessed. The two topics were studied in order to be applied as controlled variables in the process of Solid State Polymerization (SSP) as an attempt to increase molecular weight of these materials. The degradation was promoted in a closed mixing chamber of a torque rheometer with discrete conditions of temperature and humidity. The degraded samples were characterized by techniques as Size Exclusion Chromatography (SEC), quantification of acidic percentages and Nuclear Magnetic resonance (NMR). The obtained data has enabled the comprehension of some of the degrading mechanisms involved in the processing, and its correlation to possible results of the posterior SSP process. Polymers with up to 50% reduction of molecular weight were obtained. The coefficients of the Avrami equation were determined for the purpose of control annealing treatments, which were mandatory before the SSP. Good correlation between the theoretical and practical values of crystallization were obtained, as well as the desired crystallographic phases, with the variation of temperature. Solid State Polymerization, however, has not lead to the desired results of increasing molecular weight, possibly due to small concentration of chain ends, even with the chain scissions induced by degradation.

Keywords: poly (lactic acid); degradation; isothermal crystallization kinetics; solid state polymerization

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1. Poli (ácido láctico) (PLA)	3
2.1.1. Estrutura e polimerização	3
2.1.2. Propriedades.....	8
2.2. Degradação do Poli (ácido láctico).....	10
2.3. Cristalização isotérmica do poli (ácido láctico)	18
2.4. Polimerização no estado sólido (SSP).....	28
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1. Materiais.....	41
4.1.1. Poli (ácido láctico).....	41
4.2. Métodos.....	41
4.2.1. Degradação do PLA.....	43
4.2.2. Caracterização das amostras degradadas.....	44
4.2.3. Estudo da cinética de cristalização dos materiais obtidos após degradação	45
4.2.4. Polimerização no estado sólido	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1. Estudo da degradação em processamento	51
5.2. Estudo da cinética de cristalização isotérmica no aquecimento	60
5.2.1. Cristalização isotérmica a 85°C, com variação de massas molares	61
5.2.2. Variação da temperatura de cristalização isotérmica para amostras de mesma massa molar.....	71

5.3. Polimerização no estado sólido (SSP).....	78
6. CONCLUSÕES	85
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades mecânicas do PLLA em comparação a outros polímeros. Adaptado de [10].....	9
Tabela 5.1: Massas molares e porcentagens de acidez após processamento em diferentes condições	51
Tabela 5.2: Parâmetros cinéticos isotérmicos a 85°C, obtidos por DSC, para as amostras degradadas	63
Tabela 5.3: Temperaturas de transição térmica e grau de cristalinidade pós tratamento térmico a 85°C	71
Tabela 5.4: Parâmetros cinéticos isotérmicos, obtidos por DSC, para a amostra 180°C Água, cristalizada em diferentes temperaturas	72
Tabela 5.5: Temperaturas de transição térmica e grau de cristalinidade pós tratamento térmico a 85°C	77
Tabela 5.6: Massas molares e porcentagens de acidez das amostras antes e depois de SSP, cristalizadas a 85°C.....	79
Tabela 5.7: Massas molares e porcentagens de acidez da amostra 180°C Água, antes e depois de SSP, cristalizadas a diferentes temperaturas.	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura química do PLA	3
Figura 2.2: Formas enantioméricas do ácido láctico	4
Figura 2.3: Rotas de polimerização do PLA. Adaptado de [5].....	5
Figura 2.4: Estereoisômeros do lactídeo [1].....	6
Figura 2.5: Reações de polimerização por abertura de anel (ROP): a) aniônica, b) catiônica e c) por coordenação. Adaptado de [5].....	7
Figura 2.6: Hidrólise do PLA em meio alcalino, adaptado de [11].....	11
Figura 2.7: Hidrólise do PLA em meio ácido, adaptado de [11]	12
Figura 2.8: Reações de transesterificação intramolecular na degradação de PLA	14
Figura 2.9: Mecanismo de cis-eliminação na degradação térmica de PLA.....	15
Figura 2.10: Possíveis reações radicalares na degradação de PLA. Adaptado de [13].....	17
Figura 2.11: Mecanismos de despolimerização e liberação seletiva de lactídeo catalisada por Sn. [3]	18
Figura 2.12: Estrutura cristalina da forma cristalina α do PLLA. [3]	22
Figura 2.13: Taxa de crescimento de esferulitos de PLA com diferentes porcentagens de isômero D em função da temperatura de cristalização isotérmica. Adaptado de [8]	26
Figura 2.14: Taxa de crescimento de esferulitos de PLA com diferentes massas molares em função da temperatura de cristalização isotérmica. Adaptado de [8]	27
Figura 2.15: Esquema do modelo de duas fases. Os círculos representam subprodutos ou oligômeros	29
Figura 4.1: Fluxograma esquemático dos procedimentos experimentais realizados.....	42
Figura 4.2: Diagrama esquemático do protocolo de aquecimento utilizado na determinação de parâmetros cinéticos	47
Figura 4.3: Esquema do aparato experimental para SSP	48
Figura 4.4: Fluxograma das condições utilizadas nos experimentos de SSP..	50
Figura 5.1: Curvas de SEC das amostras após processo de degradação.....	51

Figura 5.2: Foto das diferentes amostras degradadas amorfas após moagem	53
Figura 5.3: Espectros de FTIR das amostras após degradação.....	55
Figura 5.5: Espectro de ^1H -RMN para a amostra virgem (pellet).....	56
Figura 5.6: Espectros de ^1H -RMN para as diferentes condições de degradação das amostras	57
Figura 5.7: Ilustração das posições de hidrogênios e carbonos em uma molécula de PLA.....	58
Figura 5.8: Espectro de ^{13}C -RMN para a amostra virgem (pellet)	59
Figura 5.9: Espectros de ^{13}C -RMN para as diferentes condições de degradação das amostras	59
Figura 5.10: Grau de cristalinidade absoluto em função do tempo de isoterma a 85°C para as diferentes amostras de PLA degradado	61
Figura 5.11: Gráficos da análise de Avrami a 85°C para: a) 180°C Seco, b) 180°C Água, c) 220°C Seco, d) 220°C Água.....	62
Figura 5.12: Cristalinidade absoluta em J/g de um PLA NatureWorks em função do tempo de tratamento térmico [61].....	66
Figura 5.13: Curvas de DSC das amostras degradadas a 180°C após tratamento térmico a 85°C	68
Figura 5.14: Curvas de DSC das amostras degradadas a 220°C após tratamento térmico a 85°C	69
Figura 5.15: Difratogramas de raios-X das diferentes amostras, cristalizadas à temperatura de 85°C	70
Figura 5.16: Grau de cristalinidade absoluto em função do tempo de isoterma para a amostra 180°C Água cristalizado a diferentes temperaturas de isoterma.	71
Figura 5.17: Gráficos da análise de Avrami da amostra 180°C Água para: a) Temperatura de cristalização 85°C , b) Temperatura de cristalização 105°C , c) Temperatura de cristalização 120°C	72
Figura 5.18: Difratogramas de raios-X da amostra 180°C Água, cristalizada à diferentes temperaturas: 85°C , 105°C e 120°C	74

- Figura 5.19: Ampliação dos difratogramas de raios-x da amostra 180°C Água cristalizada a diferentes temperaturas. Identificação dos picos cristalinos de acordo com [33]. Os picos marcados com asteriscos são exclusivos à fase α 74
- Figura 5.20: Curvas de DSC da amostra 180°C Água após tratamentos térmicos a 105°C e 120°C..... 76
- Figura 5.21: Curvas de SEC das amostras cristalizadas a 85°C antes e depois do processo de SSP 80
- Figura 5.22: Comparação das curvas de SEC da amostra 180°C Água cristalizada a diferentes temperaturas antes e depois do processo de SSP.... 81

1. INTRODUÇÃO

O poli (ácido láctico) (PLA) é um polímero da família dos poliésteres alifáticos. É originado do ácido láctico, que por sua vez, é obtido principalmente a partir da fermentação de carboidratos provenientes de amidos vegetais, por exemplo, por atividade bacteriana. Sendo assim, é um polímero obtido de fontes renováveis, com potencial de substituição de polímeros de origem fóssil.[1,2] Além disto, o PLA é considerado biodegradável em condições de descarte ambiental e também biocompatível em contato com tecidos vivos. Estas características proporcionam ao PLA o *status* de um material amigável ao meio ambiente, dentro de um conceito de sustentabilidade. [2]

A síntese do PLA, realizada como policondensação resulta em oligômeros de baixa massa molar. Desta forma, alternativas como a desidratação azeotrópica e, principalmente, a polimerização por abertura de anel do dímero cíclico, são necessárias para a sua aplicação. No entanto, as etapas de purificação envolvidas no processo de obtenção do dímero, conhecido como lactídeo, eram, e ainda são, fatores significantes no custo do processo, limitando sua popularização. [1] Dentre os polímeros de origem renovável e biodegradáveis, o PLA é o mais utilizado e com maior escala de produção, dentre estes obtidos de fonte natural, por possuir maior desenvolvimento na sua produção em massa. Além de ser mais hidrofóbico, consistindo em um potencial substituto para alguns dos polímeros amplamente utilizados atualmente. No entanto, quando seu custo é comparado ao custo destes, o PLA ainda se apresenta relativamente caro, existindo-se a necessidade de alternativas para a redução, tais como aumentar a eficiência de produção e a concorrência, além da reciclagem. [1]

A área de aplicações do PLA mais desenvolvida, como justificado anteriormente por seu alto custo, é a área biomédica. Nesta área, pode ser aplicado em implantes, parafusos de fixação óssea, microesferas e microcápsulas para liberação controlada de medicamentos, entre outros. Além disto, o PLA encontra um vasto campo de aplicações comerciais mais comuns,

especialmente em embalagens, sejam filmes, ou recipientes termoformados, mas também em aplicações mais duráveis como carcaças de eletrônicos. [3]

A polimerização no estado sólido (Solid State Polymerization – SSP) é um método frequentemente utilizado para polímeros produzidos por policondensação como poliésteres e poliamidas, por exemplo. É amplamente utilizada, no âmbito industrial, na reciclagem de poli (tereftalato de etileno) (PET) pós-consumo, contribuindo para melhoria da qualidade do material reciclado. Sendo o PLA um poliéster, possui potencial para ser submetido a SSP. No entanto, a literatura sobre a aplicação deste processo em PLA é relativamente recente e limitada principalmente à utilização do método como rota alternativa de síntese partindo-se do monômero ácido láctico. A utilização de SSP em PLAs previamente submetidos a processamento é encontrada em poucos trabalhos. [4]

Considerando-se o apresentado, este estudo possui como objetivo a aplicação do processo de polimerização, ou pós condensação, no estado sólido ao PLA submetido a processos degradativos, semelhantes a processamento, que combinam diferentes fatores como cisalhamento, temperatura e umidade. Como objetivos secundários, este estudo dedicou-se também à compreensão dos mecanismos reacionais envolvidos nestes processos degradativos, e à investigação da cinética de cristalização isotérmica destes materiais, por serem algumas das variáveis fundamentais no processo de polimerização no estado sólido.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Poli (ácido láctico) (PLA)

2.1.1. Estrutura e polimerização

O ácido láctico (2-hidroxi-ácido-propanóico), monômero do PLA, cuja estrutura é mostrada na Figura 2.1, é o mais simples em estrutura dos hidroxiácidos, ou seja, ácidos carboxílicos com um de seus carbonos na cadeia substituído por uma hidroxila. Pode ser obtido por rota sintética, que não é comum, e, principalmente, pela fermentação bacteriana de carboidratos. [5]

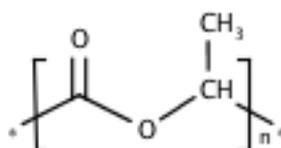


Figura 2.1: Estrutura química do PLA

Sua estrutura apresenta um carbono quiral, ou assimétrico, responsável pela atividade óptica da molécula, sendo esta encontrada na forma de dois enantiômeros, como indicado na Figura 2.2 [5,6]. As nomenclaturas D- e L- se referem ao desvio da luz polarizada causado pela molécula, dextrógiro para a direita e levógiro para a esquerda. Já as nomenclaturas R e S, acompanhadas dos sinais (-) e (+) são as nomenclaturas oficiais IUPAC, e dizem respeito à configuração dos grupos ao redor do carbono quiral e ao desvio da luz polarizada, respectivamente. [3,7]

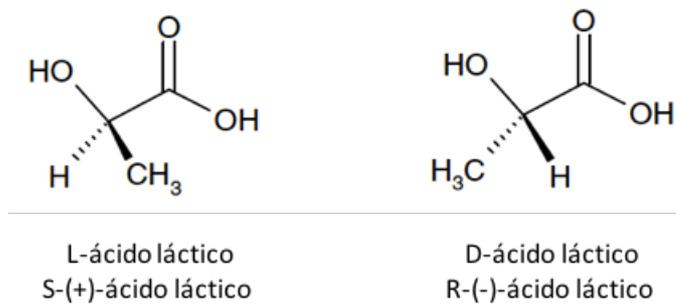


Figura 2.2: Formas enantioméricas do ácido láctico

A isomeria é importante para o processo de polimerização e para as propriedades finais do polímero produzido. Para se obter um polímero semicristalino, com alto ponto de fusão, é necessária a pureza óptica dos monômeros. Para isto deve-se escolher microorganismos que consigam produzir com pureza estereoquímica. A maior parte dos microorganismos produz L-ácido láctico enquanto o isômero D é mais raro de ser encontrado. O ácido láctico sintético normalmente é obtido em uma mistura racêmica dos isômeros. [3,5]

O PLA comercial é então preparado principalmente a partir do isômero L, com porcentagens, de no máximo até 10% de isômero D. Entretanto, existem também blendas entre homopolímeros dos isômeros D e L, que podem atingir propriedades superiores ao homopolímero do isômero L, como uma temperatura de fusão de até 230°C, superior em 50°C ao PLLA. Isto é atingido com a chamada estrutura de cristal estereocomplexo (sc-PLA) na qual as cadeias de PLLA e PDLA estão empacotadas lado a lado em uma estrutura triclinica. Também existem estruturas em blocos de isômeros, os chamados estereoblocos (sb-PLA), que também possuem propriedades diferentes do homopolímero. [3] A nomenclatura de PLLA normalmente se refere ao homopolímero de isômero L, no entanto também é usual, na literatura, utilizar-se a abreviação PLLA para os copolímeros comerciais ricos em isômero L, com até 10% de isômero D. [8] Neste trabalho, a nomenclatura PLLA será utilizada apenas para o polímero

isomericamente puro, enquanto o PLA rico em isômero L, será denominado apenas como PLA.

A síntese do PLA, além do controle óptico requer monômeros de alta pureza, uma vez que impurezas podem interferir no curso da reação. São utilizados geralmente quatro métodos de síntese para a obtenção de PLA, como exemplificado na Figura 2.3.

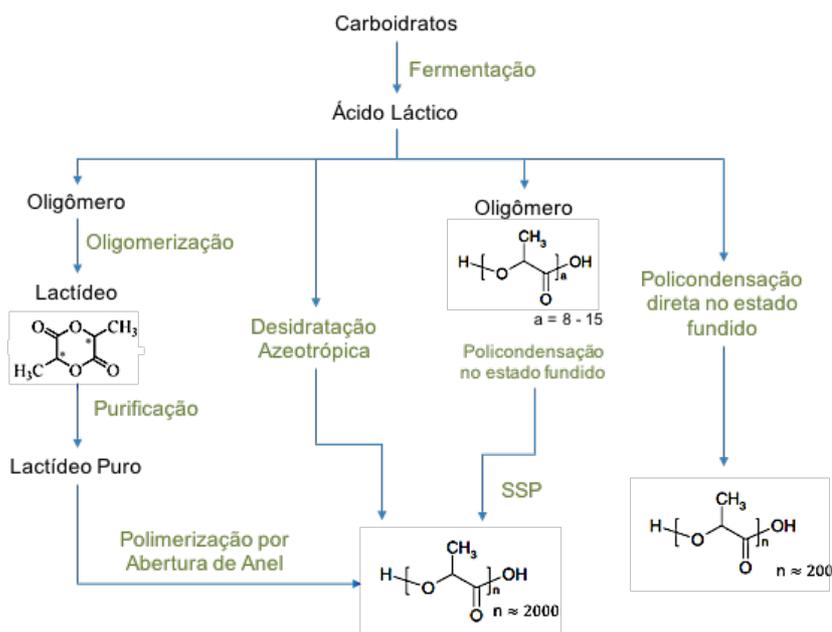


Figura 2.3: Rotas de polimerização do PLA. Adaptado de [5]

A policondensação direta no estado fundido, sob pressão reduzida, e com catalisadores, normalmente produz polímeros com baixa massa molar, pois a remoção da água, fundamental para o deslocamento do equilíbrio em direção à reação de polimerização se torna difícil, conforme o aumento da viscosidade do meio reacional no decorrer desta. Além disto, não há controle da estereorregularidade, resultando em um polímero com propriedades inferiores. [5]

A desidratação azeotrópica é um processo que funciona de maneira semelhante à policondensação direta, porém, o problema da alta viscosidade é eliminado pela reação em solução. Assim, a remoção da água da condensação

é mais efetiva, resultando em polímeros com alta massa molar. Frequentemente utilizam-se agentes secantes, como peneiras moleculares, para a remoção desta água do solvente, possibilitando seu reaproveitamento, quando tem-se em mente questões ambientais. O solvente também deve ter uma temperatura de ebulição adequada à reação, restringindo as escolhas. Outras desvantagens deste tipo de polimerização envolvem a necessidade de precipitação para recuperação do polímero e secagem, etapas que aumentam o tempo de produção. [3,9]

A polimerização por abertura de anel – Ring Opening Polymerization (ROP) – é a rota mais estudada e aplicada comercialmente, por possibilitar o controle fino de variáveis da reação. A síntese do polímero parte do seu dímero cíclico, o lactídeo. Este, por sua vez é preparado a partir da quebra de oligômeros de ácido láctico sob altas temperaturas e baixa pressão, na presença de catalisadores. Como o ácido láctico é opticamente ativo, seu dímero pode apresentar três diferentes combinações de estereoisômeros, DD-, LL e DL, exemplificados na Figura 2.4 A existência destes isômeros é importante no controle da estereoquímica da reação de polimerização.[5,10]

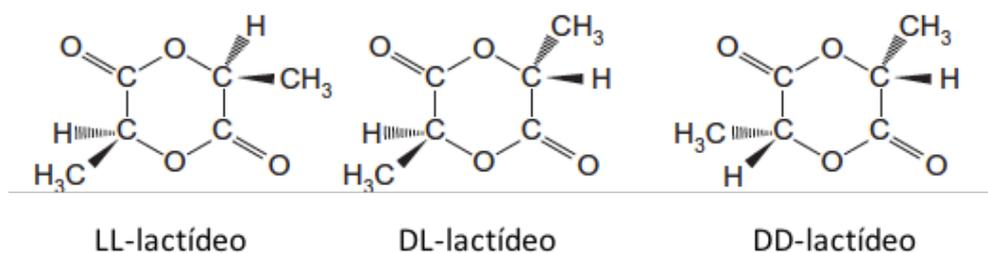


Figura 2.4: Estereoisômeros do lactídeo [1]

A reação de polimerização destes lactídeos, como ilustrada na Figura 2.5, pode ser realizada por diferentes mecanismos, como por polimerizações aniônicas, iniciadas por um ataque nucleofílico à carbonila, seguida de clivagem acil-oxigênio; catiônicas, iniciadas por iniciadores catiônicos que se ligam aos grupos terminais ésteres e por coordenação-inserção com o uso de catalisadores estereoespecíficos, sendo este último, o mais estudado. [5]

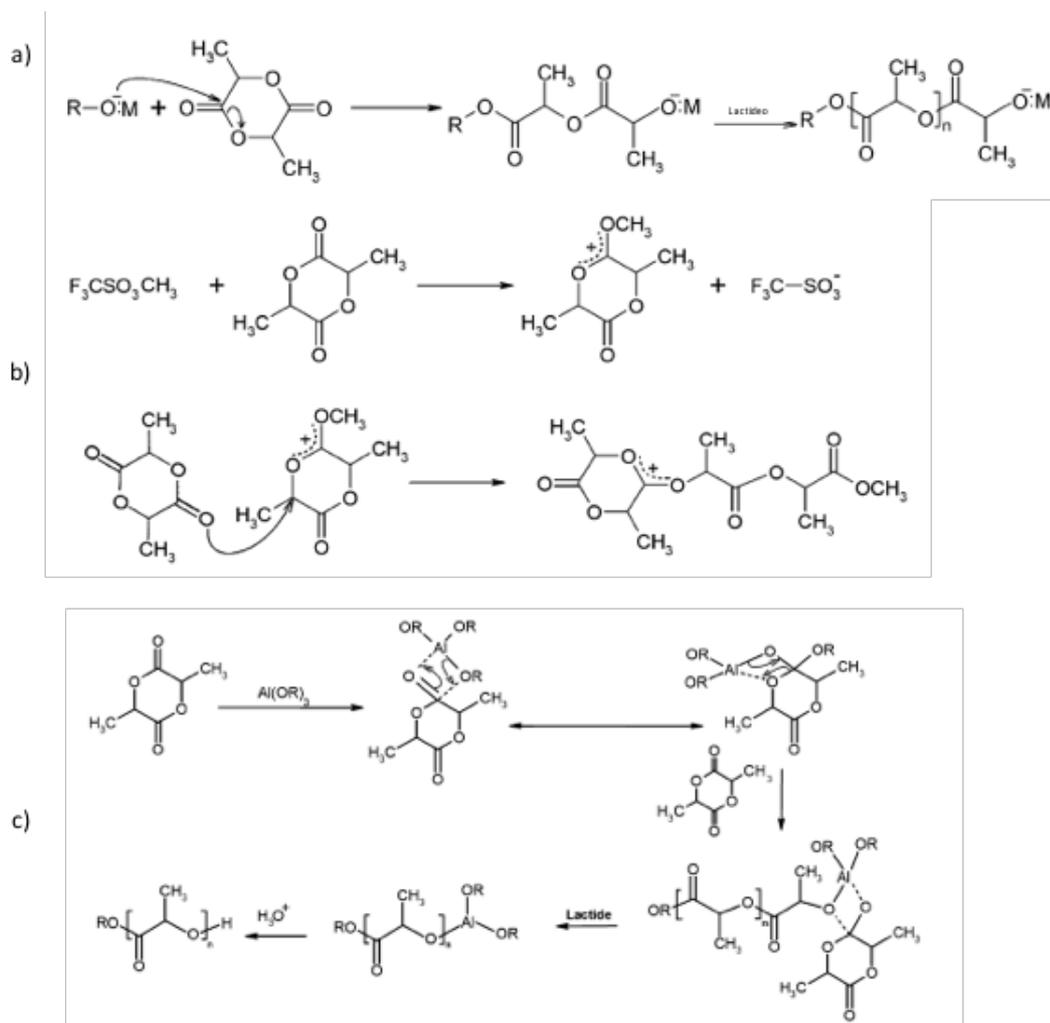


Figura 2.5: Reações de polimerização por abertura de anel (ROP): a) aniônica, b) catiônica e c) por coordenação. Adaptado de [5]

A quarta rota conhecida de polimerização do PLA apresentada na Figura 2.3, é a que combina a polimerização em massa no estado fundido ao processo de polimerização no estado sólido. Neste caso, o ácido láctico é desidratado e oligomerizado, posteriormente submetido à polimerização no estado fundido. O diferencial deste processo é a aplicação de SSP ao polímero de baixa massa molar obtido, após um processo de cristalização, responsável pelo aumento da massa molar. No entanto, até o presente, esta rota não é conhecida por sua aplicação industrial.

2.1.2. Propriedades

O PLA é conhecido por apresentar, além de suas características de biodegradabilidade e biocompatibilidade, boa processabilidade. Sua estrutura quiral, já discutida anteriormente, provoca uma larga faixa de possibilidades para propriedades físicas e mecânicas, consequências da variação da sua composição de isômeros L e D em seus copolímeros, além das variações em sua massa molar, as quais, independentemente da composição isomérica, causam aumento da temperatura de fusão cristalina diretamente proporcional ao aumento de \overline{M}_n . [1,5]

O PLLA, composto majoritariamente de isômero L, possui temperatura de fusão cristalina entre 170°C e 180°C e sua transição vítrea está entre 55 e 65°C. Enquanto o PDLLA, copolímero composto pelos isômeros D e L em proporções acima de 10%, normalmente é amorfo com temperatura de transição vítrea entre 50 e 59°C. O homopolímero possui uma faixa de processamento entre 185 e 190°C, no entanto, nestas temperaturas, o polímero está sujeito a reações que levam à redução de massa molar, como cisões de cadeia e despolimerização (*unzipping*) entre outros tipos de degradação térmica, que serão discutidos posteriormente. [6]

Isto torna a janela de processamento do homopolímero muito estreita. Para a melhoria desta condição, há a introdução de pequenas quantidades de isômero D no homopolímero de isômero L, o que causa a diminuição de sua temperatura de fusão, porém causa também a diminuição do grau de cristalinidade do polímero por alterar, tornando mais lenta, a sua cinética de cristalização, [6] como será detalhado nas seções seguintes. O PLLA apresenta uma cristalinidade de cerca de 70%, enquanto os polímeros comerciais, que apresentam pequenas porcentagens de isômero D, possuem cristalinidade menor. Porém, o PLA é altamente dependente da sua história térmica, pois o resfriamento rápido, como o encontrado em processos de injeção, por exemplo, resulta em um material amorfo. Sua cristalinidade pode, no entanto, ser recuperada em tratamentos térmicos entre T_g e T_m . [1]

O comportamento mecânico do PLA é semelhante ao do poliestireno (PS), por ser originalmente frágil, com baixa resistência ao impacto e baixo alongamento na ruptura. Entretanto, sua resistência à tração e seu módulo elástico são comparáveis ao poli (tereftalato de etileno) (PET), mas a sua baixa tenacidade limita seu uso em aplicações que necessitam deformação plástica em altos níveis de tensão. A comparação das propriedades mecânicas entre os três polímeros é mostrada na Tabela 2.1

Tabela 2.1: Propriedades mecânicas do PLLA em comparação a outros polímeros. Adaptado de [10]

	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Deformação na ruptura (%)	Resistência ao impacto Izod (J/m)
<u>PLLA</u>	59	3.8	4-7	26
<u>PS</u>	45	3.2	3	21
<u>PET</u>	57	2.8 – 4.1	300	59

As propriedades mecânicas do PLA são dependentes do grau de cristalinidade e de sua distribuição de massas molares, além de serem alteráveis por modificações como a adição de plastificantes, como o polietileno glicol, ou por blendas com diversos polímeros como a policaprolactona (PCL), e também pela adição de cargas e fibras reforçantes.[10]

2.2. Degradação do Poli (ácido láctico)

A degradação do PLA depende do ambiente em que ocorre e das variáveis a que este processo está submetido, como temperatura, taxas de deformação (cisalhamento ou extensão) e umidade, por exemplo.

Em condições nas quais a temperatura não é fator predominante e há a presença de umidade, o PLA será degradado principalmente pelo mecanismo de hidrólise. Este é um dos principais fatores, na biodegradação do PLA em ambiente de descarte, chamado de degradação abiótica química.[11]

A reação de hidrólise de um poliéster resulta na produção de cadeias de menor massa molar, com uma terminação álcool e outra ácido carboxílico. A redução das cadeias implica em um aumento dos finais de cadeia, resultando em um aumento da concentração de grupos carboxila (COOH). Para os α -hidróxi-ácidos, como o PLA, a constante de dissociação dos grupos ácidos é maior do que a de outros poliésteres alifáticos, aumentando a acidez do meio com o decorrer da reação. [12]

A velocidade de uma reação é dependente da concentração dos reagentes, no caso da hidrólise de um poliéster, água e éster, ou seja, $v = k.[ROOR].[H_2O]$. No entanto, o efeito causado pelo aumento de acidez no meio reacional é significativo, assim, diz-se que a reação de hidrólise do PLA é auto-catalítica, ou seja, catalisada pelos seus produtos. A velocidade de reação desta hidrólise, portanto, depende da concentração de ROOH de forma que, $v = k'.[ROOR].[H_2O].[ROOH]$, sendo que k' depende também da constante de dissociação do ácido. além das concentrações de éster e água mencionadas anteriormente. [12]

Em adição ao efeito auto-catalítico, a hidroflicidade do polímero aumenta com o aumento dos grupos terminais, o que é seguido por um aumento da absorção de água pelo material, contribuindo para o efeito geral de progressão da degradação e aumento de sua velocidade. [12]

O mecanismo de hidrólise do PLA depende da acidez do meio em que está inserido. Em um meio básico, ilustrado na Figura 2.6, há a liberação de dímeros cíclicos, explicada por uma reação de transesterificação intramolecular, na qual um ataque eletrofílico no segundo carbono com grupo carbonila leva à eliminação de um dímero cíclico, posteriormente aberto em duas moléculas de ácido láctico. Também pode haver um ataque alcalino a qualquer um dos carbonos da ligação éster, levando a uma degradação intramolecular, com a formação de duas moléculas menores, como exemplificado também na Figura 2.6. [11]

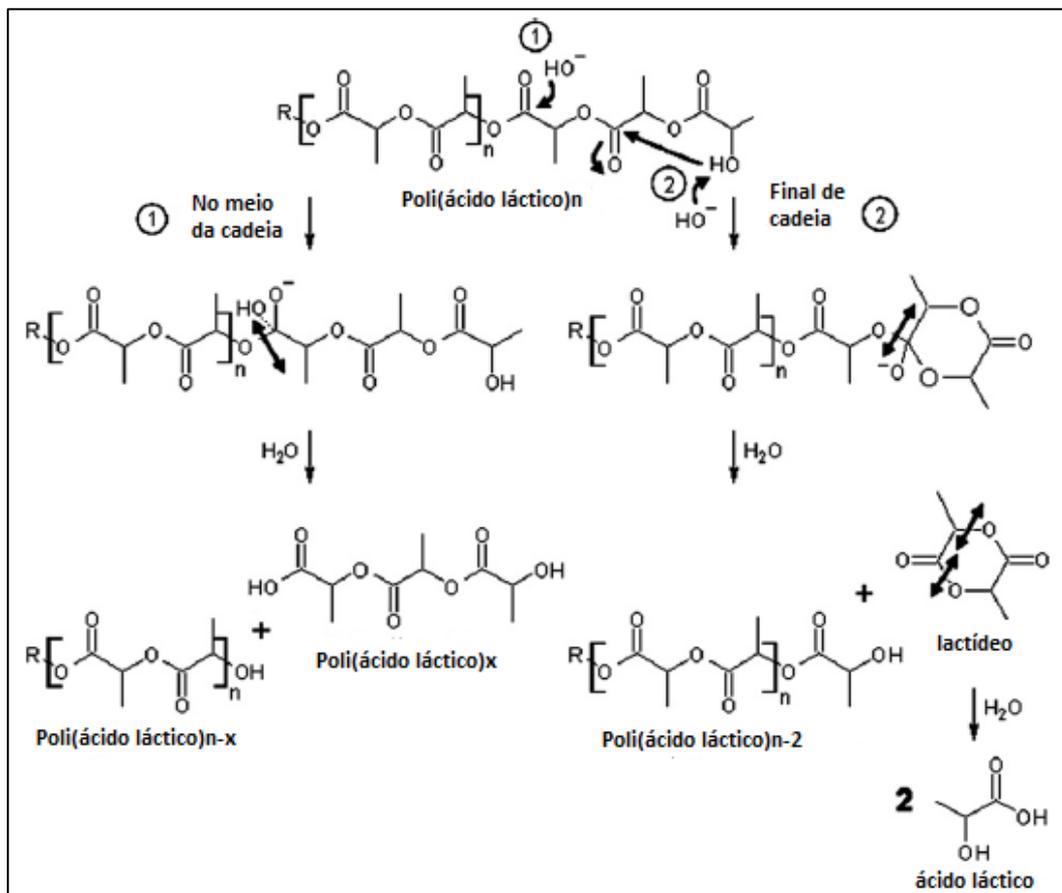


Figura 2.6: Hidrólise do PLA em meio alcalino, adaptado de [11]

Já em meio ácido, como na Figura 2.7, há a protonação da hidroxila dos grupos finais, que leva à formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular, promovendo a liberação de uma molécula de ácido láctico, apenas diminuindo o

grau de polimerização da molécula. Também pode ocorrer uma protonação aleatória de algum dos carbonos do grupo éster levando à quebra em dois fragmentos de menor massa molar. [11]

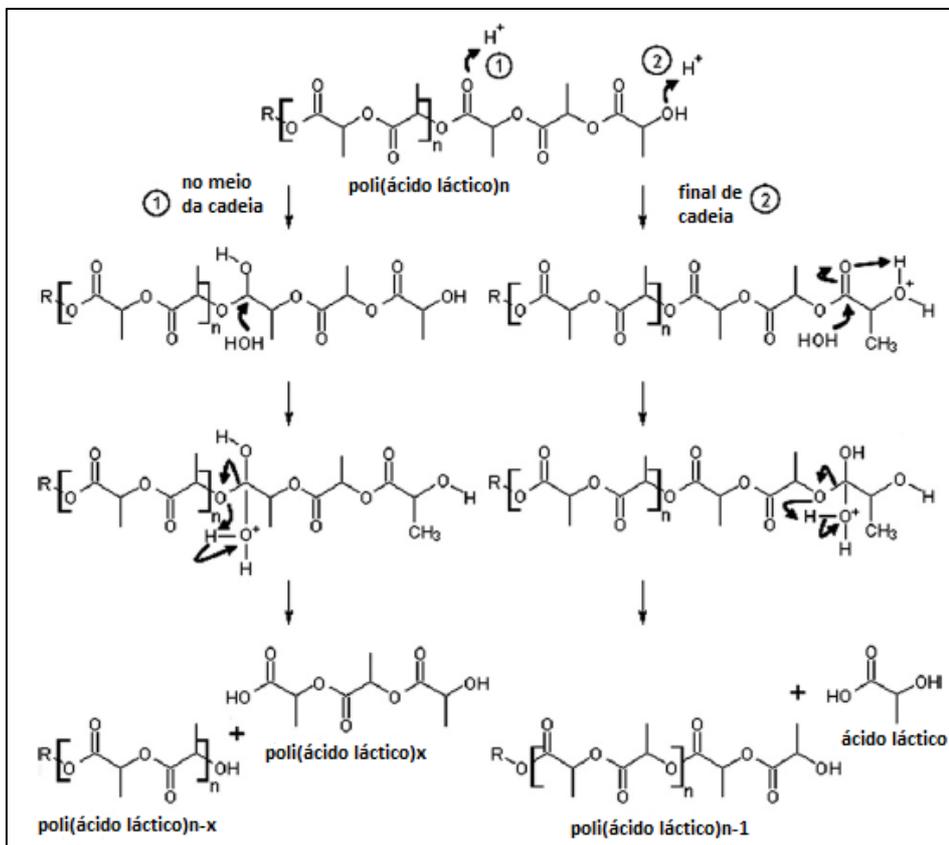


Figura 2.7: Hidrólise do PLA em meio ácido, adaptado de [11]

A cisão de cadeia aleatória seria a hipótese natural, uma vez que todos os ésteres na cadeia teriam a mesma possibilidade de sofrer o ataque da água. Entretanto, a análise por ressonância magnética nuclear (RMN) dos produtos da reação de hidrólise mostram que a cisão no éster terminal possui uma constante de reação maior que a cisão aleatória, e que, portanto, o primeiro processo é dominante. [12]

Estudos posteriores sugerem também que, em ambos os ambientes de pH, a cisão nos finais de cadeia é preferencial, considerando-se os mecanismos e a reatividade dos carbonos terminais. Na reação dos finais de cadeia, são

formados anéis de 5 ou 6 membros na hidrólise ácida e básica, respectivamente. Estas são estruturas estáveis que facilitam seu desprendimento da cadeia principal. Além disto, a reatividade dos carbonos terminais foi determinada como cerca de duas ordens de grandeza superior à reatividade dos outros carbonos, o que é atribuído à diminuição de efeitos estéricos pela maior hidroflicidade dos finais de cadeia. [13,14]

A hidrólise sofre influência da temperatura, de maneira geral, a velocidade de hidrólise aumenta com o aumento da temperatura, notavelmente acima de T_g . Acima de T_g , há o ganho de mobilidade das cadeias na fase amorfa, facilitando a difusão e aproximação das moléculas de água da cadeia. Se o PLA é semicristalino, sua hidrólise será não homogênea em relação às cadeias. As cadeias no domínio cristalino são menos acessíveis à água e, desta forma, a reação abaixo de T_m resultará na redução de massa molar de parte delas apenas, resultando em uma distribuição de massas molares deslocada para valores menores, mas com um ombro em massas um pouco maiores, correspondentes às cadeias presas na fase cristalina, pouco afetadas pela degradação. Acima de T_m a degradação ocorre de maneira homogênea, deslocando sua curva de distribuição de massas molares para regiões de menor massa molar sem alteração em seu formato. [3]

Quando não há presença de água, e a temperatura é envolvida como uma das principais variáveis do processo degradativo, podem ocorrer diversos mecanismos, radicalares ou não radicalares, propostos na literatura por diversos autores, sendo alguns destes descritos a seguir.

A transesterificação intramolecular é considerada por alguns autores como o principal mecanismo de degradação no estado fundido. A cadeia, ao enovelar-se na conformação aleatória, pode realizar os mecanismos descritos na Figura 2.8, liberando oligômeros cíclicos, (rotas 1 e 2) e também produtos voláteis como monóxido de carbono e aldeídos (rota 3). A presença destes oligômeros e sua proporção nos produtos identificáveis de degradação suportam essa teoria. [15] Entretanto, esta reação é uma reação reversível e sua taxa depende da volatilidade dos oligômeros cíclicos liberados. [16,17] A reação é

uma reação do tipo *backbiting*, que envolve a participação dos grupos OH dos finais de cadeia, em todos os mecanismos, a cadeia principal continua possuindo um grupo OH em seu final, o que pode continuar o processo, causando novas clivagens. [15]

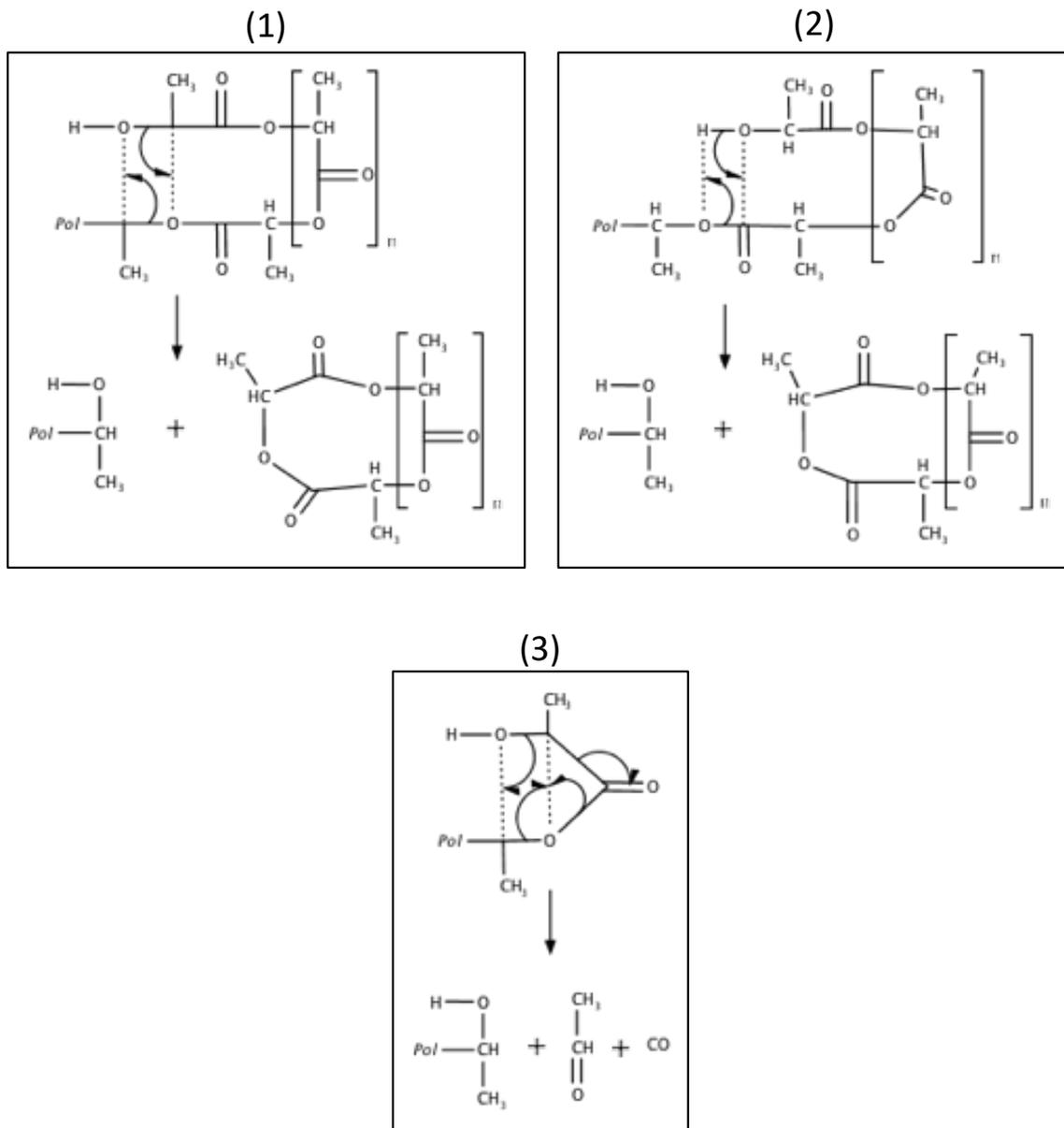


Figura 2.8: Reações de transesterificação intramolecular na degradação de PLA

Reações semelhantes às ocorridas na transesterificação intramolecular podem ocorrer entre segmentos de duas cadeias diferentes, ao invés de ocorrer na mesma cadeia enovelada. Porém, este mecanismo é frequentemente desconsiderado em muitos trabalhos na literatura. [16]

Outra reação não radicalar é a chamada cis-eliminação que ocorre com a formação de uma estrutura cíclica nos finais de cadeia, que se desprende, transformando-se em ácido acrílico, principalmente, mas também em oligômeros com duplas ligações finais, como exemplificado na Figura 2.9, dependendo do átomo ou grupo funcional representado por R. Esperava-se que a cis-eliminação fosse o principal mecanismo de degradação do PLA, considerando-se que este é o principal mecanismo de degradação do polihidroxibutirato (PHB), que possui um grupo metila em seu monômero com reatividade semelhante ao grupo metila do PLA. Entretanto, a pequena proporção de ácido acrílico detectada na composição dos produtos de degradação sugere que este é um mecanismo secundário. [17]

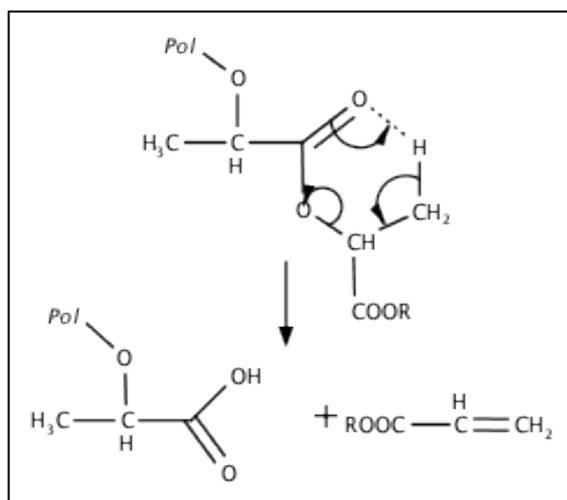


Figura 2.9: Mecanismo de cis-eliminação na degradação térmica de PLA

A degradação radicalar também contribui para a diminuição da massa molar de PLA submetido à elevadas temperaturas. Alguns autores consideram que a reação radicalar ocorra apenas a temperaturas acima de 270°C. [16] Porém em um ambiente como o de uma extrusora com a presença de atmosfera

oxidante e de cisalhamento, há uma diminuição na energia das ligações C-O onde podem ocorrer homólises em quaisquer pontos da cadeia [18]. Alguns estudos apontam também resultados nos quais a eficiência de estabilizantes que desativam radicais (como Irganox 1010, Irganox 1076 e hidroquinona) é mostrada na manutenção da massa molar em processamento. [15,18,19] Isto também suporta a hipótese da existência de reações radicalares em temperaturas inferiores a 270°C. A presença de cetenas (estruturas do tipo R-HC=C=O) e de CO₂ pode ser indicativo da ocorrência destas reações. [15,17] Os possíveis mecanismos para tais reações estão ilustrados na Figura 2.10.

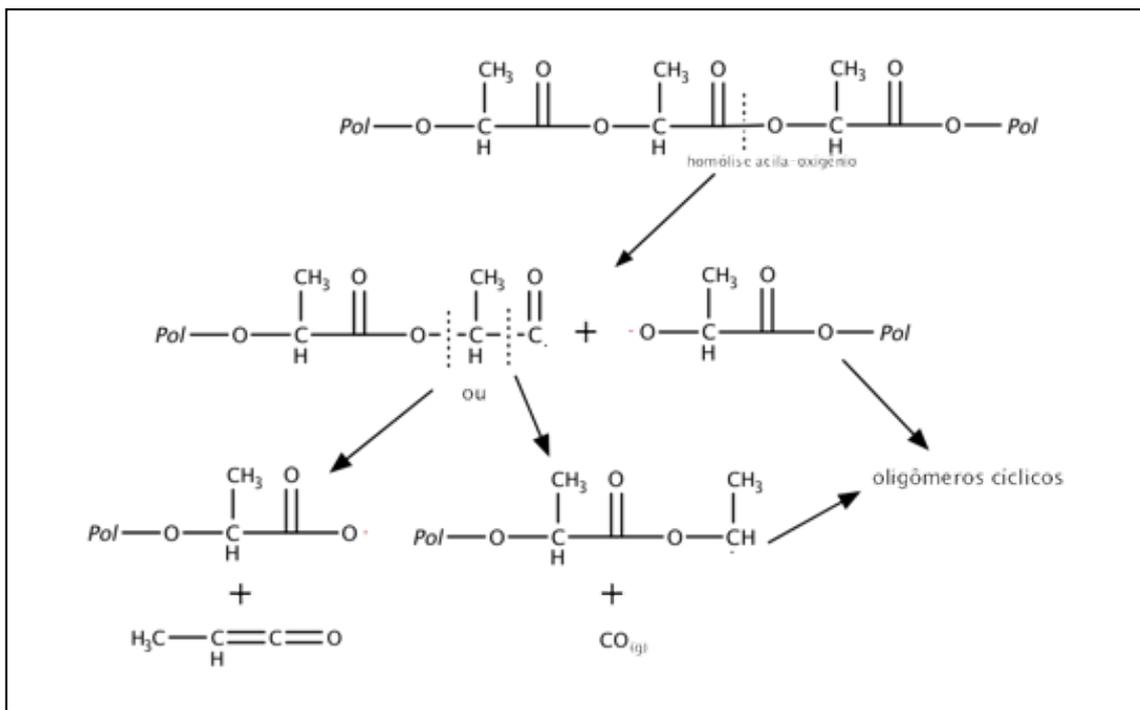
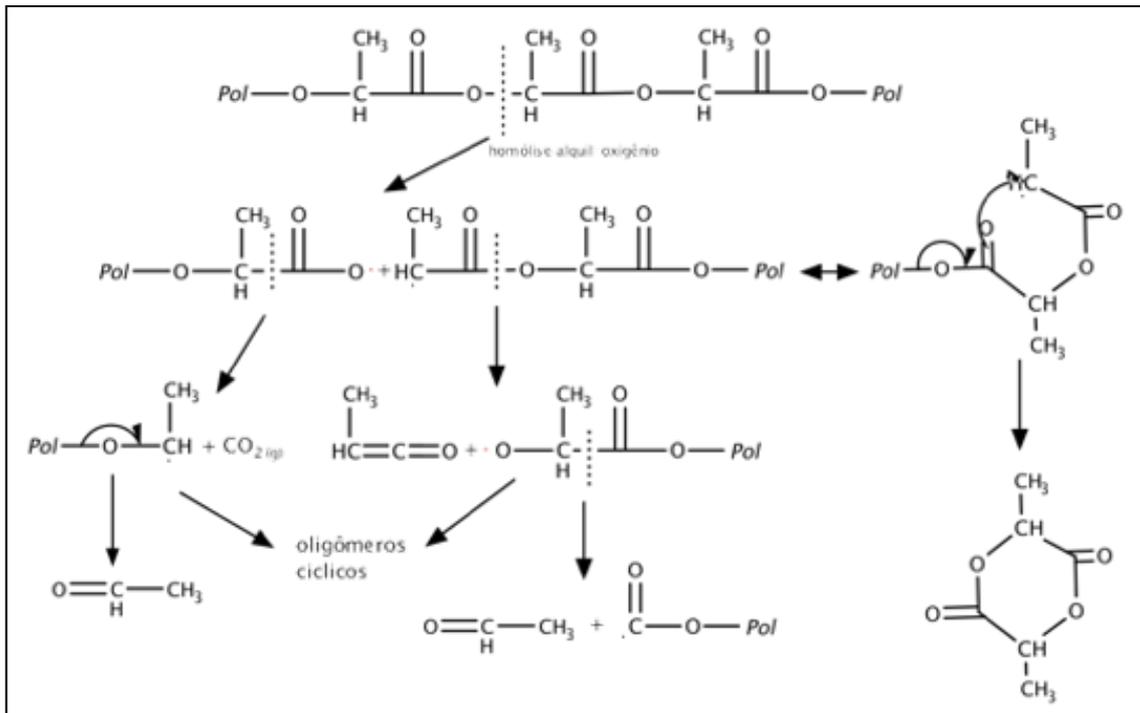


Figura 2.10: Possíveis reações radicais na degradação de PLA. Adaptado de [13]

Os catalisadores mais comuns na produção de PLA são sais à base de estanho. Diversos autores apontam o efeito de aceleração da degradação promovido por íons de estanho que podem estar livres na massa polimérica

devido a resíduos de catalisador. O mais conhecido mecanismo de degradação catalisado por Sn é a chamada despolimerização (*unzipping*), representada na Figura 2.11. [3] Entretanto, há divergências na literatura a respeito da predominância deste tipo de degradação, baseando-se na quantidade de lactídeo detectada em produtos de reação. [15,17,20]

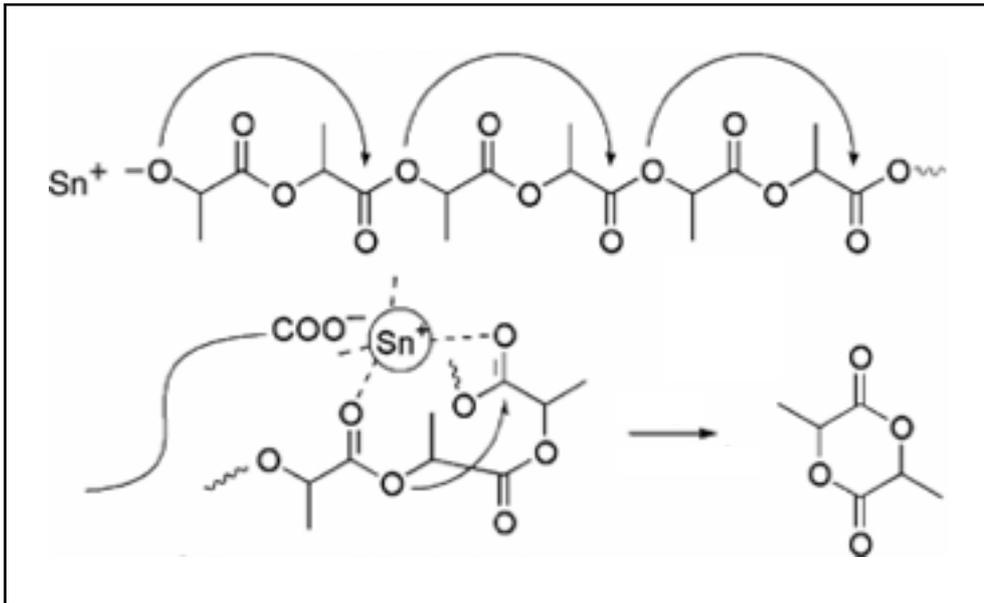


Figura 2.11: Mecanismos de despolimerização e liberação seletiva de lactídeo catalisada por Sn. [3]

O estudo dos mecanismos de degradação mostra-se importante para o objetivo final de submeter PLA degradado ao processo de SSP, pois dependendo do processo degradativo a que este polímero foi submetido, diferentes finais de cadeia são gerados. Considerando-se a reação de extensão de cadeia pretendida, o ideal é que existam finais de cadeia álcoois e ácidos carboxílicos. Entretanto, alguns mecanismos produzem estruturas como duplas ligações, que não serão capazes de atuar nesta reação.

2.3. Cristalização isotérmica do poli (ácido láctico)

O estado cristalino é tradicionalmente definido, para materiais com repetição estrutural tridimensional, por apresentar o fenômeno de difração dos raios-X e a transição termodinâmica de primeira ordem conhecida como fusão, caracterizada por uma descontinuidade na dependência volume-temperatura e

uma entalpia associada a ela. [21] No entanto, para a maioria dos polímeros, há uma série de características como padrões de difração largos e difusos e eventos de fusão em uma faixa relativamente larga de temperatura, que indicam que polímeros cristalizáveis se apresentam no estado sólido como uma mistura de fase amorfa e fase cristalina, consequência de suas cadeias longas e o emaranhamento inerente a estes comprimentos. Esta mistura de fase amorfa e cristalina é caracterizada frequentemente pelo chamado grau de cristalinidade (X_c). O grau de cristalinidade de um polímero pode ser determinado portanto por diversas técnicas experimentais como densidade, entalpia de fusão, difração de raios-X, absorção no infravermelho, entre outras. [21,22] É, então, definido como uma fração ou porcentagem da propriedade medida para o material real em relação a um valor teórico ou referência de um material totalmente cristalino.

A cristalização ocorre para polímeros em uma faixa de temperaturas que está entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m). A velocidade com que a estrutura cristalina se forma, ou seja, a taxa de cristalização, depende da competição entre os fenômenos de nucleação e de transporte no fundido, que gera o crescimento dos núcleos. Quanto mais próximo de T_m , a nucleação decresce e se torna a etapa limitante, enquanto próximo à T_g , a mobilidade diminui e o crescimento se torna limitador do processo. Desta forma, o padrão característico da taxa de cristalização geral em função da temperatura possui um máximo, dando o formato parabólico (*nose shape*) da curva. [23]

Avrami [24–26] foi um dos pioneiros na determinação quantitativa do desenvolvimento da cristalinidade. Sua teoria baseia-se na analogia de gotas de chuva caindo sobre a superfície de um lago e produzindo em consequência ondas circulares que se expandem e atingem toda a superfície. Estas ondas em crescimento são a representação do crescimento dos cristais. Na analogia, estes pingos poderiam cair ao mesmo tempo ou esporadicamente, o que é representativo do mecanismo de nucleação deste cristais. Desenvolvendo a probabilidade de um ponto da superfície não ser atingido por nenhuma frente cristalina, obtém-se a equação de evolução do grau de cristalinidade em função

do tempo, conhecida como equação de Avrami, frequentemente expressa na forma logarítmica:

$$\ln(1 - X_r) = -k t^n \quad (2.1)$$

X_r é o grau de cristalinidade absoluto obtido, e t o tempo de cristalização isotérmica, já k e n são os ditos parâmetros cinéticos, e estão relacionados ao mecanismo de cristalização. k relaciona-se à velocidade de nucleação e crescimento da fase cristalina, enquanto n relaciona-se à morfologia destes cristais. A solução que produz coeficientes n inteiros entre 1 e 4 relaciona-se com morfologias esféricas, cilíndricas ou em forma de disco, representando crescimento uni, bi ou tridimensional. Embora, para mecanismos controlados pela difusão, onde ocorrem altas taxas de impurezas não cristalizáveis, o crescimento é melhor expresso por $r = Gt^{1/2}$, causando o aparecimento de expoentes fracionários como 3/2 e 5/2 [23]

A equação de Avrami, embora largamente aplicada para polímeros, não foi desenvolvida especificamente para este fim, de forma que algumas considerações que foram assumidas para seu desenvolvimento podem levar a complicações, que demandam confirmações morfológicas paralelas principalmente em relação à geometria, como:

- O volume da massa polimérica não permanece constante durante a cristalização
- A taxa de crescimento não permanece constante
- O número de núcleos não pode crescer continuamente, mas alcançar um limite, especialmente após a exaustão de núcleos heterogêneos
- A morfologia não se ajusta à geometria em questão
- Pode haver cristalização em dois estágios
- Pode ocorrer aperfeiçoamento cristalino após a cristalização, conhecido como cristalização secundária

Assim, apesar de fornecer dados sobre a cinética global de cristalização, a teoria trata apenas de cristalização primária quiescente e não traz informações sobre a organização molecular nos cristais e a estrutura das entidades cristalinas. [23]

Desta forma, as teorias de Hoffman [27–29] postulam sobre a taxa de crescimento de cristais ($G(t)$) em três diferentes regimes de cristalização dependentes da taxa de nucleação de superfície (formação de núcleos secundários sobre o substrato de material fundido) e a taxa de crescimento destes núcleos sobre o substrato.

O regime I é definido por um crescimento rápido destes núcleos em relação à formação dos núcleos espontâneos de cadeias organizadas no fundido, ou seja, a taxa de nucleação seria menor que a taxa de crescimento. Neste caso, haveria o esgotamento das cadeias que completariam o volume do cristal. No regime II há o contrário, a taxa de nucleação é alta, ou seja, formam-se muitos núcleos, mas seu crescimento é mais lento. No regime III, como a nucleação é alta, não há a formação de esferulitos tão perfeitos quanto os formados no regime I. O chamado regime III de cristalização ocorre quando há a possibilidade de uma cadeia que já faz parte de um cristal não realizar muitas dobras e estar a uma distância suficiente para que haja sua reentrada em outra posição da lamela, ou em outra lamela adjacente. [22,23]

Com relação ao PLA, sua cinética de cristalização, grau de cristalinidade e propriedades térmicas dependem de algumas de suas variáveis estruturais como, principalmente, massa molar e pureza óptica, bem como de suas condições de polimerização, história térmica, entre outros. A cinética de cristalização do PLLA tem sido mais amplamente estudada, pois é a forma de isomeria mais comum. Embora acredita-se que ambas as formas isomericamente puras apresentem comportamentos similares de cristalização e polimorfismo, porém com a quiralidade da molécula em sentido oposto na estrutura cristalina. O PLLA é um polímero com uma cristalinidade máxima de 60 a 70% e possui cristalização lenta, com o mínimo tempo para obtenção de 50% de cristalinidade relativa (tempo de meia cristalização ou *half-time of*

crystallization) da ordem de alguns minutos, o que geralmente é lento para as rotas de processamento comercial. [3,8]

O PLLA apresenta polimorfismo, que é devido ao fato da existência de pelo menos três formas cristalinas em que pode ser encontrado. A forma α é a mais comum, e se desenvolve a partir de cristalização do fundido ou a frio e por fiação, em solução, em baixas temperaturas ou velocidades. Na forma α , a cadeia é uma hélice à esquerda, de configuração 10_3 , ou seja, 10 meros a cada 3 voltas da hélice, que se dobra em uma célula unitária ortorrômbica de parâmetros: $a = 1,06 \text{ nm}$; $b = 6,16 \text{ \AA}$ e $c = 2,88 \text{ nm}$. [30,31] A estrutura da forma α está ilustrada na Figura 2.12.

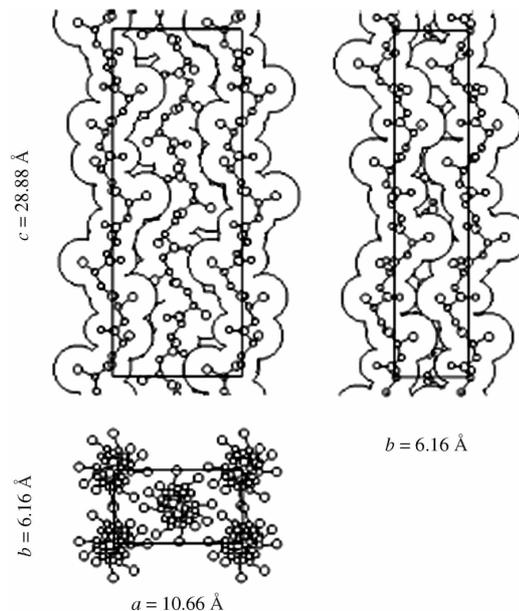


Figura 2.12: Estrutura cristalina da forma cristalina α do PLLA. [3]

A forma β é originada da deformação mecânica da forma α , ou de processos de fiação em solução em altas temperaturas ou velocidades. Há divergências na literatura sobre os parâmetros de rede e sobre a estrutura da célula unitária da forma β , alguns autores sugerem uma célula ortorrômbica, enquanto alguns estudos recentes apontam uma forma trigonal, chamada frustrada, com $a = b = 1,052 \text{ nm}$ e $c = 0,88 \text{ nm}$, capaz de acomodar a orientação

de cadeias vizinhas originada de uma cristalização com maior velocidade e estiramento. A forma γ é obtida apenas na cristalização epitaxial de PLLA em substrato de hexametilbenzeno, com duas hélices antiparalelas do tipo 3_1 em uma célula ortorrômbica com parâmetros $a = 0,995$ nm, $b = 0,625$ nm e $c = 0,88$ nm. [30–32].

Como em condições de processo comuns, a estrutura mais comum obtida é a da fase α , esta é normalmente a mais estudada. Na cristalização isotérmica de PLLA, em temperaturas abaixo de 120°C , observa-se, no entanto, que a formação de cristais α é substituída pela formação de cristais pseudo-hexagonais, chamados de α' . Na faixa de 100°C a 120°C , é possível encontrar ambas as formas, enquanto que, abaixo de 100°C , apenas existe a forma α' . Esta forma chamada α' possui a mesma estrutura helicoidal da fase α , de hélice 10_3 porém com maior desordem conformacional, como evidenciado por diversas técnicas. [8]

Na difratometria de raios-x (DRX) de PLLA cristalizado a temperaturas abaixo de 120°C , mostrada na Figura 2.13, é possível observar pequenas diferenças no espectro comparando-se a amostras cristalizadas acima desta temperatura. A forma cristalina de temperaturas menores apresenta um deslocamento dos picos principais, (110)/(200) e (203)/(113), para menores valores de 2θ , além da ausência de picos em valores de 2θ em $12,5^\circ$, $20,8^\circ$ e $27,4^\circ$. [33]

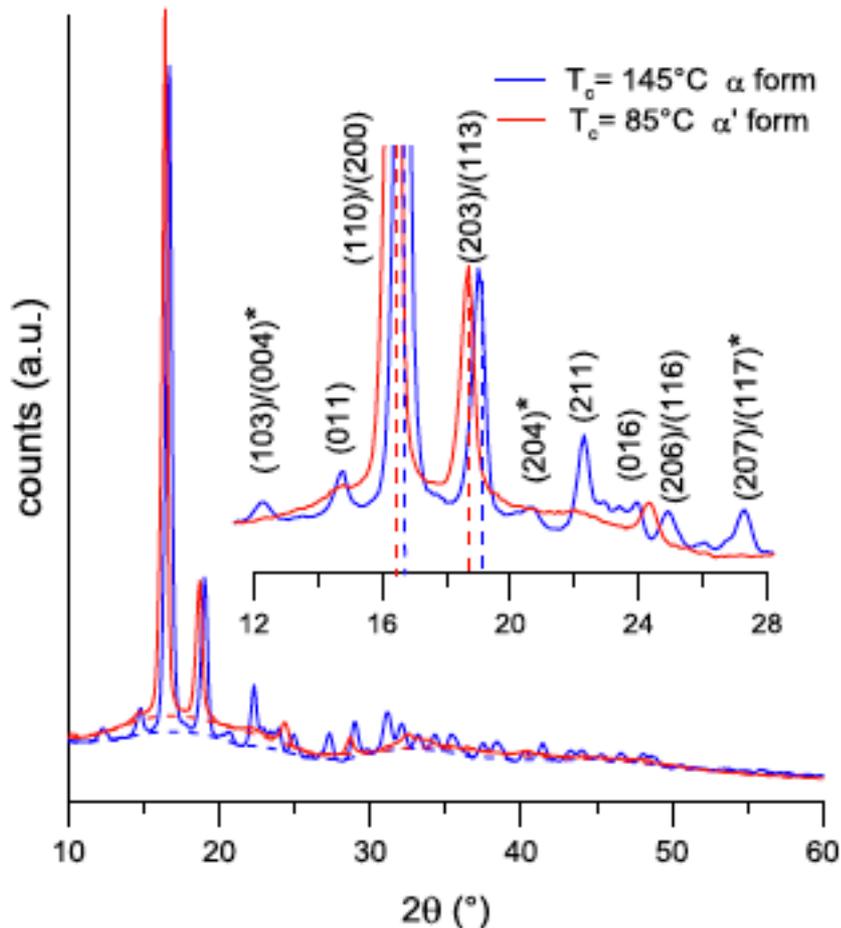


Figura 2.13: Difratoograma de raios-X de PLLA cristalizado a diferentes temperaturas

Observando-se dados de espectroscopia no infravermelho de amostras cristalizadas a estas diferentes temperaturas é possível supor que a estrutura de empacotamento 10_3 helicoidal da fase α tem empacotamento menos denso nesta fase de menores temperaturas, e dada a similaridade destas fases em DRX, a fase de baixas temperaturas pode ser denominada como α' , uma modificação de α . [34] Por apresentar esta maior desordem estrutural, a fase α' possui menor temperatura de fusão e entalpia de fusão que a fase α . Em cristais isomericamente puros, a fase α' tem T_m igual a 150°C , enquanto a fase mais perfeita possui T_m de 180°C . [33]

A presença de pequenas quantidades de isômero D, como no PLA comercial, definido então como copolímero aleatório, diminui a velocidade do

processo de cristalização. As unidades D são excluídas da estrutura cristalina de formada por estereoisômeros L, o que resulta em uma menor temperatura de fusão dos copolímeros. Tanto a taxa de crescimento como a de nucleação são reduzidas pela segregação das porções com isômeros D da estrutura. [8,35]

A Figura 2.14 mostra o efeito da concentração de isômeros D na taxa de crescimento isotérmico de cristais em PLA. Primeiramente, é importante observar que ocorre uma descontinuidade na tradicional curva parabólica de crescimento de esferulitos em função da temperatura. Há um máximo próximo à temperatura de 100°C e a partir de 110°C a curva muda de perfil. Isto normalmente é associado a uma transição do regime II para o regime III de crescimento. Esta descontinuidade não está relacionada, entretanto, com alterações no mecanismo de nucleação ou na forma dos esferulitos. [8,30]

O polimorfismo α'/α é ainda mantido para os copolímeros contendo 2 a 4% de isômero. No entanto, a forma da curva é alterada. A descontinuidade nas curvas é mais suave para os copolímeros, e a taxa máxima de cristalização é deslocada para temperaturas mais altas, na região onde há predomínio de cristais α , enquanto no homopolímero, o máximo principal está na região de cristais α' . Além disto, a taxa máxima de crescimento de esferulitos diminui de 7 $\mu\text{m}/\text{min}$ para 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ com a inserção de 4% de isômero D, pela exclusão destes da estrutura como explicado anteriormente. Durante o curso da cristalização, há um enriquecimento da fase amorfa em isômeros D, o que além de diminuir a velocidade de crescimento, diminui a máxima cristalinidade alcançável. No entanto, a temperatura inferior de crescimento de cristais não é afetada pela variação de pureza óptica, pois não causa efeitos consideráveis na variação de T_g . [8]

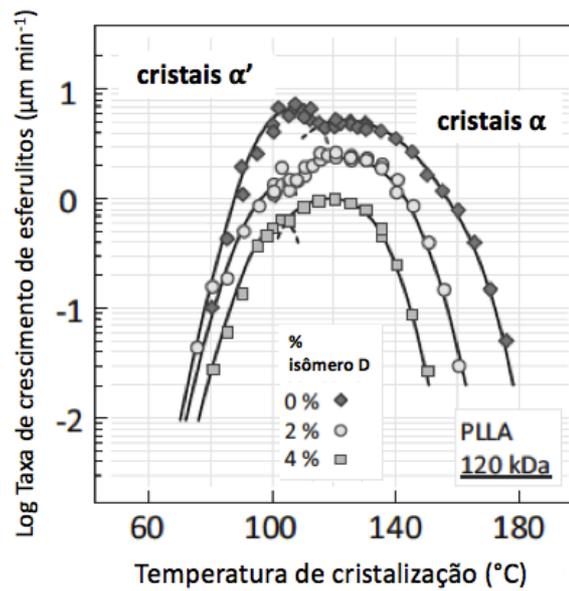


Figura 2.14: Taxa de crescimento de esferulitos de PLLA com diferentes porcentagens de isômero D em função da temperatura de cristalização isotérmica. Adaptado de [8]

A massa molar das moléculas também influencia a cinética de cristalização. A taxa de crescimento e a taxa global de cristalização são diminuídas pelo aumento da massa molar, por causar aumento na viscosidade da massa fundida. Acredita-se que a nucleação, entretanto, seja pouco afetada pela variação de massa molar pois esta depende de movimentação em pequena escala e não de movimentos cooperacionais de longo alcance. [8] No caso do PLLA, a variação da massa molar média afeta a cinética de cristalização como pode ser observado na Figura 2.15.

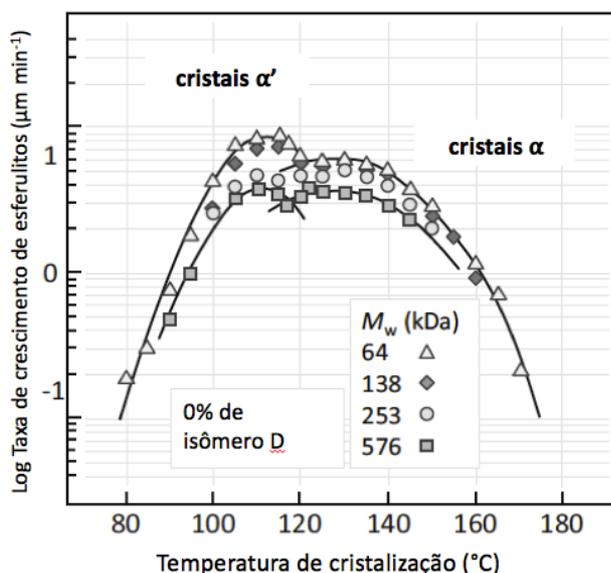


Figura 2.15: Taxa de crescimento de esferulitos de PLA com diferentes massas molares em função da temperatura de cristalização isotérmica. Adaptado de [8]

A descontinuidade da curva é notada para todas as massas molares, o que mostra que este fator não afeta o polimorfismo α'/α , apenas nota-se que, para massas molares menores, o máximo de crescimento para os cristais α' é maior do que o máximo na região dos cristais α . Com o aumento da massa molar, o pico de crescimento máximo é transferido para a região de α . [8]

Para PLAs copolímeros, o comportamento de redução da taxa de crescimento de cristais com aumento da massa molar é semelhante. A descontinuidade da curva, ou distribuição bimodal, é preservada em todas as condições, porém a inversão dos máximos descrita anteriormente ocorre apenas para homopolímeros. O aumento da quantidade de isômero D também desloca a temperatura de crescimento máximo de cada fase cristalina para temperaturas menores. O homopolímero apresenta estes máximos nas temperaturas de 110°C e 130°C respectivamente, enquanto para um PLA com 3% de isômero D, estes máximos estão centrados em 105°C e 125°C. [36]

2.4. Polimerização no estado sólido (SSP)

A polimerização no estado sólido (SSP) é um subtipo de polimerização em massa, que pode ser usado tanto para polímeros de polimerização por etapas ou em cadeia, porém o principal interesse comercial desta técnica é na sua utilização para polímeros de polimerização em etapas, como poli (tereftalato de etileno) (PET), poliamidas (PA) e poli (ácido láctico) (PLA), por exemplo. O princípio fundamental da técnica é o aquecimento de um material, sob atmosfera inerte ou a vácuo, em uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão para iniciação e propagação de reações de polimerização, ou seja, aumento de massa molar. Este material inicial pode ser tanto um monômero, ou oligômero, no caso em que se chama de SSP direto, ou mesmo um pré-polímero com massa molar reduzida, chamado de pós-polimerização, ou pós condensação. [37]

Sendo assim, o processo de SSP neste aspecto de pós-condensação se mostra uma alternativa eficiente de controle de massas molares, bem como, para a reciclagem de materiais, por aumentar a massa molar do material pós consumo, permitindo seu reprocessamento. [37] Ainda, o processo é muito aplicado industrialmente como alternativas para aumento de massas molares em processos que apresentam dificuldades operacionais como a polimerização no estado fundido que atinge viscosidades muito altas, mesmo com baixas massas molares e cujo aumento de temperatura não é possível por causar efeitos deletérios como reações laterais. [38]

A utilização de processos de SSP é amplamente conhecida para PET, especialmente na reciclagem *garrafa a garrafa* deste polímero, mas também no aumento de sua massa molar para outras aplicações. Também se produz poliamidas como a PA6 e PA66 com alta massa molar através de SSP e recentemente, tem sido vista como alternativa para a produção de policarbonatos de com alta massa molar.[38]

Por evitar reações secundárias, ou laterais, o processo de SSP apresenta algumas vantagens como proporcionar a formação apenas de cadeias lineares,

com maior estabilidade térmica no estado fundido, e diminuir a necessidade de remoção de monômeros residuais, pois são quase que totalmente consumidos nas reações de SSP. O processo não utiliza solventes, diminuindo os impactos ambientais e pode ser colocado em linha contínua. Entretanto, as reações são mais lentas, aumentando o tempo de produção, pode haver aglomeração as partículas e amolecimentos quando muito perto da temperatura de fusão, prejudicando o fluxo de calor. [39]

A reação no estado sólido ocorre com polímeros semicristalinos, em temperaturas entre a sua transição vítrea e sua temperatura de fusão. Acontece em um modelo com duas fases, exemplificado na Figura 2.16, no qual a reação acontece na região amorfa, onde estão concentrados as pontas de cadeia e moléculas de menores massas molares como oligômeros, subprodutos e catalisadores, pela segregação da estrutura cristalina que busca regularidade. Neste intervalo de temperatura, a fase amorfa possui a mobilidade suficiente para permitir que a reação aconteça. [39]

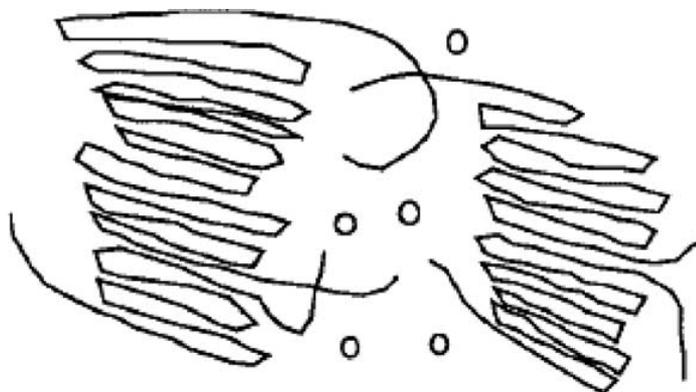


Figura 2.16: Esquema do modelo de duas fases. Os círculos representam subprodutos ou oligômeros

A polimerização no estado sólido envolve propriedades físicas e químicas, sendo assim um processo bastante complexo, com sua taxa afetada pela cinética das reações, pela difusão dos grupos reativos, pela difusão dos subprodutos de condensação, do interior e na superfície. Dependendo do material utilizado, o processo pode ser limitado pela constante de reação ou pela

difusividade. Isto resulta em uma série de variáveis de processo como concentração de grupos finais, geometria da partícula, fluxo de gás ou intensidade da pressão, cristalinidade inicial da amostra e o uso de catalisadores. [39]

A temperatura é provavelmente a variável mais importante do processo de SSP, pois influencia a maioria dos outros aspectos envolvidos [39], ou seja, possui influência direta na difusão dos subprodutos, nas constantes reacionais, na energia de ativação das reações e na mobilidade das cadeias. Em geral, as temperaturas ótimas de SSP para vários polímeros se situam na faixa entre 20 a 160°C abaixo da temperatura de fusão cristalina T_m , e geralmente quanto mais próximo de T_m , maior a conversão do processo, pois há o aumento da mobilidade e da atividade dos finais de cadeia. [37] Com o aumento da temperatura, alguns dos grupos terminais, anteriormente presos na estrutura cristalina, são rejeitados para a fase amorfa por um efeito da cristalização em altas temperaturas, semelhante a fracionamento das cadeias. Além disto, aumentando-se a temperatura, ocorre a redução da resistência à difusão dentro do polímero. [40] O uso de aumentos sucessivos de temperatura durante o processo de SSP em oposição a uma temperatura constante é uma prática relativamente comum, pois com este perfil de aquecimento, supera-se o problema de amolecimento do polímero devido ao aumento da temperatura de amolecimento durante o processo. Além disto, com o aumento sucessivo de temperatura, há a diminuição de problemas relacionados à formação de oligômeros por degradação, umidade inicial e impurezas no pré-polímero. [39]

A concentração inicial dos grupos terminais também afeta o processo. Pois há dois tipos de grupos terminais: ativos, que podem participar da reação de aumento da massa molar, e inativos, presos na estrutura cristalina, cuja concentração se mantém constante durante o processo, o que explica por que as reações tendem a atingir um valor assintótico de massa molar. [41,42] Massas molares iniciais maiores têm menor efeito de aprisionamento de finais de cadeia na estrutura cristalina, além de cristalizar menos durante o curso da reação mantendo a mobilidade dos grupos ativos constante. Assim, quando a difusão

das cadeias poliméricas é o fator limitante do processo, maiores massas iniciais correspondem a maior crescimento de cadeias e a uma maior massa molar final atingida. [39,42]

O tamanho e a geometria das partículas influencia fortemente a difusão dos produtos de reação e é importante considerando-se o caráter reversível da policondensação, no qual a remoção dos subprodutos desloca o equilíbrio a favor da reação de condensação. [37] Partículas menores têm maior área superficial e menor distância para a difusão de subprodutos, resultando em uma maior taxa de SSP. Porém, a influência do tamanho de partícula diminui quando o processo é controlado tanto pela difusão quanto pela reação, esta influência é mais forte para poliésteres do que para poliamidas, pois a constante de equilíbrio da reação de poliamidação é ordens de grandeza maior que a de poliesterificação e consegue ser deslocada com uma menor redução na concentração de produtos. [37,39]

O tipo de remoção dos subprodutos também afeta o processo de SSP. Acredita-se que o aumento da velocidade do fluxo de gás carregador aumenta a velocidade da pós-condensação. Porém, no estudo de Ma e colaboradores [43], comparando-se o efeito de SSP de PET nas mesmas condições, sob vácuo ou fluxo de N_2 com alta velocidade, mostrou-se que o vácuo foi mais eficiente no aumento da viscosidade intrínseca no mesmo tempo de reação.

O grau de cristalinidade afeta a taxa de SSP pois influencia outros parâmetros críticos como a mobilidade dos grupos terminais e a difusão dos subprodutos. Em relação à mobilidade dos grupos terminais, considerando-se o modelo de duas fases apresentado anteriormente, no qual a reação ocorre na fase amorfa, um aumento de cristalinidade leva a uma maior concentração dos grupos terminais na fase amorfa, aumentando a taxa de reação. No entanto, o aumento de cristalinidade pode atrapalhar a difusão dos subprodutos através da estrutura cristalina ordenada. O efeito geral da cristalinidade depende então, principalmente, do mecanismo limitante que controla o processo. Em reações controladas pela taxa de difusão, o aumento de cristalinidade reduz a taxa de SSP e em reações controladas pela velocidade de reação, o aumento de

crystalinidade causa aumento da taxa de SSP. Acredita-se então em um balanço de crystalinidade, obtendo-se um valor ótimo, uma vez que é necessária para evitar a aglomeração das partículas. [37]

O uso de catalisadores apresenta um efeito de aceleração na velocidade de reação de poliésteres e poliamidas também na fase sólida. Acredita-se que a presença de um catalisador contribui para melhor remoção da água formada na reação, embora não tenha sido determinado um mecanismo para a atuação de catalisadores em SSP. [39]

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O assunto de polimerização no estado sólido para PLA não é tão amplamente abordado na literatura como para outros polímeros obtidos por reações de policondensação como PET, poliamidas, PBT e policarbonatos. Apenas uma quantidade limitada de literatura, incluindo patentes, é encontrada para PLA. A polimerização no estado sólido tem sido apresentada na literatura como uma estratégia de síntese e também como uma alternativa de redução de monômeros residuais em polímeros produzidos por outros métodos de polimerização. As propriedades dos polímeros submetidos a processos de SSP não se diferenciam dos valores conhecidos. [44]

O processo é interessante para o PLA por se inserir no tema de química verde, por não envolver solventes, ser de fácil execução, e com temperaturas menores e, portanto, com maior controle de reações laterais quando comparado ao processo de polimerização em estado fundido. O processo, por ser governado pela cinética de reações em equilíbrio, envolve etapas que dependem de propriedades químicas e físicas, como mobilidade de cadeias na região amorfa e difusão de subprodutos de condensação por difusão. [44]

O processo envolve o aquecimento de um pré-polímero semicristalino em uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão, porém acima de sua transição vítrea, na forma de grãos (*pellets*), pós, fibras ou pedaços maiores como *flakes*, na presença de catalisadores adequados. As temperaturas podem chegar a até 5-15°C abaixo de T_m e, considerando-se que, para o PLLA é de 175°C, a faixa de temperatura operacional é razoavelmente alta, suficiente para evitar algumas reações laterais. A maioria dos catalisadores utilizados (diferentes metais ou sais metálicos à base de Sn, Ti e Zn), tanto na polimerização em estado fundido quanto em solução, pode ser aplicada a SSP. [3,5,44]

Como dito anteriormente, a cristalinidade é importante para evitar o amolecimento do polímero nas temperaturas de reação, além disto, segrega finais de cadeia e catalisadores para a fase amorfa facilitando a reação mesmo

em meio sólido. Embora reações no estado sólido sejam lentas, o aumento de cristalinidade não é um obstáculo tão grande ao crescimento das cadeias, não apenas pela atividade do sistema catalítico, mas também pela alta mobilidade do PLA na fase amorfa. [44]

O detalhamento dos processos de SSP relatados na literatura, bem como a análise de variáveis importantes e resultados obtidos, será realizado com maior profundidade na revisão bibliográfica apresentada a seguir.

A exploração da técnica de polimerização no estado sólido em PLA é recente na literatura. No entanto, embora recente, existem algumas publicações, nas quais os autores estudam este processo e muitas de suas variáveis.

O primeiro estudo utilizando a técnica de SSP para PLA data de 1997, realizado por Shinno e colaboradores. [45] O artigo trata da utilização da polimerização no estado sólido como um tratamento pós-polimerização visando a redução de monômero residual para polímeros obtidos a partir de L-lactídeo. Em seus experimentos, os autores realizam a condensação de L-lactídeo, catalisada por 2-etil-hexanoato de estanho, obtendo-se massa molar \overline{M}_n de 100000 Da. Após esta etapa, realizaram-se tratamentos de SSP em temperaturas variando de 100°C a 140°C por 9 h. Os autores relatam que, caso não haja uma etapa de cristalização anterior à policondensação, haverá monômero residual em torno de 5% ao final da reação. Analogamente, quando é permitida a cristalização, o consumo de monômeros pode chegar a 100%, devido à capacidade de segregação do catalisador e do lactídeo residual na fase amorfa pela estrutura cristalina. No entanto, o monômero residual é consumido na formação de oligômeros com maior massa molar e não há aumento da massa molar média das cadeias.

No estudo de Moon et al. [46], os autores relatam a utilização da combinação entre a polimerização direta em estado fundido a partir de ácido láctico e a pós-polimerização no estado sólido como uma rota alternativa de obtenção de PLLA com alta massa molar. A polimerização no estado fundido, catalisada pelo sistema catalítico SnCl₂/ácido p-toluenosulfônico (TSA) resulta

em um pré-polímero com \overline{M}_w de 20000 Da, o qual após tratamentos de cristalização a 105°C, é submetido à policondensação no estado sólido a 140°C ou 150°C por períodos entre 10 a 30 h. Obteve-se polímeros com alto rendimento e massas molares de até 500000 Da, comparáveis às dos polímeros obtidos por abertura de anel. Este estudo relata a importância do tratamento de cristalização anterior, sem o qual não é possível realizar reações no estado sólido nas temperaturas propostas. Também observa a importância do tempo de reação, pois este passa por um valor de inflexão, a partir do qual, o aumento do tempo causa redução na massa molar. Isto ocorre pois, no decorrer da reação com o aumento da cristalinidade e da massa molar, as reações de esterificação se tornam mais lentas frente a outras reações como transesterificação intramolecular e liberação de oligômeros cíclicos. Os autores propõem ainda um provável mecanismo de reação na fase amorfa, na qual as pontas de cadeia se unem em um dos sítios catalíticos do complexo formado pelo estanho. Enquanto o TSA é um agente importante na coordenação da reação e na recuperação da atividade dos sítios catalíticos.

O segundo estudo de Moon, et al., [47] trata de um detalhamento das condições experimentais e dos resultados obtidos no trabalho anterior. Além disto, os autores reportam mudanças nas variáveis tempo e temperatura de reação, que afetam os resultados de massa molar final obtidos. Procedendo da mesma forma nas etapas de policondensação no estado fundido e tratamento térmico de cristalização, as amostras são, então, submetidas a tratamentos isotérmicos de por 10, 20 ou 30 h ou a um tratamento com aumento gradual de temperatura, de 130°C a 155°C, durante 40 h de reação. Com este método de aquecimento gradual, a massa molar aumenta linearmente com a temperatura, além de atingir valores mais altos em tempos menores comparados ao aquecimento isotérmico. O trabalho também detalha a distribuição das massas molares dos polímeros obtidos, caracterizada por uma distribuição bimodal. Tal distribuição ocorre pelo fato de algumas cadeias com massa molar menor, formadas na primeira etapa, se encontrarem retidas nos cristais iniciais formados antes da reação e possuírem dificuldade em reagir com as cadeias vizinhas.

Fukushima, et al., [48] têm como objetivo de seu trabalho a produção de PLA estereobloco (sb-PLA), com diferentes proporções de sequências de isômeros D- e L-, utilizando a polimerização no estado sólido como etapa de síntese. Os autores produziram polímeros opticamente puros (PLLA e PDLA) com massas molares médias, entre 10000 e 20000 Da através de polimerização no estado fundido catalisada por SnCl_2/TSA e depois, misturados no estado fundido em porcentagens pré-determinadas e submetidos ao processo de SSP entre 140°C e 160°C para aumento da massa molar. Foi possível obter os polímeros estereobloco com alta massa molar e com a proporção desejada de isômeros D- e L- através da técnica de SSP, com alto rendimento. O aumento de massa molar no processo de SSP é maior conforme aumentam as proporções de um dos estereoisômeros em relação ao outro. A extensão das cadeias ocorre pela reação dos finais de cadeia entre as sequências de homopolímeros e não em sequências heterogêneas, estas sequências de homopolímeros crescidas cristalizam-se, saído do meio reacional na fase amorfa permitindo outras reações de extensão de cadeia.

Fukushima e Kimura [49] dão continuidade ao estudo de síntese de PLA estereobloco, porém com foco na proporção equivalente 1:1 entre PLLA e PDLA, visando a formação de PLA estereocomplexo (sc-PLA). Ao final do processo de SSP realizado como no estudo anterior, os autores obtiveram, no entanto, polímeros com predominância de homopolímeros e estereoblocos, como resultado do mecanismo explicado anteriormente, no qual preferencialmente há a extensão de cadeia entre sequências homogêneas. A estrutura de estereocomplexo só é obtida em proporção majoritária quando há a formação prévia de cristais estereocomplexos na blenda PLLA/PDLA por tratamento térmico anterior ao processo de SSP. Os autores concluem que o método, portanto, é viável para a obtenção de sc-PLA com alta massa molar.

Song e Wu [50], em seu estudo, visam a otimização do processo de síntese de PLA a partir do ácido láctico em estado fundido/sólido. Para tanto, os autores atuaram realizando mudanças no protocolo de adição do sistema catalítico mais efetivo, SnCl_2/TSA , além de otimizar a etapa de polimerização no

estado fundido. Em um processo convencional de polimerização no estado fundido, a solução de ácido láctico é desidratada em temperaturas moderadas e à pressão atmosférica, oligomerizada a vácuo e polimerizada em estado fundido com redução gradual da pressão e aumento da temperatura, de forma a acompanhar o aumento da viscosidade do sistema. O sistema catalítico é normalmente adicionado nesta etapa, para evitar degradação pela alta polaridade da água, ácido láctico e oligômeros. Porém, apenas o SnCl_2 é sensível a esta degradação, assim, os autores adicionaram TSA aos processos de desidratação e oligomerização, acelerando-os. Considerando também as volatilidades dos reagentes e subprodutos envolvidos na reação no estado fundido, os autores modificam os perfis de temperatura e pressão desta. Assim, com a adição do TSA no estágio inicial, os autores obtêm maior rendimento, com perda de apenas 2% de monômero (L- ácido láctico) e as mudanças no processo de polimerização no estado fundido levaram à produção de um pré-polímero com \overline{M}_w igual a 40000 Da, superior ao obtido convencionalmente, podendo reduzir o tempo de reação de SSP subsequente.

O trabalho de Katiyar, et al., [51] se dedica ao desenvolvimento de um modelo de partícula única para a reação de SSP em PLLA. Para atingir seus objetivos, os autores utilizam modelos cinéticos de reação ajustados aos valores experimentais de massa molar nas primeiras horas do processo, quando este é controlado pelas reações químicas, e ajustados aos valores de concentrações iniciais de grupos finais, determinados experimentalmente de maneira quantitativa através de sua fluoração e ^{19}F -RMN. Este ajuste permite a determinação de constantes de reação das reações contribuintes para o processo, que serão utilizadas durante todo o modelamento. Além disto, os autores consideram a difusividade dos subprodutos voláteis como água e lactídeo, estimando-as pela teoria do volume livre. Outro fator importante é o aumento da cristalinidade no decorrer da reação, o qual foi modelado experimentalmente segundo a teoria de Avrami, e com isto pode-se estimar as concentrações efetivas de grupos terminais na fase amorfa e a dependência das difusividades em relação a esta cristalinidade crescente durante o tempo de reação, pois os cristais formados tornam-se barreiras à difusão destes

subprodutos, o que pode alterar o equilíbrio das reações. Com este modelamento, é possível determinar a cristalinidade final do polímero pós SSP a partir de sua cristalinidade inicial e também prever a massa molar final como uma função do tempo de reação, levando em consideração a massa molar inicial do polímero, e conseqüentemente sua T_g , em geometrias de partículas esféricas e cilíndricas, nas quais os valores de massa molar aumentam do centro para a superfície, pois nesta, a difusão de subprodutos é facilitada. O estudo é importante para o entendimento das componentes físicas e químicas do processo, especificamente para o polímero em questão.

Xu e colaboradores [52], em 2006, estudam os efeitos da etapa de cristalização do pré-polímero na massa molar final após o processo de SSP. Neste trabalho, utilizando-se do processo estabelecido por Moon et al. na literatura, os autores sintetizaram em estado fundido um pré-polímero com massa molar de aproximadamente 18000 Da. Este pré-polímero foi então submetido a tratamentos de cristalização a 105°C por diferentes tempos e então, após cada um dos tratamentos, as diferentes amostras foram submetidas a SSP a 135°C em tempos variando entre 15 a 50 h. Os experimentos mostraram então, que, com o aumento do tempo de tratamento térmico de cristalização, há um ligeiro aumento da massa molar do pré-polímero, e que seus cristais se tornam mais próximos aos perfeitos, por apresentar picos de fusão mais estreitos. Estes experimentos também evidenciaram que o tratamento de cristalização é necessário para o sucesso da reação por segregar os grupos finais, catalisadores e subprodutos na fase amorfa, entretanto, se a cristalinidade passar de um valor crítico, diminuirá o espaço para a difusão dos subprodutos, existindo então um valor de grau de cristalinidade ótimo, obtido em um tempo ótimo de cristalização.

Peng, et al., [53] retomam em 2012 os estudos do efeito do tratamento térmico de cristalização prévio ao processo de SSP. Neste trabalho, os autores sugeriram que além do tempo do tratamento de cristalização, a temperatura em que ocorre este tratamento também seria uma variável importante. Os resultados obtidos, mostraram que durante a cristalização a 110°C, que é a temperatura de

máxima cristalização do polímero, o grau de cristalinidade não apresenta variações significativas, impedindo uma real quantificação do efeito do tempo de tratamento. Então, foram propostos tratamentos em temperatura menor, a 70°C, a qual permitiu uma variação significativa do grau de cristalinidade final, e seus efeitos no processo subsequente de SSP. Os autores também constataram, como no estudo anterior, que para ambas as temperaturas, há um valor ótimo de cristalinidade, cerca de 45% para um aumento de massa molar mais eficiente em menores tempos. Além disso, também se observa o efeito do tratamento térmico a menor temperatura. Segundo os autores, comparando-se amostras de mesmo grau de cristalinidade, obtidas em temperaturas de cristalização diferentes, as amostras cristalizadas a 70°C apresentam uma estrutura de lamelas mais imperfeitas e empacotadas de maneira mais solta, o que seria responsável por uma maior mobilidade dos finais de cadeia na fase amorfa e maior difusão dos subprodutos, resultando em uma maior taxa de aumento de massa molar.

Em um dos estudos mais recentes sobre o tema, Vouyiouka, et al. [4] propõem uma abordagem diferente para a utilização de SSP para PLA. Os autores propõem que o processo seja utilizado para aumento de massa molar de um polímero já degradado, possivelmente obtido pós-consumo, tornando-se uma estratégia de reciclagem, como é realizado em larga escala para PET. O material utilizado nas reações de SSP, foi então um polímero comercial, *grade* para injeção, com $\overline{M}_v = 170000$ Da. Este polímero foi submetido a tratamentos de hidrólise em soluções ácidas e básicas a 60°C por 3, 5 ou 7 dias, para obter-se polímeros com diferentes massas molares iniciais. Após tratadas e secas, as amostras foram caracterizadas, cristalizadas entre 104 e 109°C por 1 h e submetidas à reação de SSP em atmosfera inerte com fluxo de nitrogênio em temperaturas a partir de 120°C, incrementadas em 10°C a cada 8h de reação (16, 24, 32h). Os resultados obtidos mostram que os tratamentos de hidrólise provocaram redução de massa molar de até 90% e que a hidrólise em condições ácidas favorece os processos de SSP. É possível um aumento de até 22% na massa molar do polímero degradado após o processo de SSP. No entanto, os autores apontam algumas variáveis críticas para o processo, como massa molar

inicial (\overline{M}_v) inferior a 25000 g/mol e cristalinidade superior a 25% para que a reação de SSP seja efetiva.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Poli (ácido láctico)

O Poli (ácido láctico) utilizado na forma de grãos foi produzido pela empresa NatureWorks LLC, grade Ingeo 7001D, recomendado para processos de extrusão-sopro ou injeção-sopro pelo fabricante por possuir alta massa molar. Seu conteúdo de isômero D é intermediário e próximo a 4%.

4.2. Métodos

A metodologia do presente trabalho envolveu quatro diferentes etapas:

- Degradação de PLA por reometria de torque em diferentes temperaturas de processamento e umidade, para obtenção de PLAs com diferentes massas molares;
- Caracterização dos PLAs, obtidos nos processos degradativos;
- Estudo da cinética de cristalização a frio dos materiais degradados;
- Aplicação de processos de SSP nestes materiais.

Os diversos procedimentos adotados em cada etapa estão esquematizados na Figura 4.1.

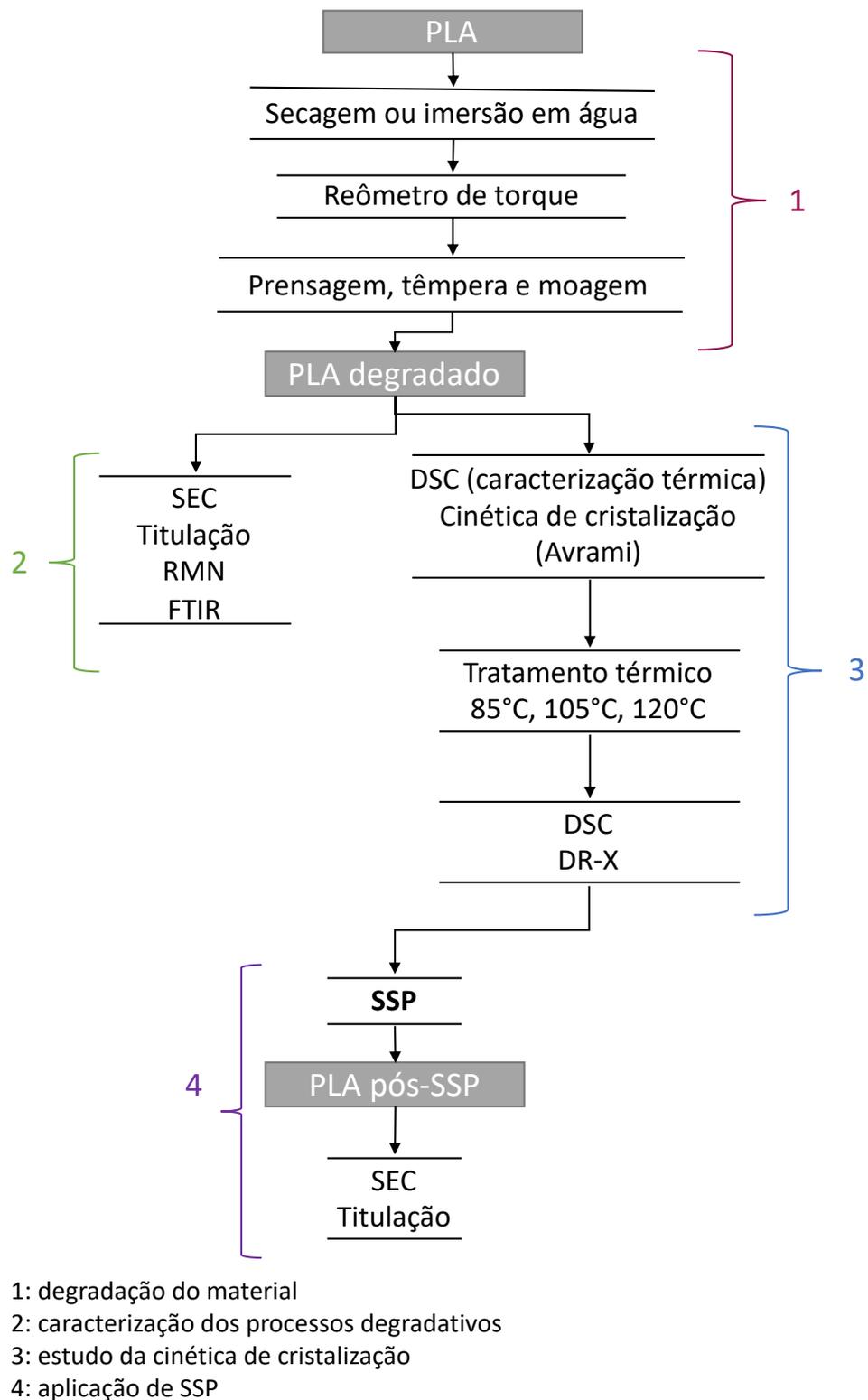


Figura 4.1: Fluxograma esquemático dos procedimentos experimentais realizados

4.2.1. Degradação do PLA

O PLA descrito anteriormente foi submetido à degradação em reômetro de torque Haake Rheomix 600, com rotores do tipo roller. O material foi submetido a condições diferentes de processamento variando-se temperatura e umidade.

As diferentes condições de umidade foram definidas da seguinte maneira:

- Material “Seco”: seco em estufa a vácuo a 70°C por 4 horas antes do processamento.
- Material “Água”: Imerso em água destilada por 20h antes do processamento, retirado da imersão com remoção apenas do excesso de água.

A umidade destes materiais foi quantificada por titulação Karl Fisher, nos laboratórios do CCDM-UFSCar e correspondente a 0,1% e 0,4% respectivamente. Estas duas condições de umidade foram então processadas em reômetro de torque, como especificado anteriormente, nas temperaturas de 180°C ou 220°C, velocidade dos rotores de 50 rpm, com 70% do volume da câmara de mistura preenchido, em atmosfera ambiente. Desta forma, o procedimento de degradação resultou em quatro diferentes composições, que foram utilizadas para os diversos estudos, denominadas a partir de então como: “180°C Seco”, “180°C Água”, “220°C Seco” e “220°C Água”.

Após o processamento, as amostras foram retiradas da câmara do reômetro em estado fundido, prensadas na forma de placas em prensa hidráulica à mesma temperatura de processamento e resfriadas rapidamente em banho de água e gelo, protegidas da absorção de umidade pelo filme de poli imida Kapton® (DuPont) utilizado na prensagem a fim de obtenção de material amorfo. As placas obtidas a partir do reômetro de torque foram picotadas para redução de tamanho, moídas em moinho de facas e peneiradas em peneira ASTM mesh nº 7.

4.2.2. Caracterização das amostras degradadas

4.2.2.1. Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

A distribuição de massas molares dos materiais obtidos após processamento em reômetro de torque foi determinada em cromatógrafo de exclusão por tamanho Malvern, modelo Viscotek HT-GPC, com solubilização em tetrahydrofurano (THF) a 50°C e concentração de 0,05 g/ml; volume de injeção de 200 µL, vazão de 1 ml/min, 3 colunas HT-806 M (mixed), calibração de 1000 a 1000000 g/mol e detector de índice de refração.

4.2.2.2. Grau de Acidez

O grau de acidez em porcentagem mássica dos materiais degradados foi estimado através de titulação dos grupos ácidos presentes em finais de cadeia. As amostras, com massas previamente determinadas em torno de 50 mg foram solubilizadas em clorofórmio (CCl₄) à temperatura ambiente. Estas soluções foram tituladas em solução etanólica de hidróxido de potássio (KOH) de concentração nominal 0,05 mol/L, padronizada com ácido benzóico, em triplicata, até a neutralização. Após a viragem, foi adicionado excesso de 0,2 mL de solução básica, e este excesso, retro titulado com solução isopropanólica de ácido clorídrico (HCl), de concentração nominal 0,05 mol/L, também padronizada. Assim, foi determinado, então, o volume efetivo de KOH utilizado na neutralização dos grupos –COOH finais e conseqüentemente o número de mols, de forma que, através deste, calcula-se a porcentagem de acidez em massa pela equação:

$$\% \text{ acidez} = \left(\frac{V_e \times C_{KOH} \times M_{ac}}{M_{am}} \right) \quad (4.1)$$

Onde: V_e é o volume efetivo de KOH adicionado para a neutralização dos grupos ácidos presentes nas amostras, ou seja, descontando-se o volume

utilizado na titulação de retorno, C_{KOH} é a concentração molar de KOH, M_{ac} é a massa molar do grupo ácido carboxílico (45 g/mol) e M_{am} é a massa da amostra.

4.2.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (^1H -RMN e ^{13}C -RMN)

As análises dos materiais, pellet e submetidos aos processos de degradação, foram realizadas via Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio (RMN- ^1H) e carbono (RMN- ^{13}C), sendo utilizado como solvente o clorofórmio deuterado. As análises foram realizadas em um Espectrômetro de RMN Bruker Avance III 600 HD no Instituto de Química – UNESP – Araraquara.

As frequências utilizadas para as análises foram 600 MHz (RMN- ^1H) e 150 MHz (RMN- ^{13}C) e os deslocamentos foram reportados em função do tetrametilsilano (TMS).

4.2.2.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Para estas análises utilizou-se um espectrômetro de infravermelho modelo Nicolet 6700 da ThermoScientific. As amostras foram analisadas na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e 64 varreduras. As amostras foram prensadas por compressão a quente ($T = 180^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ min}$, $P = 6 \text{ ton}$) e obtiveram-se filmes.

4.2.3. Estudo da cinética de cristalização dos materiais obtidos após degradação

Diversos ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados nas amostras já moídas para fins de caracterização e determinação de parâmetros cinéticos de cristalização isotérmica. Estes ensaios foram realizados em equipamento Q2000 da TA Instruments.

4.2.3.1. Caracterização térmica dos PLAs obtidos após degradação

Amostras de aproximadamente 6 mg foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) às seguintes condições: estabilização térmica à temperatura de 30°C; aquecimento de 30°C até 180°C à taxa de 10°C/min; isoterma de 3 minutos; resfriamento de 180°C à 10°C à taxa de resfriamento de 10°C/min e segundo aquecimento de 10°C até 180°C à taxa de 10°C/min, em atmosfera inerte de N₂ a 50 mL/min. Os dados do primeiro ciclo de aquecimento foram utilizados para verificação da condição amorfa desejada. O segundo aquecimento foi utilizado como determinação e comparação das temperaturas reais de transição: temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m).

Os ensaios que constituíram este estudo também foram realizados no equipamento acima descrito, previamente calibrado com padrão de Índio, com as mesmas condições de massa, aproximadamente 6 mg, e atmosfera, N₂ a 50 mL/min, descritas na seção anterior.

Considerando-se o assunto discutido na seção 2.3, optou-se por estudar a cinética de cristalização isotérmica no aquecimento, cristalização a frio, dos materiais em três temperaturas diferentes: 85°C, 105°C e 120°C, visando a obtenção de diferentes proporções das fases cristalinas α' e α a cada temperatura.

O protocolo de aquecimento utilizado na determinação dos parâmetros cinéticos foi baseado naqueles apresentados em diversos trabalhos de cinética de cristalização de PLA. Este método, além de minimizar erros nos cálculos como determinação de linha base, também aumenta a variabilidade experimental, por utilizar diferentes amostras na construção da curva.

Este protocolo foi realizado da seguinte forma: Inicialmente a amostra é aquecida de 40°C até 180°C à taxa de 40°C/min e mantida em isoterma por 5 minutos para garantia de eliminação da história térmica anterior. Em seguida, é resfriada de 180°C até 10°C à taxa de 40°C/min para evitar cristalização durante

o resfriamento. Após a estabilização a 10°C é aquecida a 40°C/min até a temperatura de isoterma desejada, e mantida pelo tempo de isoterma desejado. A amostra é então novamente resfriada a 40°C/min até 10°C para evitar-se cristalização no resfriamento. Como último ciclo, realiza-se um aquecimento a 10°C/min até 180°C para avaliação do grau de cristalinidade absoluto (X_c) produzido durante o tempo de isoterma pela equação:

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^\infty} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

onde ΔH_m e ΔH_{cc} são as entalpias de fusão e cristalização a frio, respectivamente, e ΔH_m^∞ é a entalpia de fusão de um material 100% cristalino, reportada em torno de 93 J/g na literatura para PLAs com conteúdo de isômero D entre 1 e 10%. [54]

Para a construção das curvas cinéticas de cristalização, utilizou-se tempos de isoterma de 0,5; 1; 1,5; 2,5; 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 120 minutos, dependendo da velocidade de cristalização. A Figura 4.2 ilustra o protocolo de aquecimento.

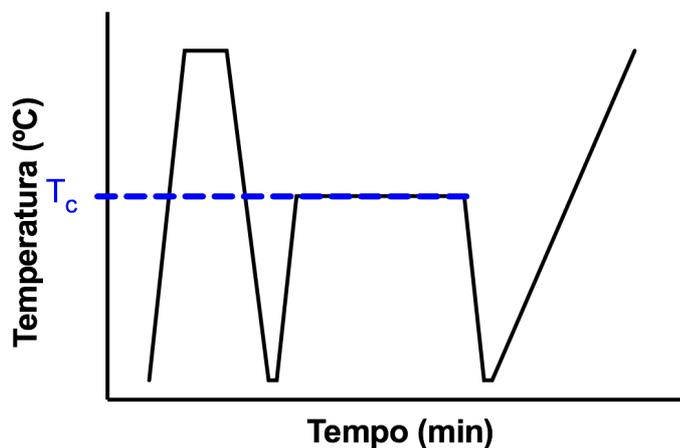


Figura 4.2: Diagrama esquemático do protocolo de aquecimento utilizado na determinação de parâmetros cinéticos

Com os dados de entalpia de fusão e cristalização a frio obtidos da última etapa do protocolo de aquecimento acima ilustrado, calcularam-se os valores de X_c absoluto, e estes foram aplicados na equação (2.1) e os valores da equação

linearizada foram plotados e um ajuste linear foi aplicado para obter-se os parâmetros cinéticos K e n.

4.2.4. Polimerização no estado sólido

4.2.4.1. Desenvolvimento do aparato experimental

O sistema experimental para a reação foi desenvolvido considerando-se a escala laboratorial do projeto. Desta forma, utilizou-se um reator em vidro Laborglas de 250 mL, com tampa de três vias, aquecido em banho de óleo de silicone 350 cps Synth, em um aquecedor IKA HB10 Digital com controle de temperatura até 180°C.

Em uma das vias laterais do reator conectou-se uma junta com saída para vácuo produzido por uma bomba de vácuo Edwards RV 3. Na via central do reator utilizou-se um agitador mecânico com pás e selo de PTFE e rotação a 50 rpm. Na segunda via lateral conectou-se uma rolha de borracha para vedar o sistema, com um medidor de pressão para controle do vácuo. Uma representação do sistema pode ser vista na Figura 4.3.

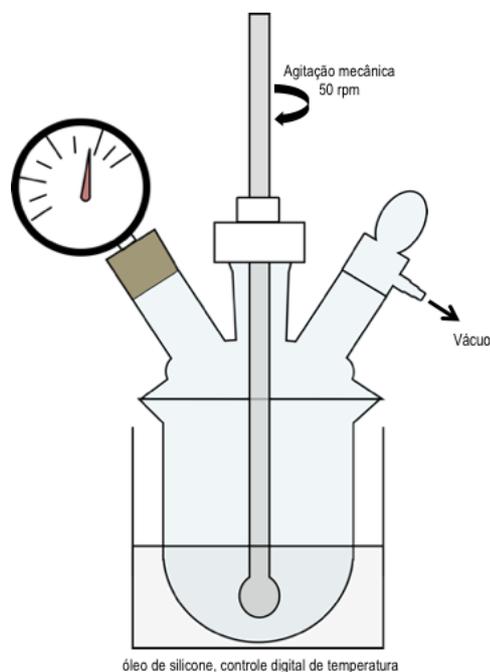


Figura 4.3: Esquema do aparato experimental para SSP

4.2.4.2. Polimerização no estado sólido

As amostras degradadas, descritas anteriormente, foram submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas com objetivo de atingir-se graus de cristalinidade e presença de fases cristalinas desejadas, como será discutido posteriormente na seção de resultados. Os tratamentos térmicos foram realizados em estufa à vácuo.

Após os tratamentos térmicos, as amostras foram analisadas por DSC em um único aquecimento a 10 °C/min de 20°C a 180°C para confirmação do grau de cristalinidade e por difratometria de raios-x (DRX) num equipamento Rigaku Ultima com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), no intervalo de 5° a 50° a 2°/min para identificação das fases cristalinas.

Nesta etapa de SSP, as variáveis a serem estudadas foram definidas como: massa molar e tipo de degradação e temperatura de pré-cristalização.

Desta forma, para estudar-se os efeitos da massa molar e dos processos degradativos, avaliaram-se as amostras 180°C Água, 180°C Seco, 220°C Seco e 220°C Água e definiram-se como constantes:

- Temperatura de tratamento térmico de cristalização: 85°C
- Grau de cristalinidade: 30%
- Temperatura de SSP: entre 110°C e 125°C, (aumentos de 5°C durante o processo)
- Tempo de SSP: 30 h (5 h a 110°C, 5 h a 115°C, 15 h a 120°C e 5 h a 125°C.)

No estudo da variável temperatura de pré-cristalização, avaliaram-se as temperaturas de 85°C, 105°C e 120°C e definiram-se como constantes:

- Tipo de degradação: 180°C Água
- Grau de cristalinidade: 30%

- Temperatura de SSP: 125°C a 135°C (aumentos de 5°C durante o processo)
- Tempo de SSP: 30 h (10 h a 125°C, 10 h a 130°C e 10 h a 135°C)

Após o processo de SSP, os materiais foram submetidos à análise de SEC para determinação das massas molares resultantes e à titulação para determinação do grau de acidez.

O fluxograma da Figura 4.4 esquematiza os processos de SSP realizados considerando-se todas as variáveis apresentadas.

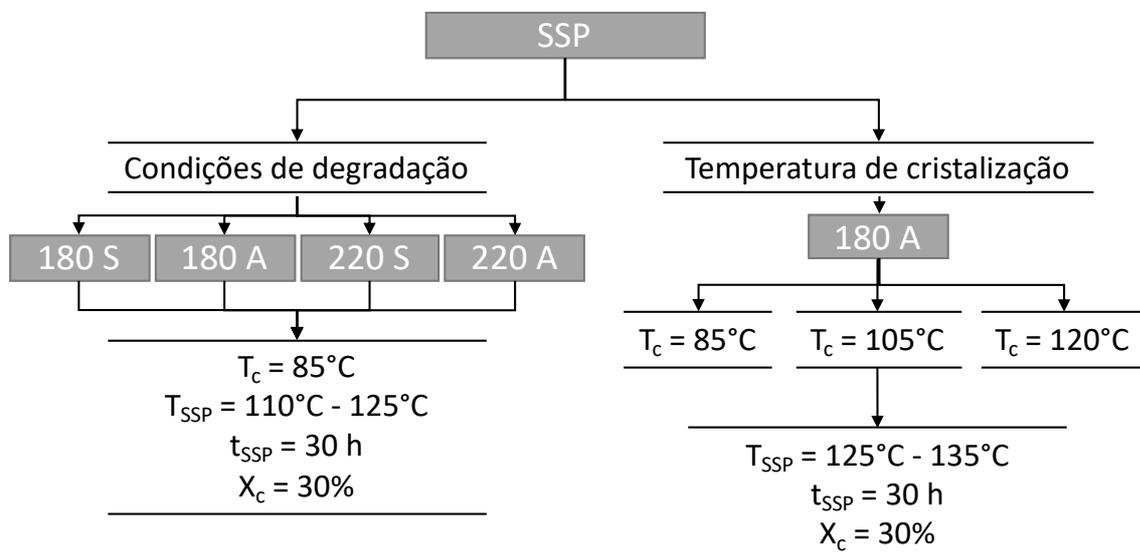


Figura 4.4: Fluxograma das condições utilizadas nos experimentos de SSP

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estudo da degradação em processamento

Após a secagem ou o período de imersão em água, os materiais virgens, foram submetidos ao processamento em reômetro de torque, e os valores de massa molar e porcentagem mássica de acidez obtidos após processamento são apresentados na Tabela 5.1. A comparação das curvas de SEC é apresentada na Figura 5.1.

Tabela 5.1: Massas molares e porcentagens de acidez após processamento em diferentes condições

	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_n/\overline{M}_w$	% acidez
PLA virgem	106723	190237	1,783	0,350 ± 0,004
180°C Seco	89813	163700	1,823	0,34 ± 0,01
180°C Água	70897	136177	1,928	0,360 ± 0,004
220°C Seco	79873	139894	1,751	0,37 ± 0,02
220°C Água	51288	94111	1,835	0,420 ± 0,001

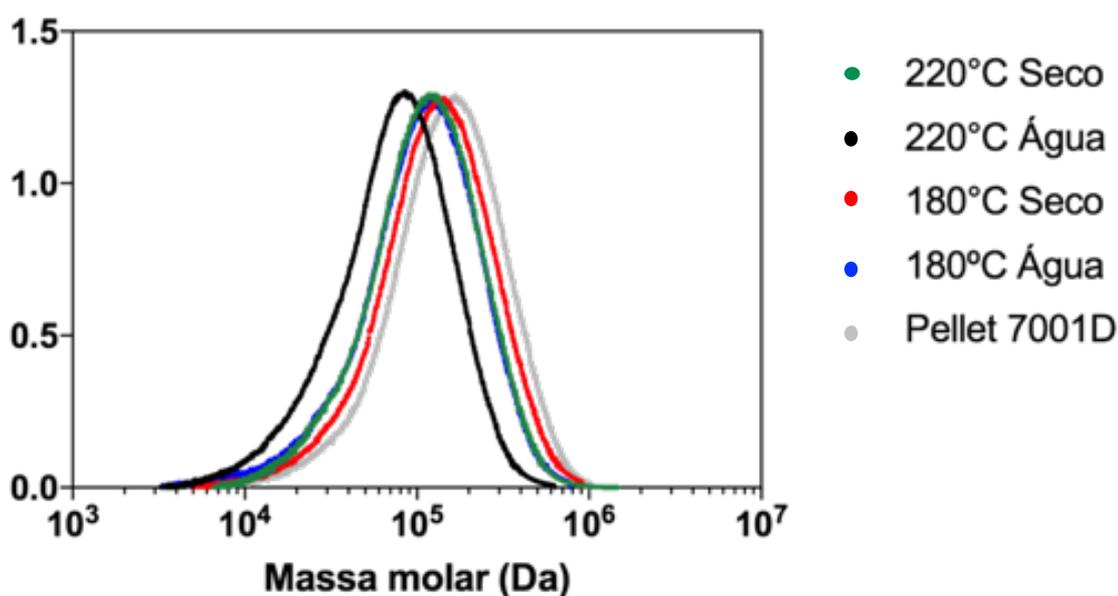


Figura 5.1: Curvas de SEC das amostras após processo de degradação

Observa-se que todas as condições de processamento proporcionaram redução da massa molar em comparação ao PLA virgem. A condição 180°C Seco apresenta a menor degradação, entretanto, a porcentagem de acidez da amostra é semelhante à do material de partida, porém estatisticamente diferente. Com a redução da massa molar, seria esperado que houvesse aumento mais acentuado da porcentagem de acidez, por um aumento da quantidade de finais de cadeia ácidos. A pequena redução da porcentagem de acidez pode significar um mecanismo preferencial de degradação que não produza finais de cadeia ácidos, ou moléculas de ácido láctico que não se volatilizaram durante o processamento pois a temperatura de ebulição do ácido láctico é 122°C (isômero D-L) e 125°C (isômero L). Ainda, mesmo que o PLA tenha sido seco à vácuo antes do processamento, não pode ser descartada a hipótese de degradação por hidrólise pois quantidades muito pequenas de água residual, em ppm, poderiam causá-la.

Quando se adiciona água no processamento, a redução de massa molar é maior comparada ao processamento seco. Tal comportamento é esperado, pois, para este caso, é esperado que o mecanismo de hidrólise seja o mecanismo degradativo predominante. Analisando-se os dados da amostra 180°C Água, nota-se, entretanto, que há um aumento significativo da polidispersividade, além de um aumento pouco expressivo da porcentagem de acidez.

De acordo com o estudo de Yu e colaboradores [55], através de cálculos estatísticos mostrou-se que, para a degradação térmica do PLA, um mecanismo de degradação que ocorre com cisões de cadeia aleatórias causaria um aumento da polidispersividade, aproximando-a de 2. Se a degradação liberasse somente espécies monoméricas, a polidispersividade diminuiria ao final do processo, aproximando-se de 1.

Embora a literatura suporte que o mecanismo de hidrólise seja preferencial nos finais de cadeia, em condições de processamento, com a adição de temperatura e cisalhamento, possivelmente, as cisões aleatórias são

predominantes, pois há aumento da polidispersividade. Também é possível inferir que não existam muitas espécies monoméricas, ou seja, moléculas de ácido láctico aprisionadas na massa polimérica pelo baixo aumento da porcentagem de acidez.

Com o aumento da temperatura de processamento há a observação de um fenômeno visual no material processado. As amostras processadas a 220°C são visivelmente mais amareladas do que as processadas a 180°C, como é possível observar na Figura 5.2.

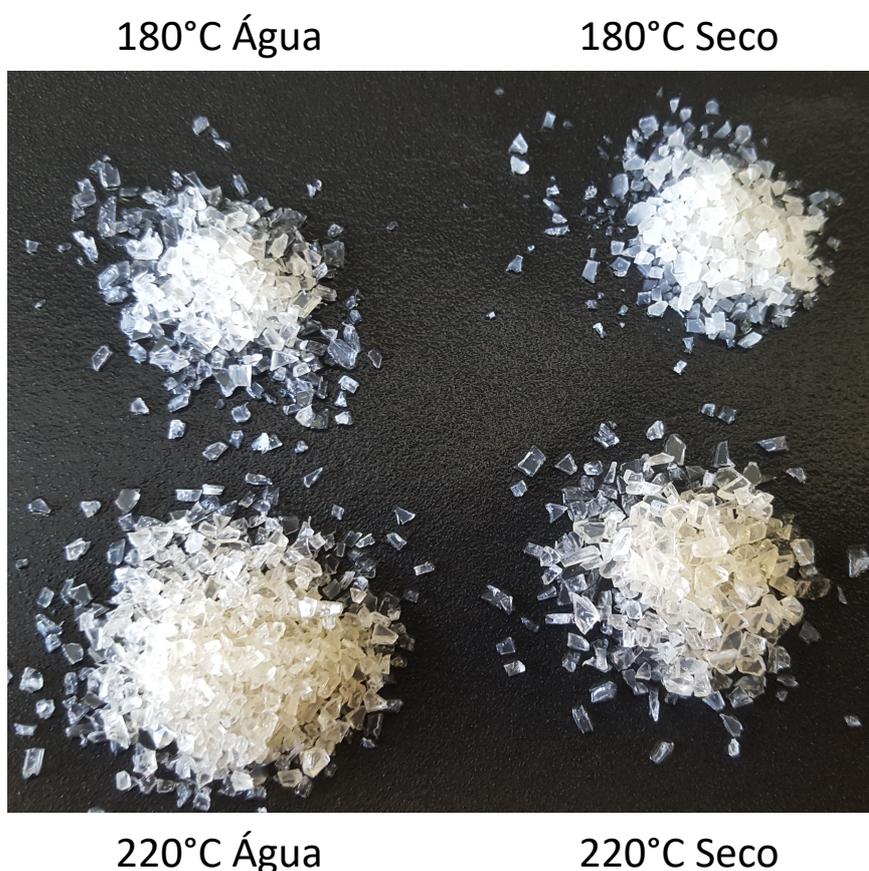


Figura 5.2: Foto das diferentes amostras degradadas amorfas após moagem

A coloração amarelada das amostras é devida à presença de grupos cromóforos, como duplas ligações, na estrutura do polímero. Considerando-se a redução na massa molar e a possível presença de duplas ligações terminais

C=C, conjugadas a carbonilas, causadas principalmente pelo mecanismo de cis-eliminação ou por reações radiculares como discutido anteriormente, o amarelamento das amostras é esperado. [16]

A espectroscopia na região de ultravioleta e luz visível (UV-Vis) pode promover esclarecimentos sobre moléculas que possuam duplas ligações na sua estrutura. A radiação UV-Vis possui energia para promover elétrons da ligação π , assim, há um máximo de absorção causado pela presença de duplas ligações conjugadas, ou seja, separadas por apenas uma ligação simples. Quando há um aumento na concentração de duplas ligações conjugadas, a energia para promover esta transição eletrônica diminui, causando um deslocamento do máximo de absorção para maiores comprimentos de onda. [7]

De acordo com Wang e colaboradores [56], a técnica de espectroscopia no UV-Vis é bastante sensível a mudanças na coloração do PLLA causadas por degradação, e que existe uma correlação entre a redução da massa molar por degradação térmica e o aumento do comprimento de onda na absorção de UV-Vis, causado pelo surgimento de novos grupos cromóforos. Este estudo também afirma que a presença de umidade não afeta o espectro obtido, embora cause redução de massa molar.

Assim, é possível sugerir que a cis-eliminação, que produz grupos cromóforos é mais pronunciada em temperaturas mais elevadas, uma vez que comparando-se as amostras 180°C Seco e 220°C Seco, a última possui coloração mais amarelada, e da mesma forma, na comparação das amostras 180°C Água e 220°C Seco que possuem massas molares e porcentagens de acidez semelhantes, entretanto mecanismos diferentes. Os valores de polidispersividade também podem contribuir para esta hipótese, pois a polidispersividade da amostra 220°C Seco é menor e semelhante à do pellet, e como mencionado anteriormente, mecanismos que ocorrem não aleatoriamente, em finais de cadeia, não causariam aumento desta variável.

A amostra 220°C Água apresenta a condição de maior degradação do conjunto. Apresenta coloração amarelada semelhante à da amostra processada

seca, porém, aos efeitos de degradação térmica discutidos anteriormente, adiciona-se o efeito da hidrólise, responsável pela redução maior da massa molar.

As amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e por ressonância magnética nuclear (^1H -RMN e ^{13}C -RMN). Os espectros são apresentados a seguir.

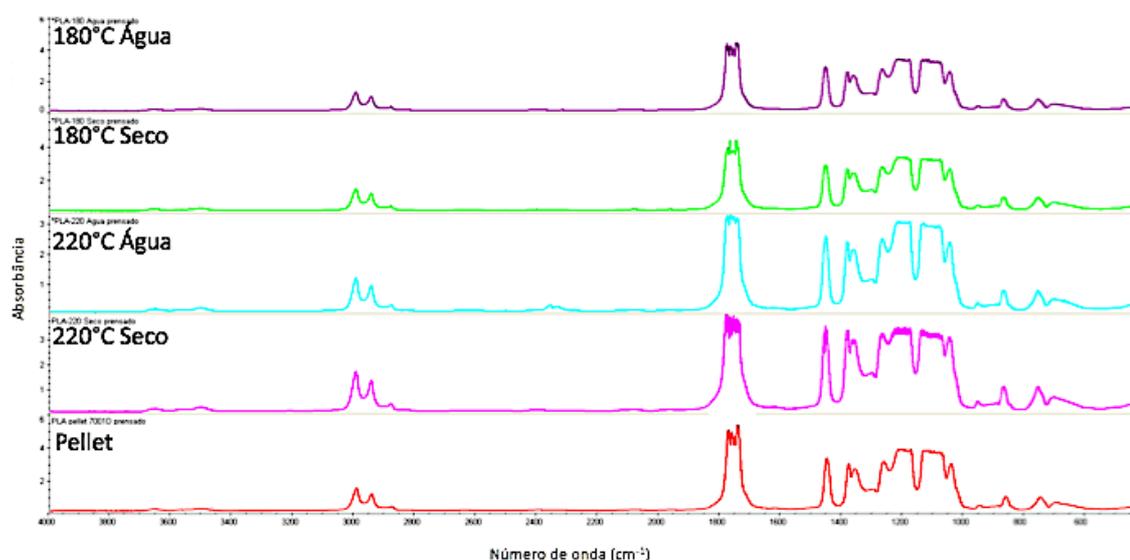


Figura 5.3: Espectros de FTIR das amostras após degradação

Nos espectros de FTIR, é possível observar que todas as amostras possuem padrões bastante semelhantes, o que torna difícil a identificação de diferenças estruturais que poderiam elucidar sobre os mecanismos de degradação. É importante mencionar também que, muitos dos produtos gerados durante os processos de degradação são ácidos carboxílicos ou aldeídos cujas vibrações ocorrem na mesma região de vibração do próprio polímero (carbonilas de ésteres) sendo, portanto, de difícil diferenciação.

Os espectros de ^1H -RMN do material virgem, mostrado na Figura 5.4 e das diferentes condições de degradação, comparados em ampliação na Figura 5.5: Espectros de ^1H -RMN para as diferentes condições de degradação das

amostras, ajudam a esclarecer alguns aspectos dos diferentes processos degradativos.

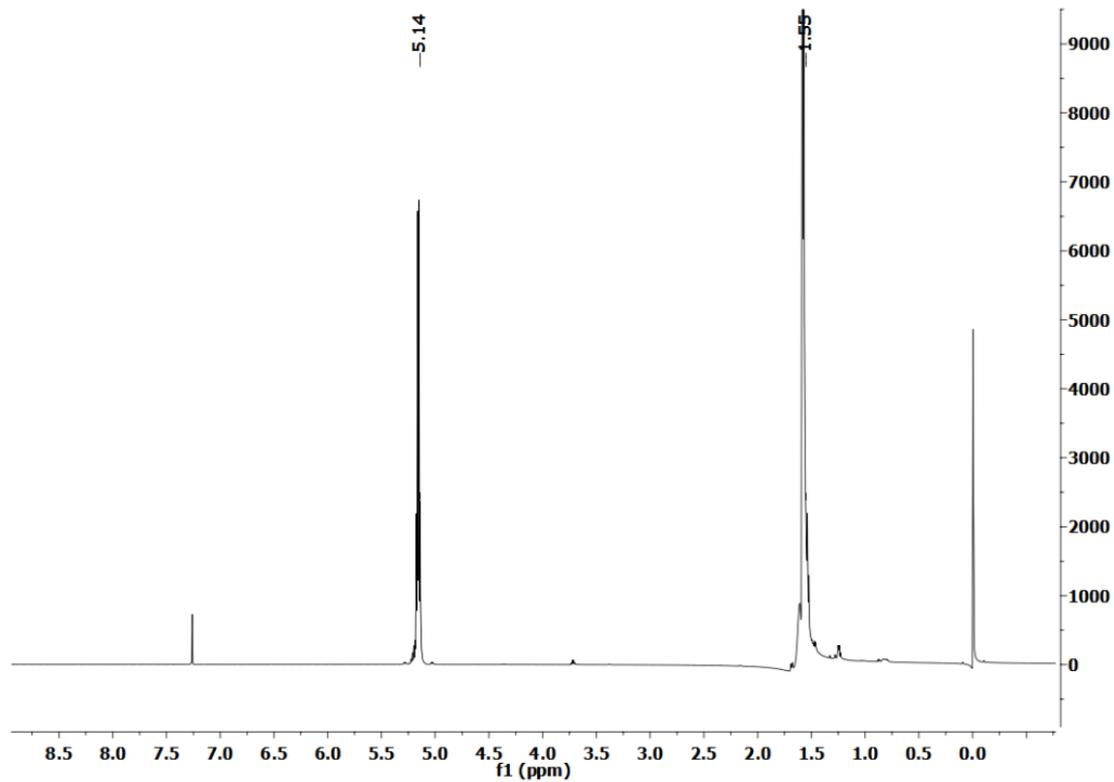


Figura 5.4: Espectro de ^1H -RMN para a amostra virgem (pellet)

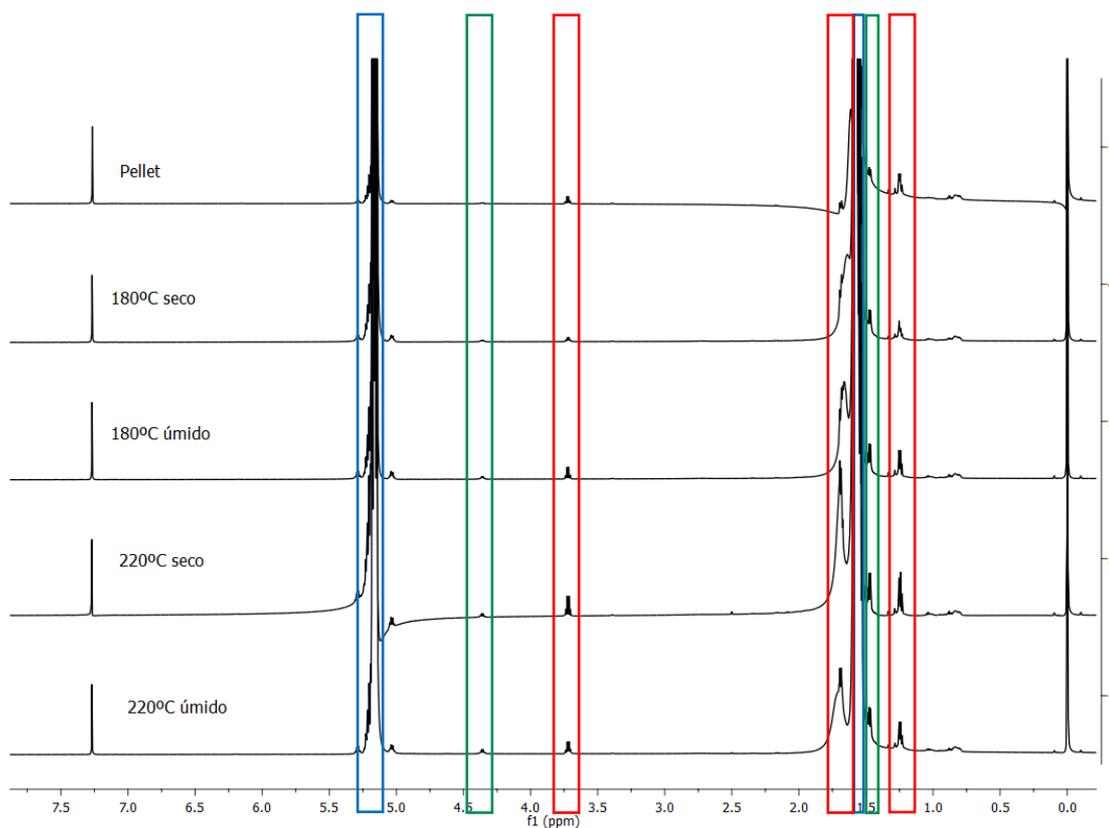


Figura 5.5: Espectros de ^1H -RMN para as diferentes condições de degradação das amostras

Em todos os espectros, verifica-se a presença de um duplete em 1,55 ppm, atribuído aos hidrogênios metílicos (da posição 3, na Figura 5.6) e um quadrupeto em 5,14 ppm atribuído aos hidrogênios metínicos (da posição 2, Figura 5.6), destacados em azul. Estes sinais são característicos do polímero, e por apresentarem-se em alta concentração, aparecem com elevada intensidade. Porém, com a ampliação do espectro é possível observar sinais menores em intensidade em 1,52 e 4,30 ppm, atribuídos aos hidrogênios 3 e 2 de monômeros dos finais de cadeia de ácido láctico, respectivamente, que estão destacados em verde. Como consequência da redução da massa molar, há o aumento dos finais de cadeia, de forma que é possível notar a progressão da degradação em função da severidade das condições de processamento, com o aumento de intensidade destes picos. Existem sinais na região de 1,25 ppm, 1,65 ppm e 3,70 ppm, que não foram identificados com clareza, realçados em vermelho. Os picos de 1,25 e 3,70 ppm podem estar relacionados a hidrogênios metílicos e metínicos

respectivamente de moléculas menores como oligômeros e monômeros de ácido láctico produzidos pela degradação, pois são relativamente mais intensos em comparação ao material virgem, exceto na condição de 180°C seco. Isto, entretanto, corrobora com os resultados obtidos, pois nesta condição, há redução de massa molar, mas sem aumento significativo de acidez. A evolução do sinal em 1,65 é diferente para as amostras, observa-se uma tendência de separação e intensificação deste sinal entre as amostras, de forma que a identificação deste sinal poderia ser de relevante importância para a atribuição dos mecanismos degradativos.

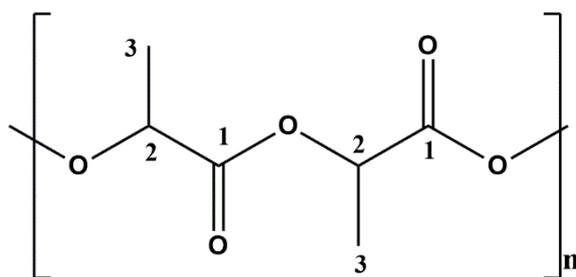


Figura 5.6: Ilustração das posições de hidrogênios e carbonos em uma molécula de PLA

Os espectros de ^{13}C -RMN, como o do material virgem na Figura 5.7, e sua comparação na Figura 5.8 corroboram com alguns dos resultados mostrados pela análise de ^1H -RMN. Observam-se fortes sinais a 17 ppm, atribuído ao carbono do grupo metila, a 69 e 77 ppm dos carbonos ligados diretamente ao oxigênio, e entre 169 e 170 ppm, referente às carbonilas. Os sinais são bastante semelhantes entre si, com exceção do aumento de pequenos sinais à direita do sinal de 169 ppm e à esquerda do sinal 69 ppm, possivelmente provenientes dos carbonos de finais de cadeia, que aumentam em proporção com a degradação, que ocorre de maneira análoga aos sinais 1,52 e 4,30 ppm do espectro de ^1H -RMN.

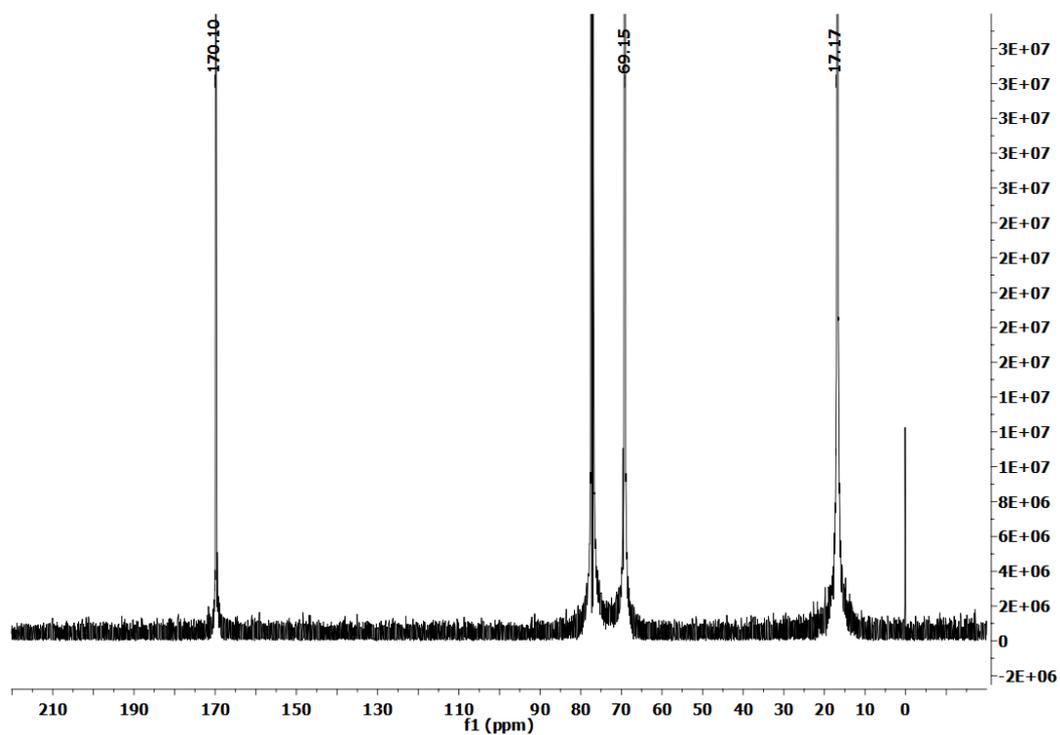


Figura 5.7: Espectro de ^{13}C -RMN para a amostra virgem (pellet)

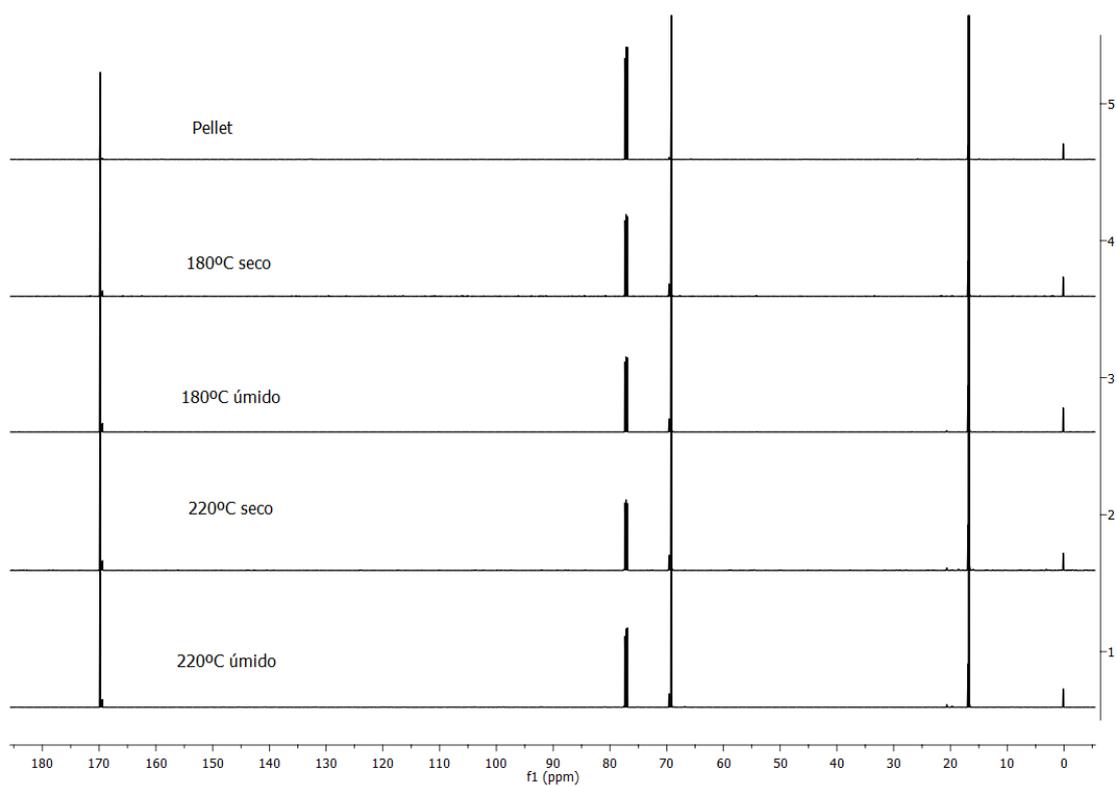


Figura 5.8: Espectros de ^{13}C -RMN para as diferentes condições de degradação das amostras

Entretanto, as análises de FTIR e RMN não se mostraram efetivamente conclusivas na determinação dos mecanismos predominantes de degradação em cada caso. Os sinais provocados por estruturas da unidade de repetição como carbonilas ou metilas têm intensidade muito alta, mascarando outros sinais, como os provenientes de finais de cadeia, como duplas ligações, no ruído da medida. Na ampliação da região de deslocamento químico de duplas ligações C=C, entretanto, não foi possível distinguir algum sinal específico dos ruídos.

Assim, considerando-se o discutido, selecionou-se a amostra 180°C Água para o estudo da temperatura de pré-cristalização, por acreditar-se que este material possui menor influência de possíveis estruturas diferentes de hidroxilas e carboxilas nos seus finais de cadeia.

5.2. Estudo da cinética de cristalização isotérmica no aquecimento

Segundo o protocolo de aquecimento descrito na seção 4.2.3, as amostras, após eliminação da história térmica e resfriamento, foram submetidas a diferentes tempos de cristalização isotérmica, a partir da amostra fria, seguidos de resfriamento e segundo aquecimento a 10°C/min. Assim, a cada tempo de cristalização isotérmica, obteve-se um valor do grau de cristalinidade da amostra pela equação (4.2)

Considerando a aplicação posterior destas amostras e das informações de cinética de cristalização no processo de SSP, o estudo da cristalização isotérmica a 85°C foi realizado para todas as amostras, com o objetivo de observar-se a influência da massa molar. Esta temperatura de cristalização foi escolhida baseada nos estudos apresentados na revisão bibliográfica, nos quais acredita-se que a fase α' , com maior desordem estrutural permitiria maior mobilidade para a reação de SSP. Já a obtenção dos dados de cristalinidade em outras temperaturas foi realizada somente para a amostra 180°C Água, para avaliar a influência deste parâmetro na polimerização subsequente. Tal amostra foi escolhida com base nos estudos de degradação. Apesar de não apresentar

a menor massa molar do conjunto, esta amostra aparentemente apresenta maior predominância de degradação por hidrólise, possuindo assim predominantemente hidroxilas e carboxilas em seus finais de cadeia, o que poderia colaborar para o sucesso da reação de SSP.

Buscando-se obter diferentes composições cristalinas com relação ao conteúdo de fases α e α' , diferentes temperaturas de cristalização isotérmica foram utilizadas. Sendo estas: a) 85°C, esperando-se obter maior conteúdo de α' ; b) 105°C, reportada na literatura como temperatura de máxima cristalização para PLA e com presença de ambas as fases; e c) 120°C, após a temperatura de transição de fases, visando-se obter somente fase α .

5.2.1. Cristalização isotérmica a 85°C, com variação de massas molares

A Figura 5.9 ilustra a evolução do grau de cristalinidade absoluto em função do tempo de isoterma para as amostras de PLA degradado com diferentes massas molares e estruturas de degradação discutidas anteriormente.

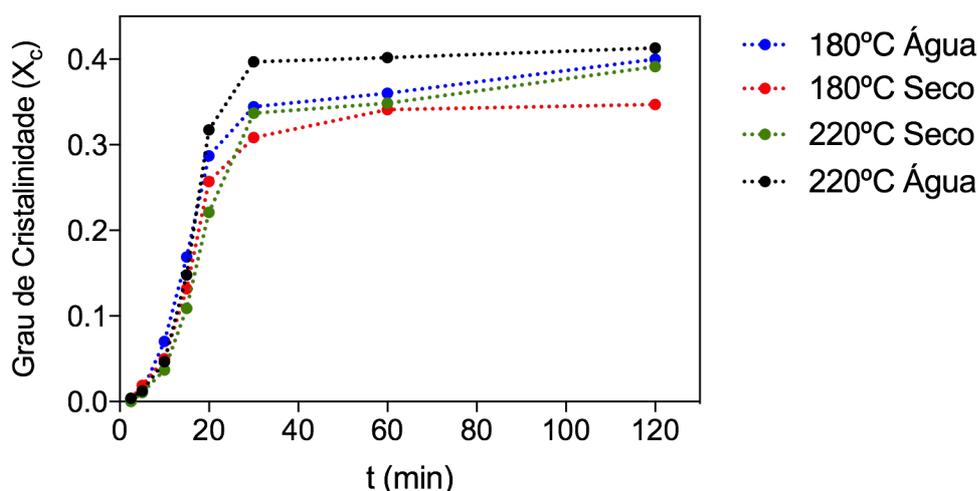


Figura 5.9: Grau de cristalinidade absoluto em função do tempo de isoterma a 85°C para as diferentes amostras de PLA degradado

É possível observar o comportamento sigmoidal típico de cristalização polimérica que aumenta rapidamente nos primeiros minutos, e posteriormente, com a cristalização secundária, tende a permanecer constante a partir dos 30 minutos, ou apresentar um pequeno aumento.

Nota-se também, que existe uma discrepância dos valores máximos de cristalinidade atingido por cada amostra, tendência relacionada à diminuição da massa molar causada pela degradação. A redução da massa molar causa aumento da mobilidade das cadeias, aumentando assim a taxa de crescimento de cristais e a taxa de cristalização em geral. [8] A amostra 220°C Água, que possui a menor massa molar do conjunto, conseqüentemente, atinge o mais alto grau de cristalinidade, cerca de 40%. Analogamente, a amostra com maior massa molar do conjunto, 180°C Seco, possui menor grau de cristalinidade, de cerca de 30%, semelhante ao do polímero virgem.

Estes resultados poderão ser observados mais detalhadamente com a aplicação da análise de Avrami para os dados obtidos. A Figura 5.10 mostra os gráficos de $\ln(-\ln(1-X_r))$ versus $\ln(t)$ e os ajustes lineares correspondentes.

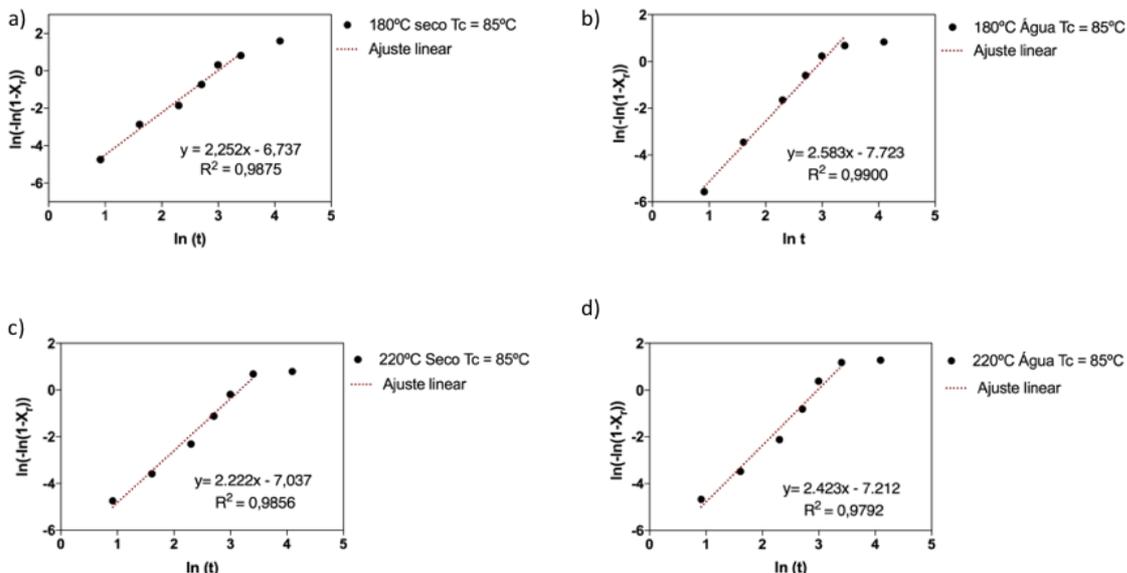


Figura 5.10: Gráficos da análise de Avrami a 85°C para: a) 180°C Seco, b) 180°C Água, c) 220°C Seco, d) 220°C Água

Nota-se que para todas as amostras, há um desvio da linearidade no final da cristalização, que pode ser justificado pela possível ocorrência de cristalização no regime secundário, com velocidade diferente nestes tempos mais longos, uma vez que o máximo de cristalinidade é obtido por volta de 30 minutos. O ajuste linear, entretanto, foi realizado ignorando-se estes pontos, considerando-se apenas a região de 5 a 60 minutos. A Tabela 5.2 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes, K e n, e o tempo necessário para obter-se 30% de cristalinidade absoluta, $t_{0,3}$. Este valor foi obtido para prosseguir com o tratamento térmico de cristalização pré-SSP, de forma a garantir que a cristalinidade fosse um fator constante no processo.

Tabela 5.2: Parâmetros cinéticos isotérmicos a 85°C, obtidos por DSC, para as amostras degradadas

	k (min ⁻ⁿ)	n	$t_{0,3}$ (min)
180°C Seco	$1,19 \cdot 10^{-3}$	2,252	27
180°C Água	$4,43 \cdot 10^{-4}$	2,583	23
220°C Seco	$8,79 \cdot 10^{-4}$	2,222	28
220°C Água	$7,38 \cdot 10^{-4}$	2,423	22

Os parâmetros cinéticos obtidos são próximos aos encontrados na literatura para PLA em cristalização no aquecimento. A cristalização no aquecimento possui valores mais altos de parâmetro K, resultando em uma taxa de cristalização cerca de 5 vezes mais rápida em comparação ao material cristalizado a partir do fundido na mesma temperatura, devido à nucleação formada em estágios anteriores de resfriamento. [57] Os valores de n entre 2 e 3 sugeririam uma morfologia bidimensional de discos [58], entretanto, a equação de Avrami, pelas limitações nas suas hipóteses, não prevê corretamente a morfologia dos cristalitos. Além disto, a 85°C, há a formação de cristais com desordem conformacional (*condis*), que apresentam a tendência de diminuição dos expoentes de Avrami. [59]

Há, no entanto, uma tendência nos valores de n que pode ajudar a explicar os desvios na tendência de massa molar e cristalinidade observados anteriormente. É possível notar dois grupos de valores de n : as amostras processadas após secagem possuem n próximos a 2,2, enquanto as amostras processadas após imersão em água possuem n próximo a 2,5. Isto reflete em um $t_{0,3}$ menor para a amostra 180°C Água mesmo esta possuindo massa molar maior que a amostra 220°C Seco. Os mecanismos de degradação discutidos no capítulo anterior podem influenciar a cinética de cristalização em combinação com a massa molar.

A cristalização é afetada diferentemente por fatores que se combinam em processos degradativos como a redução da massa molar, aumento de polaridade e presença de irregularidades químicas. Enquanto as duas primeiras aumentam a habilidade de cristalização, a última diminui esta habilidade. A diminuição da massa molar causa um aumento na velocidade de crescimento de cristais ao mesmo tempo em que a presença de irregularidades químicas diminui esta taxa, no entanto, estas irregularidades também exercem fator importante na diminuição da taxa de nucleação.[60]

O aumento de polaridade na degradação de PLA não é um fator relevante, como seria na degradação de poliolefinas, pois o PLA é um polímero essencialmente polar cujas estruturas de degradação são semelhantes nesta natureza. Entretanto, ao observar os mecanismos de degradação propostos na seção 2.2, denota-se que o fator aumento de irregularidades químicas é diferente para a degradação hidrolítica e termo-oxidativa.

A degradação hidrolítica, seja aleatória ou em finais de cadeia, não produz estruturas químicas diferentes do material não degradado, o que pode justificar a semelhança dos parâmetros encontrados para as amostras processadas na presença de água. Já para o processamento das amostras secas, alguns processos degradativos como mecanismos radiculares podem produzir estruturas diferentes, ou seja, irregularidades químicas, cujo efeito pode ter se sobreposto ao da redução de massa molar explicando o desvio da tendência apontado anteriormente.

Utilização dos parâmetros de Avrami à temperatura de 85°C no tratamento térmico pré-SSP nas amostras degradadas

Os dados a seguir apresentam os resultados obtidos no tratamento térmico pré-SSP a 85°C do conjunto de amostras degradadas. Os tempos de tratamento foram determinados a partir dos valores determinados pelos parâmetros cinéticos mostrados anteriormente.

No entanto, na aplicação dos valores exatos obtidos pelas equações, não se obteve o grau de cristalinidade de cerca de 30% como esperado, mas valores inferiores. Isto é devido ao fato de que, no aumento da proporção de material da escala do DSC para a escala experimental, variáveis como transferência de calor e a baixa condutividade térmica inerente aos polímeros necessitam de consideração. Assim, concluiu-se que há um tempo, semelhante a um tempo de indução, para garantir que todo o material esteja de fato na temperatura desejada e que se inicie assim a cristalização.

A documentação técnica de suporte fornecida pela NatureWorks LLC apresenta uma compilação de dados referentes à secagem e tratamentos térmicos de seus materiais. A Figura 5.11 mostra a variação da cristalinidade de um de seus tipos de PLA em função do tempo de tratamento térmico em determinadas temperaturas. Nota-se que, em temperaturas inferiores, como a 85°C escolhida neste trabalho, em média há um tempo de 30 a 40 minutos para que o aumento da cristalinidade se inicie. Assim, para os tratamentos térmicos, adotou-se então, considerando-se que a degradação e a diminuição de massas molares afetam a cristalização, tornando-a mais rápida, uma soma de 30 minutos aos valores obtidos na equação de Avrami para as amostras tratadas a 85°C e de 10 minutos para as temperaturas superiores, 105°C e 120°C.

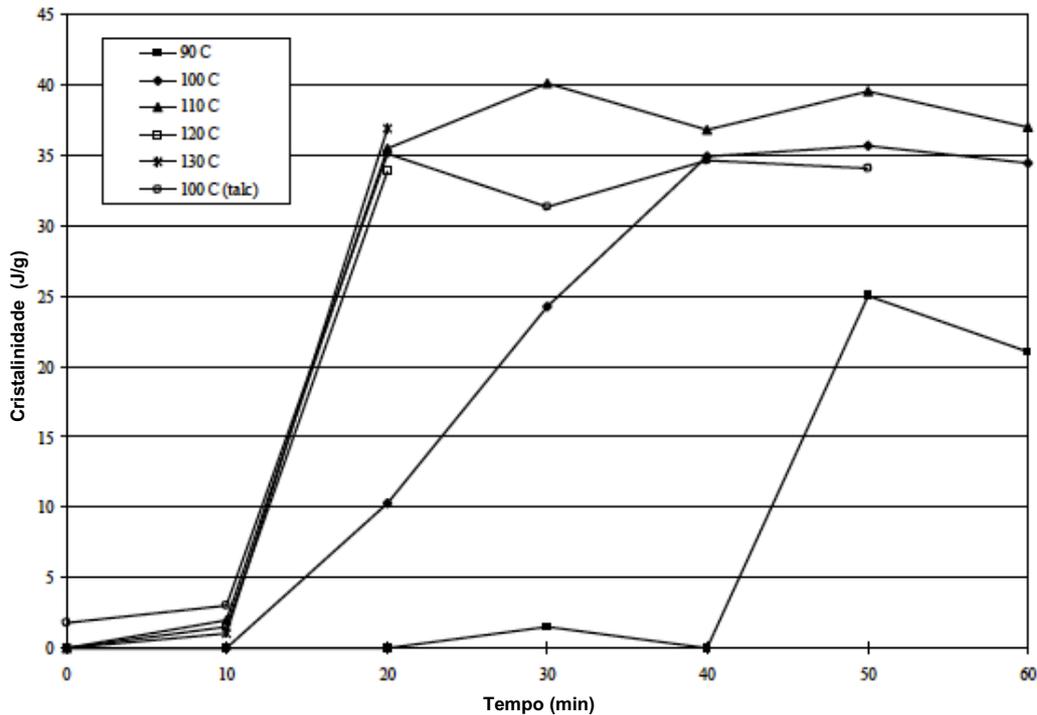


Figura 5.11: Cristalinidade absoluta em J/g de um PLA NatureWorks em função do tempo de tratamento térmico [61]

As curvas de DSC das diferentes amostras degradadas após o tratamento térmico pré-SSP a 85°C, para suas cristalizações, são representadas nas figuras Figura 5.12 e Figura 5.13. Nota-se que todas as amostras apresentaram cristalização no aquecimento, porém em graus bastante moderados, pois o valor de grau de cristalinidade de 30% é bastante próximo ao potencial máximo de grau de cristalinidade nesta temperatura. Apenas a amostra mais degradada, 220°C Água, apresenta maior pico exotérmico de cristalização no aquecimento, por apresentar maior cristalinidade máxima, como observado anteriormente.

É notável a presença de um pico endotérmico de menor intensidade em temperaturas ao redor de 135°C, anterior ao pico endotérmico de fusão principal. Este pico é um possível indício da presença da fase α' no material. A fase α' possui cristais com menor organização e, portanto, menor temperatura de fusão cristalina. Para homopolímeros, tal fenômeno é observado também em curvas

de DSC, nas quais há este pequeno pico entre 150°C e 160°C. [35] Para um copolímero como o utilizado, espera-se uma redução deste valor, análoga à redução da temperatura de fusão da fase α .

Os valores da entalpia de fusão destes picos são cerca de dez vezes menores que os principais, o que poderia indicar a proporção de fases. Entretanto, a fase α' é metaestável, e sofre transformação para α a partir de 150°C em aquecimentos com taxas menores que 30 K/min. [8,35] Em análises de DSC modulado, observa-se que há uma componente endotérmica associada à transição de fases, e que a entalpia observada em curvas de DSC comuns é a soma dos eventos de fusão dos cristais α' e sua recristalização em estado fundido que ocorrem simultaneamente. Acredita-se que esta reorganização é mais lenta em copolímeros por apresentarem isômeros D, considerados defeitos cristalinos. Este fato, prova também que esta transição é realmente um processo de fusão e recristalização, pois caso ocorresse somente no estado sólido, apenas haveria um aumento da densidade de empacotamento, não acarretando diminuição da velocidade de transformação. [35]

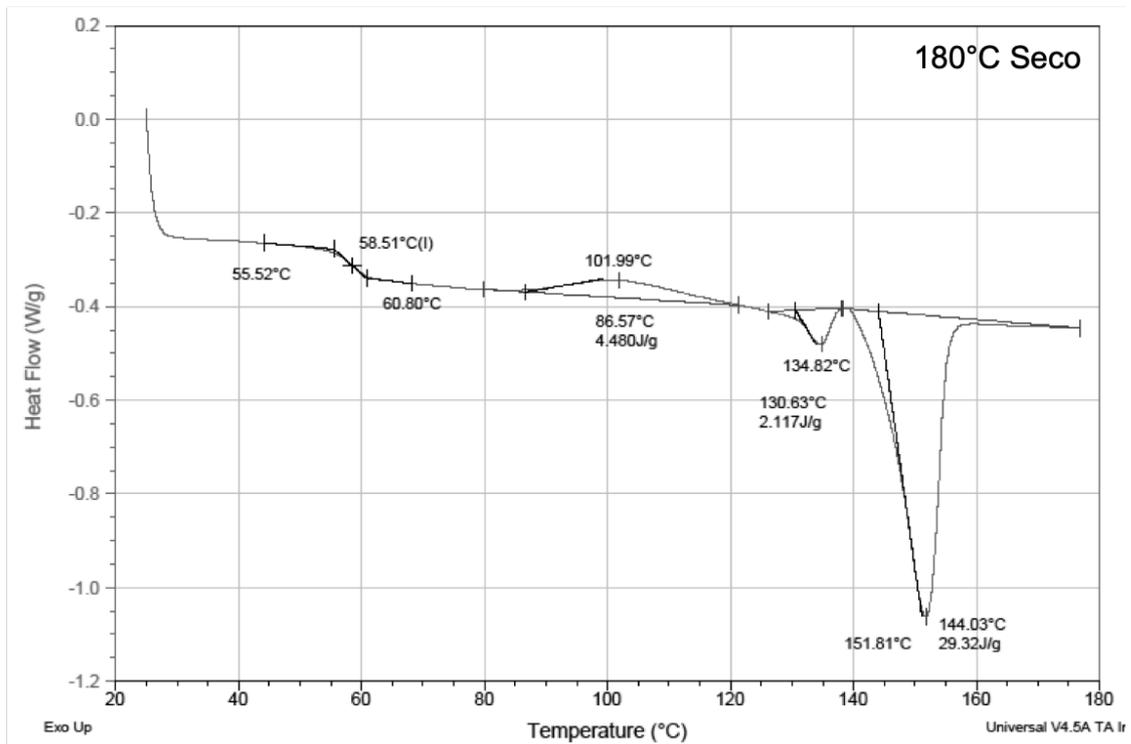
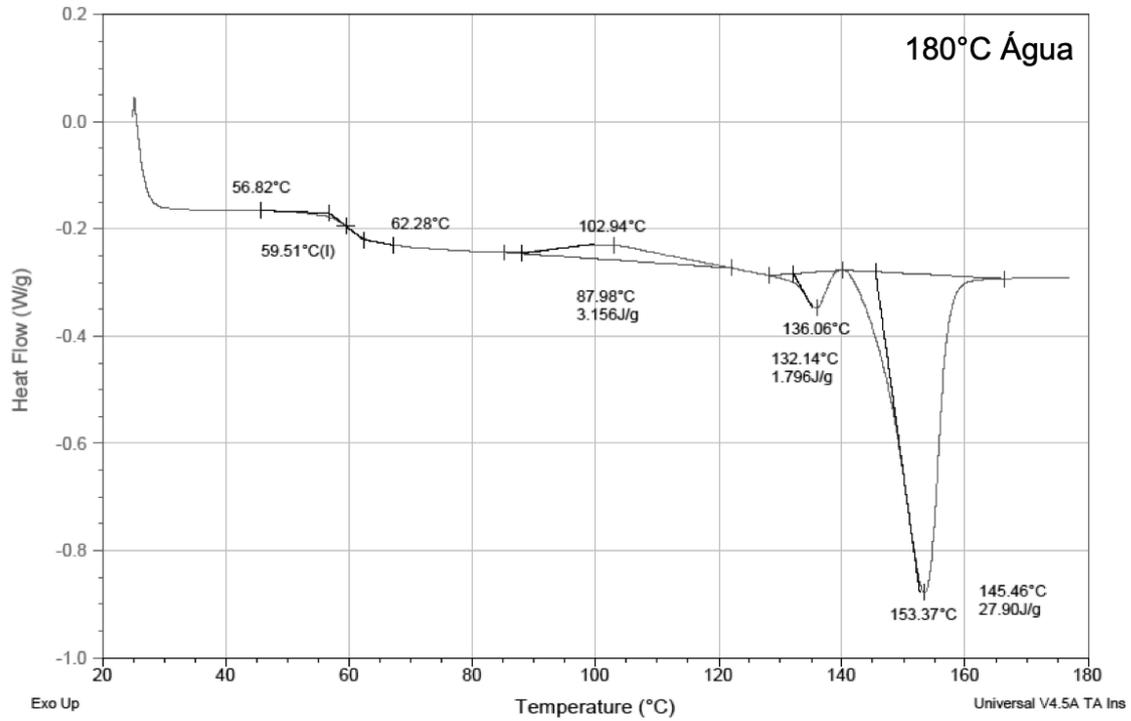


Figura 5.12: Curvas de DSC das amostras degradadas a 180°C após tratamento térmico a 85°C

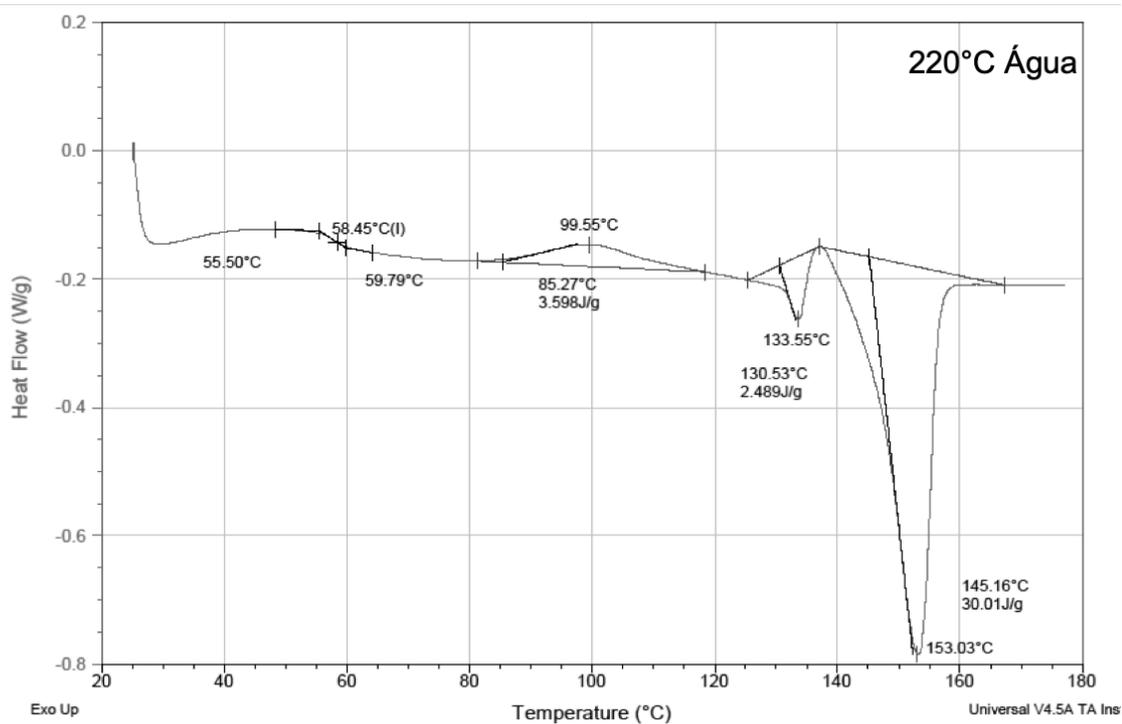
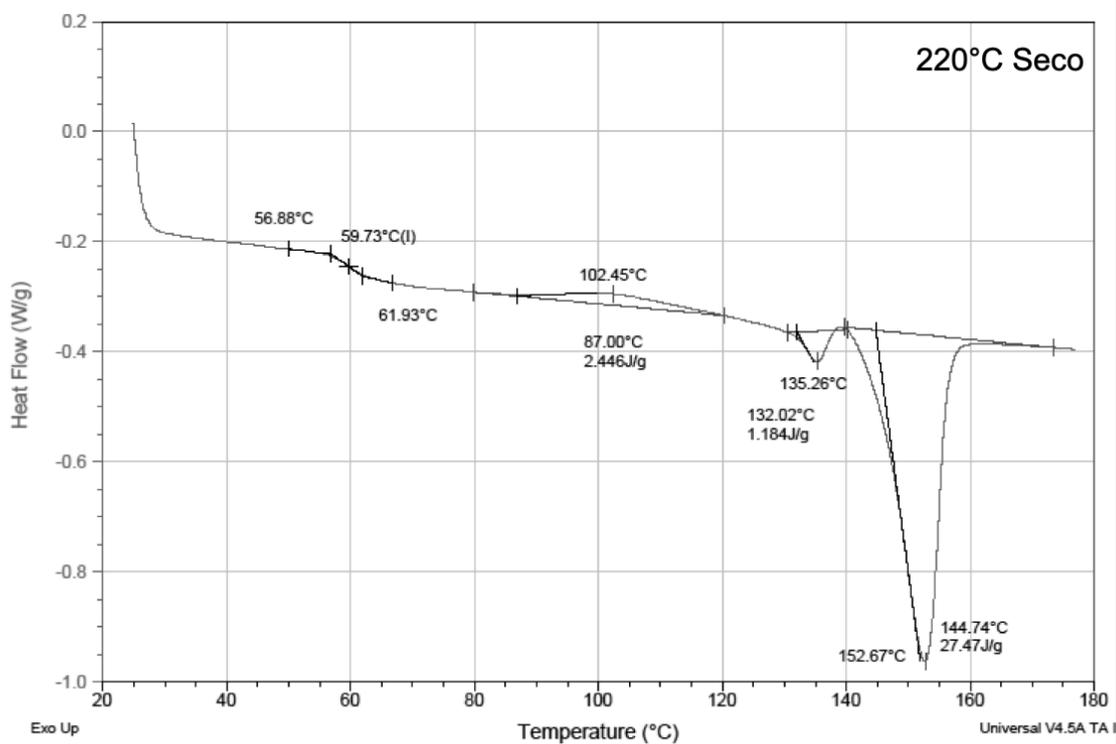


Figura 5.13: Curvas de DSC das amostras degradadas a 220°C após tratamento térmico a 85°C

A Figura 5.14 apresenta os espectros de difratometria de raios-X do conjunto de amostras degradadas. É possível observar que os difratogramas são bastante semelhantes entre si, corroborando as evidências apontadas pelas análises de DSC, com graus de cristalinidade bastante semelhantes e com mesma composição de fases cristalinas. A comparação posterior com diferentes temperaturas confirmou a presença de apenas cristais α' nestes tratamentos.

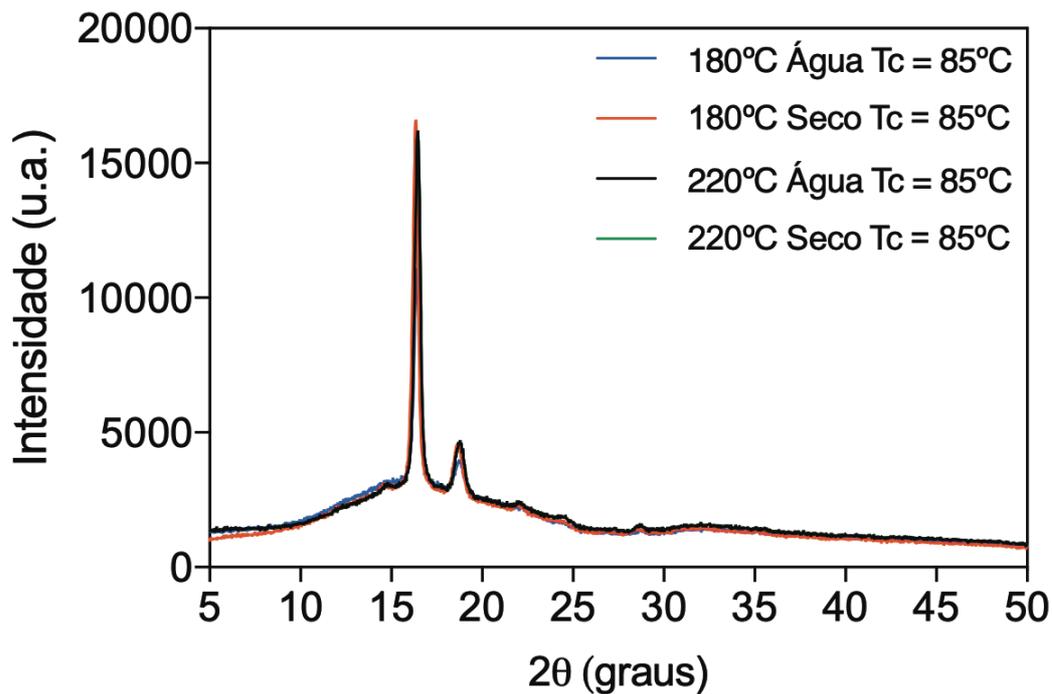


Figura 5.14: Difratogramas de raios-X das diferentes amostras, cristalizadas à temperatura de 85°C

A Tabela 5.3: Temperaturas de transição térmica e grau de cristalinidade pós tratamento térmico a 85°C apresenta os valores das temperaturas de transição obtidas das curvas das figuras Figura 5.12: Curvas de DSC das amostras degradadas a 180°C após tratamento térmico a 85°C e Figura 5.13: Curvas de DSC das amostras degradadas a 220°C após tratamento térmico a 85°C e os respectivos graus de cristalinidade obtidos, calculado pela equação (4.2).

Tabela 5.3: Temperaturas de transição térmica e grau de cristalinidade pós tratamento térmico a 85°C

	T_g (°C)	T_m (°C)	$(\Delta H_f - \Delta H_{cc})$	X_c (%)
180°C Seco	59,5	132,1/153,7	26,54	28,5
180°C Água	58,5	130,6/151,8	26,96	28,9
220°C Seco	59,7	135,3/152,7	26,41	28,3
220°C Água	58,4	133,5/153,0	28,90	31,0

5.2.2. Variação da temperatura de cristalização isotérmica para amostras de mesma massa molar

As curvas de grau de cristalinidade absoluto em função do tempo de cristalização são apresentadas na Figura 5.15. É possível observar que com o aumento da temperatura de cristalização isotérmica, a velocidade de cristalização também aumenta, pois aproxima-se do máximo da taxa de cristalização, que se encontra por volta de 120°C para um PLA com 4% de isômero D.

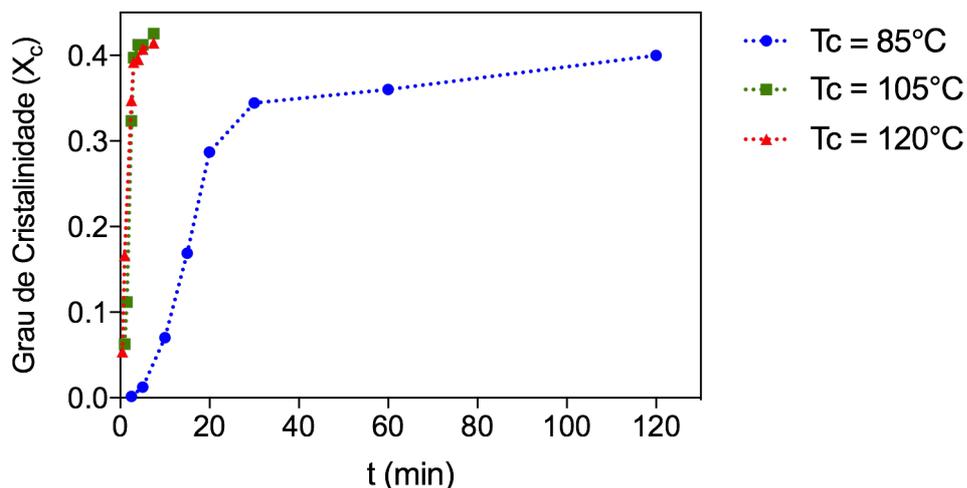


Figura 5.15: Grau de cristalinidade absoluto em função do tempo de isoterma para a amostra 180°C Água cristalizado a diferentes temperaturas de isoterma.

Utilização dos parâmetros de Avrami às temperaturas de 85°C, 105°C e 120°C no tratamento térmico pré-SSP da amostra 180°C Água

Os dados de cinética levantados para as diferentes temperaturas foram aplicados à equação de Avrami. Os resultados e parâmetros cinéticos obtidos através do ajuste linear estão representados na Figura 5.16 e na Tabela 5.4.

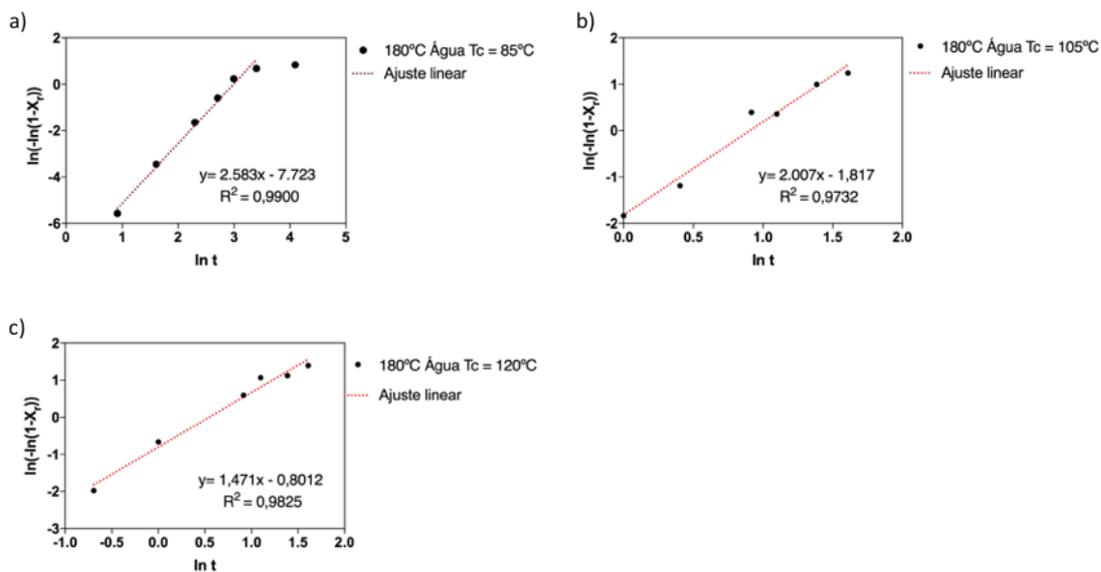


Figura 5.16: Gráficos da análise de Avrami da amostra 180°C Água para: a) Temperatura de cristalização 85°C, b) Temperatura de cristalização 105°C, c) Temperatura de cristalização 120°C

Tabela 5.4: Parâmetros cinéticos isotérmicos, obtidos por DSC, para a amostra 180°C Água, cristalizada em diferentes temperaturas

	k (min ⁻ⁿ)	n	t _{0,3} (min)
T _c = 85°C	4,43 . 10 ⁻⁴	2,583	27
T _c = 105°C	1,63 . 10 ⁻¹	2,007	2
T _c = 120°C	4,49 . 10 ⁻¹	1,471	1

Nota-se que, com o aumento da temperatura de cristalização e aproximação da máxima taxa de crescimento esferulítico, há um aumento significativo dos valores de k, em concordância com o aumento perceptível da

velocidade de cristalização, o que ocorre por um aumento da mobilidade das cadeias com a temperatura e com a condição ótima de nucleação e crescimento nestas temperaturas. Da mesma forma, o tempo necessário para atingir-se 30% de cristalinidade das amostras cristalizadas acima de 100°C é bastante inferior ao encontrado para a temperatura de 85°C.

Entretanto, com o aumento da temperatura, ocorre também a diminuição dos expoentes de Avrami. Resultados semelhantes para a cristalização a frio de amostras de PLA são reportados na literatura [57,62], enquanto para cristalização isotérmica a partir do fundido, o valor do expoente não se alteraria tão significativamente. Embora não haja uma explicação concisa sobre o motivo desta redução nos expoentes, acredita-se que isto ocorre porque os cristais formados podem ser heterogêneos [57] e pela distorção de cristais formados em regimes mais rápidos de cristalização, como previsto pela teoria de Hoffman.

Com relação ao desenvolvimento das fases cristalinas α' e α , os resultados corresponderam ao esperado pela teoria de cristalização. Os difratogramas de raios-X das amostras cristalizadas a diferentes temperaturas estão representados na Figura 5.17, com ampliação na região dos picos principais na Figura 5.18.

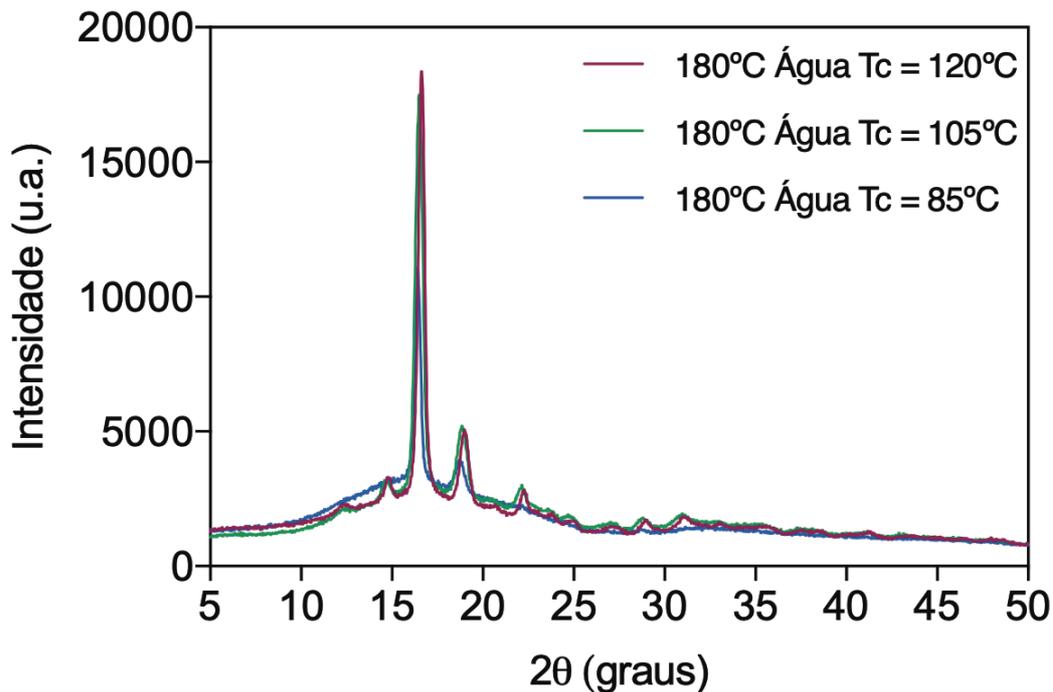


Figura 5.17: Difratogramas de raios-X da amostra 180°C Água, cristalizada à diferentes temperaturas: 85°C, 105°C e 120°C

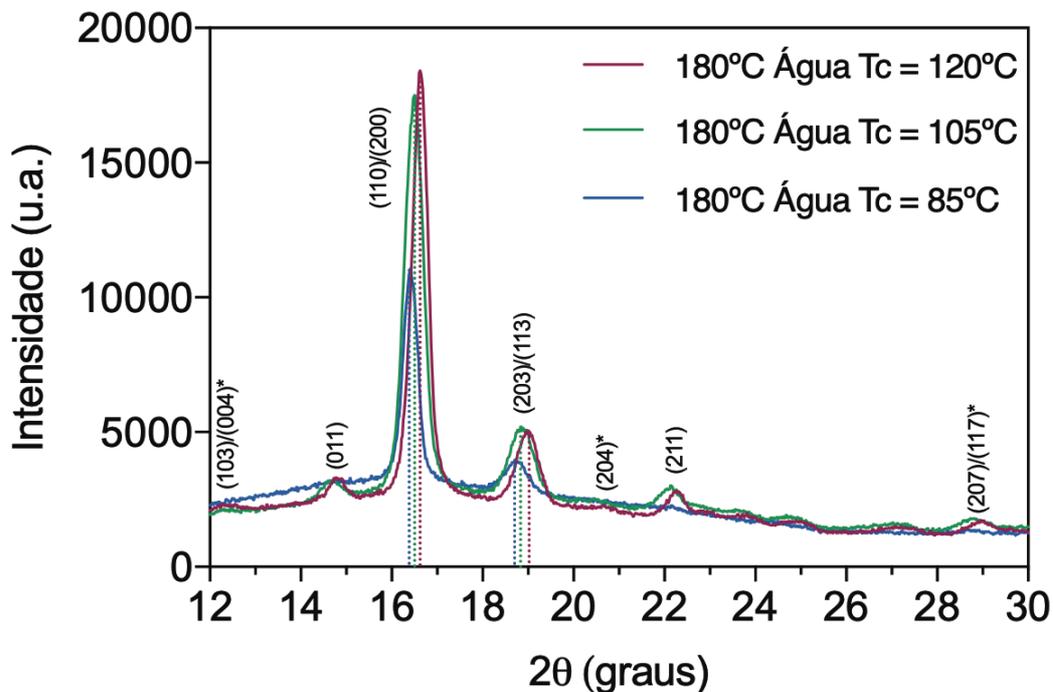


Figura 5.18: Ampliação dos difratogramas de raios-x da amostra 180°C Água cristalizada a diferentes temperaturas. Identificação dos picos cristalinos de acordo com [33]. Os picos marcados com asteriscos são exclusivos à fase α .

Nos difratogramas é possível observar que há um deslocamento dos picos para valores maiores de 2θ , com o aumento da temperatura, evidência da presença da fase α . Também se distingue a presença de alguns picos que são exclusivos a esta fase. É possível inferir pela posição dos picos que a amostra cristalizada a 105°C possui uma mistura de ambas as fases, pois seus picos estão intermediários às outras temperaturas.

A Figura 5.19 apresenta as curvas de DSC obtidas após tratamento térmico da amostra 180°C Água, a 105°C e 120°C por 12 e 11 minutos respectivamente. A Tabela 5.5 mostra os resultados de temperaturas de transição térmica e de grau de cristalinidade absoluto obtidos dessas curvas.

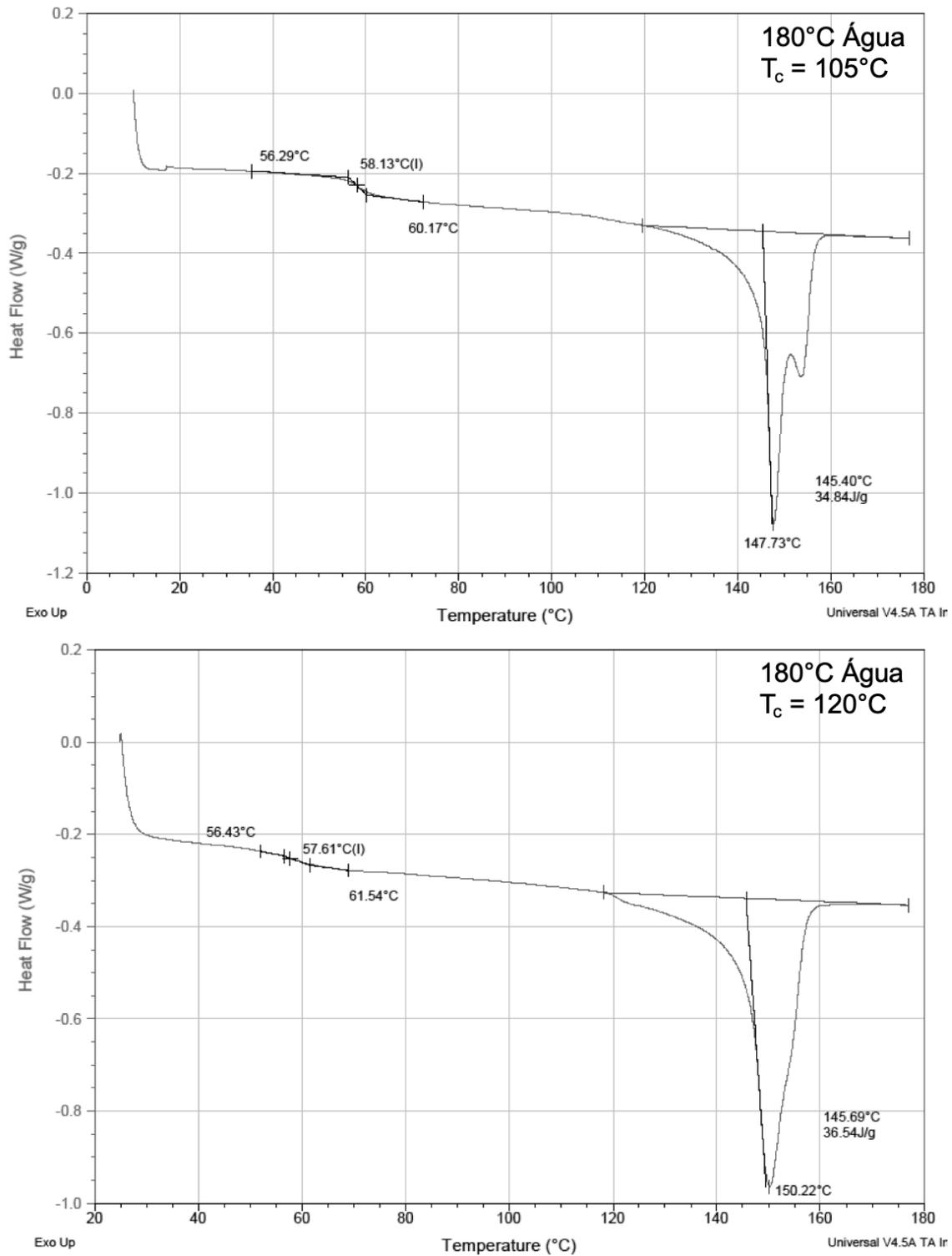


Figura 5.19: Curvas de DSC da amostra 180°C Água após tratamentos térmicos a 105°C e 120°C.

As curvas de DSC das amostras cristalizadas a 105°C e a 120°C são bastante diferentes em comparação à mesma amostra tratada a 85°C. O evento endotérmico em cerca de 130°C, que é relacionado à fusão e recristalização de cristais α' não é mais visível nos tratamentos de temperaturas mais altas, apenas há um evento endotérmico relacionado à fusão cristalina. Na curva do material tratado a 105°C, o evento endotérmico de fusão cristalina apresenta dois máximos, este comportamento é atribuído a eventos de fusão e recristalização durante o aquecimento,[63,64] e que os cristais α' formados em alta temperatura possuem maior temperatura de transição de fase, provocando apenas um evento isotérmico, com dois máximos, ao invés de dois distintos como em cristais formados em temperaturas mais baixas. [65] Já na curva do material tratado a 120°C há apenas um pico neste evento endotérmico, provavelmente atribuído à fusão de cristais α apenas.

Tabela 5.5: Temperaturas de transição térmica e grau de cristalinidade pós tratamento térmicos a 105°C e 120°C

	T_g (°C)	T_m (°C)	$(\Delta H_f - \Delta H_{cc})$	X_c (%)
180°C Água $T_c = 105^\circ\text{C}$	58,1	147,73	34,84	37,4
180°C Água $T_c = 120^\circ\text{C}$	57,6	150,22	36,54	39,2

Observando os dados da Tabela 5.5, nota-se que o valor de grau de cristalinidade obtido foi maior do que o esperado para ambas as amostras, devido à velocidade alta de cristalização deste material nestas temperaturas. No curto período entre retirar os materiais da estufa de tratamento térmico para o resfriamento forçado em água, a temperatura mantida pelo polímero pode ter promovido este aumento da cristalinidade. Entretanto, por se caracterizar uma variável de difícil controle nestas condições de velocidade, utilizou-se estas condições de tratamento na realização do SSP subsequente.

O estudo da cristalização isotérmica no aquecimento dos materiais degradados proporcionou uma boa compreensão de seus diferentes

comportamentos. Como evidenciado anteriormente, a presença de cristalinidade em polímeros semi-cristalinos é bastante necessária no processo de SSP, e em materiais de cristalização lenta como o PLA, o tratamento térmico de pré-cristalização torna-se um importante fator. Conhecer a cinética de cristalização dos diferentes estados de degradação proporcionou garantir um grau de cristalinidade bastante semelhante a todos os materiais de partida, eliminando uma possível variável entre as amostras no processo de SSP, caso todos os materiais fossem submetidos ao mesmo tempo de tratamento.

Além disto, os detalhes referentes à fase α' e sua fusão e transformação de fase permitiram a determinação das temperaturas de SSP. Desta forma, escolheu-se para as amostras cristalizadas a 85°C, temperaturas da rampa de SSP inferiores a 130°C, pois como a transformação de fase α'/α envolve fusão e recristalização, o processo de SSP seria comprometido pela aglomeração das partículas (sticking).

5.3. Polimerização no estado sólido (SSP)

As tabelas a seguir apresentam os dados de SEC e porcentagem mássica de acidez das amostras antes e depois de submetidas aos processos de SSP. A Tabela 5.6 se refere ao conjunto de amostras nas quais variou-se a massa molar inicial e o tipo de degradação, enquanto a Tabela 5.7 se refere à variação da temperatura de pré-cristalização na amostra 180°C Água. As comparações entre curvas de SEC das amostras antes e depois do processo de SSP são mostradas nas figuras Figura 5.20 e Figura 5.21.

Tabela 5.6: Massas molares e porcentagens de acidez das amostras antes e depois de SSP, cristalizadas a 85°C.

	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_n/\overline{M}_w$	% acidez
180°C Seco	89813	163700	1,823	0,34 ± 0,01
180°C Seco SSP	91432	165183	1,807	0,320 ± 0,009
180°C Água	70897	136177	1,928	0,360 ± 0,004
180°C Água SSP	70269	133220	1,896	0,330 ± 0,005
220°C Seco	79873	139894	1,751	0,37 ± 0,02
220°C Seco SSP	70775	133711	1,889	0,34 ± 0,01
220°C Água	51288	94111	1,835	0,420 ± 0,001
220°C Água SSP	51380	94038	1,830	0,390 ± 0,003

Tabela 5.7: Massas molares e porcentagens de acidez da amostra 180°C Água, antes e depois de SSP, cristalizadas a diferentes temperaturas.

	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_n/\overline{M}_w$	% acidez
180°C Água	70897	136177	1,928	0,360 ± 0,005
180°C Água Tc = 85°C SSP	70941	134873	1,901	0,33 ± 0,02
180°C Água Tc = 105°C SSP	72494	136334	1,881	0,33 ± 0,02
180°C Água Tc = 120°C SSP	76247	133480	1,751	0,320 ± 0,006

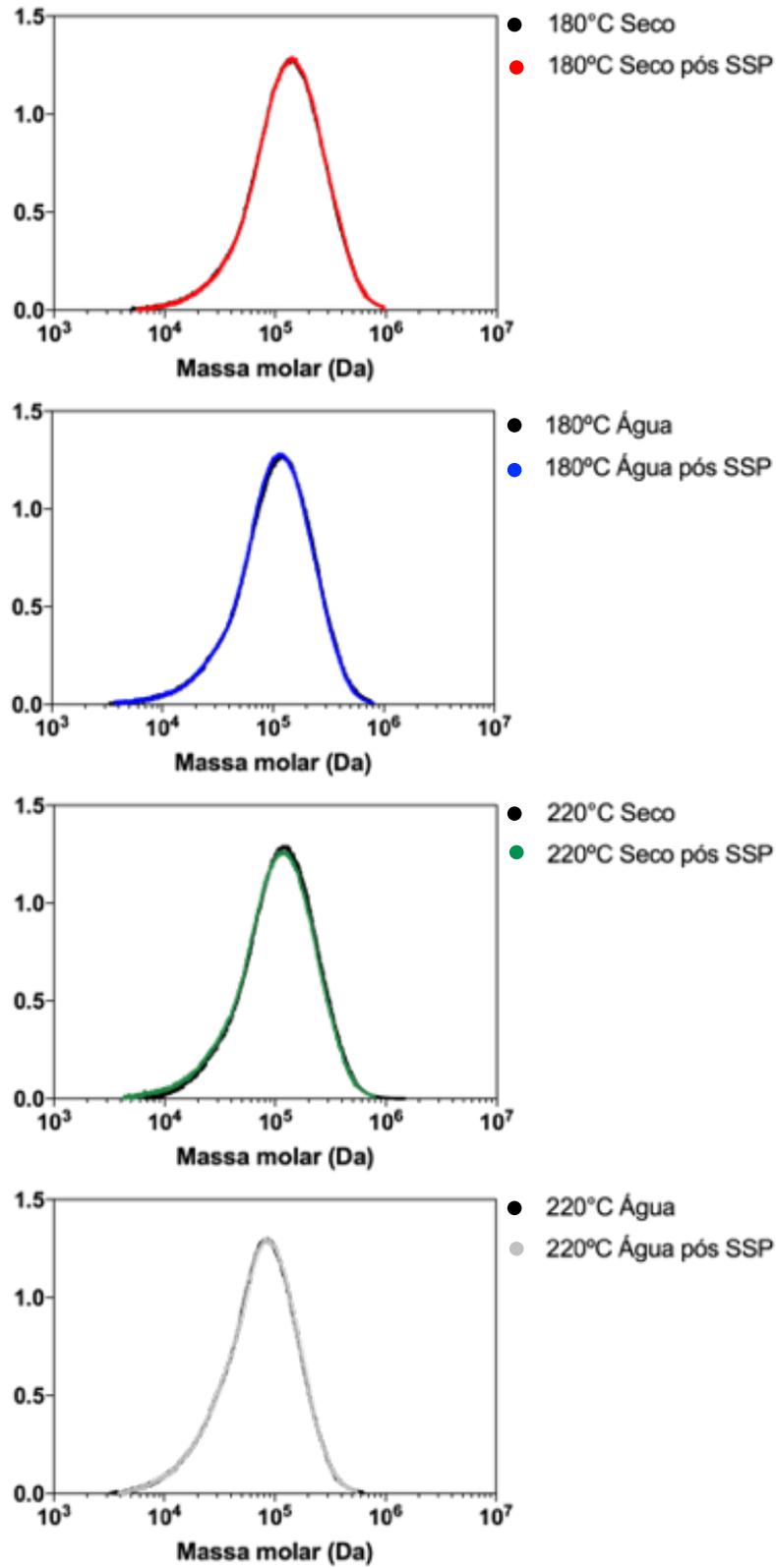


Figura 5.20: Curvas de SEC das amostras cristalizadas a 85°C antes e depois do processo de SSP

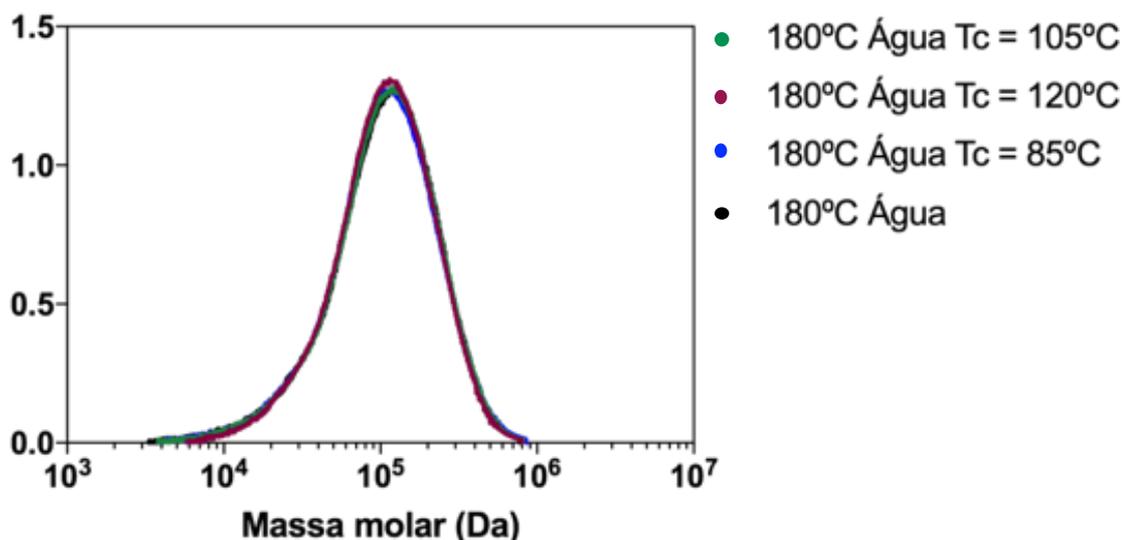


Figura 5.21: Comparação das curvas de SEC da amostra 180°C Água cristalizada a diferentes temperaturas antes e depois do processo de SSP

Observa-se que os tratamentos de SSP não promoveram aumentos significativos de massa molar para nenhuma das condições de diferentes massas molares e degradação. Apenas a porcentagem de acidez sofre uma ligeira diminuição, que mais provavelmente foi causada pela volatilização de moléculas menores provenientes de degradação como ácido láctico ou lactídeo, do que por reações de aumentos de massa molar, pois algumas condições apresentam acidez semelhante à do pellet virgem, porém, sem aumento de massa molar.

Acredita-se que os tratamentos de SSP não foram efetivos para aumento de massa molar por algumas hipóteses. A primeira destas trataria das estruturas de degradação, pois nem todos os finais de cadeia seriam hidroxila ou ácido carboxílico para que houvesse a extensão das cadeias e aumento das massas molares. Entretanto, mesmo para as amostras processadas a 180°C, que possuiriam menor possibilidade de degradação por cis-eliminação ou outros mecanismos que produziram finais de cadeia diferentes, não apresentaram nenhum grau considerável de aumento de massa molar.

Assim, uma principal hipótese para os resultados observados seria a baixa concentração de finais de cadeia no PLA, por sua alta massa molar em comparação a outros polímeros de condensação como PET e poliamidas que apresentam aumento de massa molar em SSP. Estes polímeros, possuem massas molares na faixa de 20000 a 40000 g/mol normalmente, enquanto a massa molar do PLA em questão chega a ser pelo menos duas vezes maior, reduzindo a concentração de finais de cadeia, que é determinante no processo. As porcentagens mássicas de acidez também suportam esta hipótese, pois mesmo com redução da massa molar, a porcentagem destes grupos ácidos em relação ao total da estrutura é muito pequena, evidenciando a sua baixa concentração.

Outra possível hipótese pode ser considerada como a presença de isômeros D neste polímero que estariam segregados na fase amorfa, mas impediriam a reação com outro segmento de cadeia, mas que fosse composto de isômero L, impedindo o aumento da cristalinidade que ocorre no decorrer da reação de SSP. Pois, de acordo com os estudos de SSP com moléculas de PLLA e PDLA [49,66], em SSP, os isômeros ópticos tendem a se unir com outros iguais.

Também se nota que mesmo o aumento de temperatura, de uma faixa de 110 a 125°C para 125 a 135°C, aproximando-se da temperatura de fusão da fase α , não foi capaz de promover a reação de aumento de massa molar. E que, neste caso de ausência de reação de SSP, não foi possível determinar a influência das fases cristalinas na mesma.

Entretanto, é possível observar um estreitamento da distribuição das massas molares, também refletido no índice de polidispersividade das amostras. Com o aumento da temperatura de cristalização, há o aumento do conteúdo da fase cristalina de maior perfeição, α . Isto, possivelmente, proporcionou uma maior segregação destas moléculas de baixa massa molar para a fase amorfa, possibilitando uma difusão mais fácil para fora do material. Também podem ter havido reações de esterificação de moléculas de alta massa molar com estes

oligômeros, o que não causaria aumentos significativos de massa molar ponderal, mas ao remover estes oligômeros, acarretaria a diminuição de \overline{M}_n .

6. CONCLUSÕES

Com os resultados apresentados neste estudo, foi possível concluir algumas hipóteses sobre os mecanismos reacionais envolvidos na degradação de PLA em condições de alta temperatura, cisalhamento e umidade. Materiais com condições relativamente altas de degradação por cisão de cadeia foram obtidos, e uma maior redução das massas molares em função da severidade das condições de degradação. Também foi possível concluir que, em presença de água, o mecanismo de hidrólise promove maior redução de massas molares. Entretanto, os indícios que confirmariam a presença de determinado mecanismo reacional não foram detectados pelas práticas de caracterização empregadas.

A determinação de parâmetros cinéticos através do estudo da cristalização isotérmica no aquecimento destas amostras com diferentes níveis de degradação, e possivelmente diferentes estruturas, mostrou correlações entre a velocidade de cristalização e massas molares, e também entre a velocidade de cristalização e a temperatura de isoterma. Ainda, conseguiu-se variar o conteúdo das fases cristalinas polimórficas do PLA em função da temperatura de tratamento térmico. O estudo da cinética de cristalização destes materiais, permitiu o controle de algumas variáveis de processo na etapa seguinte de SSP.

Embora a aplicação de processos de SSP não tenha proporcionado aumentos expressivos de massa molar como seria esperado, foi possível entender seus princípios e fundamentos e formular hipóteses para a justificativa dos resultados obtidos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigação mais aprofundada da degradação do PLA e dos mecanismos envolvidos, buscando evidências destes;
 - Aperfeiçoamento dos espectros de RMN e FTIR
- Estudo da cristalização a frio dos materiais degradados, com foco na morfologia dos cristais e sua relação com os coeficientes de Avrami;
- Investigação dos motivos pelos quais o processo de SSP não promoveu aumento de massa molar:
 - Aplicação do processo a materiais com massa molar ainda mais reduzida;
 - Aplicação do processo a materiais com menor porcentagem de isômeros ópticos;
 - Variação nas condições de processo, tais como, variação no nível de vácuo do sistema e de temperatura;
 - Utilização de um reator com movimentação e camisa de aquecimento, semelhante a sistemas utilizados para PET.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SIN, L. T. **Polylactic acid: PLA biopolymer technology and applications**. [s.l.] William Andrew, 2012.

[2] BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. [s.l.] Elsevier, 2008.

[3] AURAS, R. (ED.). **Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications/ edited by Rafael Auras ... [et al.]**. Hoboken, N.J: Wiley, 2010.

[4] VOUYIOUKA, S. et al. Solid state polymerization of poly(lactic acid): Some fundamental parameters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2473–2481, Dec. 2013.

[5] GUPTA, A. P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 10, p. 4053–4074, Oct. 2007.

[6] GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63–84, 2001.

[7] BRUICE, Y. P. **Organic chemistry**. 8th. ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson Education, 2004.

[8] ANDROSCH, R.; SCHICK, C.; LORENZO, M. L. DI. Kinetics of Nucleation and Growth of Crystals of Poly(l-lactic acid). In: **Synthesis, Structure and Properties of Poly (lactic acid)**. [s.l.] Springer, 2017. v. 54p. 235–272.

[9] AJIOKA, M. et al. **Basic properties of polylactic acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid** *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm990018c>>

[10] SIN, L. T.; RAHMAT, A. R.; RAHMAN, W. A. W. A. **Polylactic acid: PLA biopolymer technology and applications**. First edit ed. Amsterdam ;

Boston: Elsevier, WA, 2013.

[11] LUCAS, N. et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 429–442, Sep. 2008.

[12] SIPARSKY, G. L.; VOORHEES, K. J.; MIAO, F. Hydrolysis of Polylactic Acid (PLA) and Polycaprolactone (PCL) in Aqueous Acetonitrile Solutions: Autocatalysis. **Journal of environmental polymer degradation**, v. 6, n. 1, p. 31–41, 1998.

[13] JONG, S. . DE et al. New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): participation of the alcohol terminus. **Polymer**, v. 42, n. 7, p. 2795–2802, Mar. 2001.

[14] CODARI, F. et al. Kinetics of the hydrolytic degradation of poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 11, p. 2460–2466, Nov. 2012.

[15] MCNEILL, I. C.; LEIPER, H. A. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates - 1. Polactide: General features of the degradation under programmed heating conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 11, p. 267–285, 1985.

[16] CARRASCO, F. et al. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 2, p. 116–125, Feb. 2010.

[17] KOPINKE, F.-D. et al. Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 53, n. 3, p. 329–342, Sep. 1996.

[18] AMORIN, N. S. Q. S. et al. Study of thermodegradation and thermostabilization of poly(lactide acid) using subsequent extrusion cycles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 6, p. n/a-n/a, 15 Mar. 2014.

[19] PILLIN, I. et al. Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-

chemical properties of poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 2, p. 321–328, Feb. 2008.

[20] AOYAGI, Y.; YAMASHITA, K.; DOI, Y. Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ϵ -caprolactone], and poly[(S)-lactide]. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, n. 1, p. 53–59, Jan. 2002.

[21] SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

[22] HOFFMAN, J. D.; DAVIS, G. T.; LAURITZEN, J. I. Treatise on solid state chemistry. **Plenum Press, New York**, v. 3, p. 497, 1976.

[23] CARVALHO, B. DE. **Estudo da cinética de cristalização aplicada a modelagem e simulação do processo de solidificação de PP**. 1998. Universidade Federal de São Carlos. 1998.

[24] AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I: General theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, 1939.

[25] AVRAMI, M. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei. **The Journal of Chemical Physics**, v. 8, n. 2, p. 212–224, 1940.

[26] AVRAMI, M. Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 2, p. 177–184, 1941.

[27] HOFFMAN, J. D. Theoretical aspects of polymer crystallization with chain folds: Bulk polymers. **Polymer Engineering & Science**, v. 4, n. 4, p. 315–362, 1964.

[28] LAURITZEN, J. I.; HOFFMAN, J. D. Extension of theory of growth of chain-folded polymer crystals to large undercoolings. **Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 10, p. 4340–4352, 1973.

[29] HOFFMAN, J. D.; MILLER, R. L. Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: Theory and experiment. **Polymer**, v. 38, n. 13, p. 3151–3212, 1997.

[30] LORENZO, M. L. DI. Crystallization behavior of poly(l-lactic acid). **European Polymer Journal**, v. 41, n. 3, p. 569–575, Mar. 2005.

[31] HOOGSTEEEN, W. et al. Crystal Structure, Conformation, and Morphology of Solution-Spun Poly(L-Lactide) Fibers. **Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 634–642, 1990.

[32] CARTIER, L. et al. Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides. **Polymer**, v. 41, n. 25, p. 8909–8919, 2000.

[33] RIGHETTI, M. C. et al. Enthalpy of melting of α' - and α -crystals of poly(l-lactic acid). **European Polymer Journal**, v. 70, p. 215–220, Sep. 2015.

[34] ZHANG, J. et al. Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly(L-lactic acid) Revealed by Infrared Spectroscopy. **Macromolecules**, v. 38, n. 19, p. 8012–8021, Sep. 2005.

[35] LORENZO, M. L. DI; ANDROSCH, R. Stability and Reorganization of α' -Crystals in Random l/d-Lactide Copolymers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 217, n. 13, p. 1534–1538, 2016.

[36] LORENZO, M. L. DI et al. Influence of chain structure on crystal polymorphism of poly(lactic acid). Part 2. Effect of molecular mass on the crystal growth rate and semicrystalline morphology. **Colloid and Polymer Science**, v. 293, n. 9, p. 2459–2467, 2015.

[37] VOUYIOUKA, S. N.; PAPASPYRIDES, C. D. **Solid state polymerization**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2009.

[38] GOODNER, M. D. et al. Broadening of molecular-weight distribution in solid-state polymerization resulting from condensate diffusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, n. 5, p. 928–943, 2001.

[39] VOUYIOUKA, S. N.; KARAKATSANI, E. K.; PAPASPYRIDES, C. D. Solid state polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 1, p. 10–37, Jan. 2005.

[40] DUH, B. Semiempirical rate equation for solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n. 4, p. 857–870, 2002.

[41] DUH, B. Effects of the carboxyl concentration on the solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, n. 6, p. 1288–1304, 2002.

[42] DUH, B. Reaction kinetics for solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, n. 7, p. 1748–1761, 15 Aug. 2001.

[43] MA, Y. et al. Solid-state polymerization of PET: Influence of nitrogen sweep and high vacuum. **Polymer**, v. 44, n. 15, p. 4085–4096, 2003.

[44] MAHARANA, T.; MOHANTY, B.; NEGI, Y. S. Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 1, p. 99–124, 2009.

[45] SHINNO, K. et al. Solid-State Postpolymerization of L-Lactide Promoted by Crystallization of Product Polymer: An Effective Method for Reduction of Remaining Monomer. **Macromolecules**, v. 30, n. 97, p. 6438–6444, 1997.

[46] MOON, S. et al. Melt/solid polycondensation of L-lactic acid: an alternative route to poly(L-lactic acid) with high molecular weight. **Polymer**, v. 42, n. 11, p. 5059–5062, 2001.

[47] MOON, S. et al. Synthesis and Properties of High-Molecular-Weight Poly(L-Lactic Acid) by Melt/Solid Polycondensation under Different Reaction Conditions. **High Performance Polymers**, v. 13, n. 2, p. S189–S196, 29 Jun. 2001.

[48] FUKUSHIMA, K.; HIRATA, M.; KIMURA, Y. Synthesis and Characterization of Stereoblock Poly(lactic acid)s with Nonequivalent D/L Sequence Ratios. **Macromolecules**, v. 40, n. 9, p. 3049–3055, May 2007.

[49] FUKUSHIMA, K.; KIMURA, Y. An efficient solid-state polycondensation method for synthesizing stereocomplexed poly(lactic acid)s with high molecular weight. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, n. 11, p. 3714–3722, 1 Jun. 2008.

[50] SONG, F.; WU, L. Synthesis of high molecular weight poly(L-lactic acid) via melt/solid polycondensation: Intensification of dehydration and oligomerization during melt polycondensation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 5, p. 2780–2785, 5 Jun. 2011.

[51] KATIYAR, V.; SHAAMA, M. S.; NANAVATI, H. A comprehensive single-particle model for solid-state polymerization of poly(L-lactic acid). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 5, p. 2966–2980, 5 Dec. 2011.

[52] XU, H. et al. The Effect of Crystallization on the Solid State Polycondensation of Poly(L-lactic Acid). **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 45, n. 4, p. 681–687, 16 Aug. 2006.

[53] PENG, B. et al. Synthesis of High Molecular Weight Poly(lactic acid) via Melt/Solid State Polycondensation. II. Effect of Precrystallization on Solid State Polycondensation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 14, p. 5190–5196, 11 Apr. 2012.

[54] FISCHER, E. W.; STERZEL, H. J.; WEGNER, G. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. **Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere**, v. 251, n. 11, p. 980–990, 1973.

[55] YU, H. et al. Modeling of poly(L-lactide) thermal degradation: Theoretical prediction of molecular weight and polydispersity index. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 11, p. 2557–2562, 2003.

[56] WANG, Y. et al. In-line monitoring of the thermal degradation of poly(l-lactic acid) during melt extrusion by UV–vis spectroscopy. **Polymer**, v. 49, n. 5, p. 1257–1265, Mar. 2008.

[57] HENRICKS, J.; BOYUM, M.; ZHENG, W. Crystallization kinetics and structure evolution of a polylactic acid during melt and cold crystallization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 3, p. 1765–1774, 2015.

[58] KREVELEN, D. W. VAN; NIJENHUIS, K. TE. **Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. [s.l.] Elsevier, 2009.

[59] GREBOWICZ, J.; CHENG, S. Z. D.; WUNDERLICH, B. Kinetics of transitions involving condensation crystals. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 24, n. 3, p. 675–685, 1986.

[60] RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene - II. Re-crystallization of degraded molecules. **Polymer**, v. 38, n. 26, p. 6389–6399, 1997.

[61] NATUREWORKS. **Crystallizing and Drying Ingeo™ Biopolymer**. **Crystallizing and Drying Ingeo™ Biopolymer**, [s.d.]. Disponível em: <http://www.natureworkslc.com/~media/Technical_Resources/Processing_Guides/ProcessingGuide_Crystallizing-and-Drying_pdf>

[62] BAO, R. Y. et al. Polymorphism of racemic poly(l-lactide)/Poly(d-lactide) blend: Effect of melt and cold crystallization. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 13, p. 3667–3674, 2013.

[63] YASUNIWA, M. et al. Thermal analysis of the double-melting behavior of poly(L-lactic acid). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 1, p. 25–32, 1 Jan. 2004.

[64] HE, Y. et al. DSC analysis of isothermal melt-crystallization, glass

transition and melting behavior of poly(l-lactide) with different molecular weights. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 10, p. 4431–4439, Oct. 2007.

[65] PAN, P. et al. Polymorphous crystallization and multiple melting behavior of poly(L-lactide): Molecular weight dependence. **Macromolecules**, v. 40, n. 19, p. 6898–6905, 2007.

[66] FUKUSHIMA, K. et al. Stereoblock Poly(lactic acid): Synthesis via Solid-State Polycondensation of a Stereocomplexed Mixture of Poly(L-lactic acid) and Poly(D-lactic acid). **Macromolecular Bioscience**, v. 5, n. 1, p. 21–29, 14 Jan. 2005.