

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

**CRISTALIZAÇÃO E MORFOLOGIA DO POLI(ÁCIDO LÁCTICO) COM AGENTE  
NUCLEANTE HETEROPOLISSACARÍDEO DE FONTE NATURAL**

Paula Cristina Dartora  
Engenheira de Materiais

Tese para obtenção do título de Doutora em Engenharia

Porto Alegre  
2018

**PAULA CRISTINA DARTORA**

**CRISTALIZAÇÃO E MORFOLOGIA DO POLI(ÁCIDO LÁCTICO) COM AGENTE  
NUCLEANTE HETEROPOLISSACARÍDEO DE FONTE NATURAL**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais  
Orientadora: Prof.a Dr<sup>a</sup> Maria Madalena de Camargo Forte

Porto Alegre

2018

## **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

Reitor: Prof. Dr. Rui Vicente Oppermann

Vice-reitora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Jane Fraga Tutikian

### **ESCOLA DE ENGENHARIA**

Diretor: Prof. Dr. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Carla Schwengber ten Caten

### **PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**

Coordenador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Vice-Coordenador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Dartora, Paula Cristina

Cristalização e Morfologia do Poli(ácido láctico) com Agente Nucleante Heteropolissacarídeo de Fonte Natural/ Paula Cristina Dartora. – 2018.

126 f.

Orientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Madalena de Camargo Forte

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. polímeros biodegradáveis. 2. Cinética de cristalização. 3. Agente de nucleação. I. Forte, Maria Madalena de Camargo, orient.

**PAULA CRISTINA DARTORA**

**CRISTALIZAÇÃO E MORFOLOGIA DO POLI(ÁCIDO LÁCTICO) COM AGENTE  
NUCLEANTE HETEROPOLISSACARÍDEO DE FONTE NATURAL**

Esta Tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia em área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Maria Madalena de Camargo Forte

Coordenador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovado em: 22/10/2018

Banca Examinadora:

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Rosane Angélica Ligabue- PUC-RS/IQ

Prof Dr Matheus Poletto – UCS/CENT

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ruth Campomanes Santana – UFRGS/PPE3M

## **DEDICATÓRIA**

**Gostaria de dedicar esse trabalho à minha  
família, que esteve ao meu lado em todos  
os momentos, fáceis ou difíceis.**

## AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, pelo apoio em meus estudos;
- Ao meu irmão, pelo exemplo de superação;
- À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Madalena de Camargo Forte pela orientação, paciência e apoio ao longo do desenvolvimento deste trabalho;
- Aos colegas do LAPOL, especialmente ao pessoal da sala 117 pelas conversas e o chimarrão de todos os dias;
- Aos colegas da graduação pelos *brainstormings* no *Whatsapp*;
- Ao Alexandre Melhado pelo auxílio na obtenção das amostras de PLA junto à NatureWorks;
- À EMBRAPA pela doação da goma de cajueiro;
- Às bolsistas de iniciação científica da análise térmica Ana Kelly Cattelan e Alessandra Konrath pelos treinamentos e auxílio nas análises térmicas;
- À bolsista de iniciação científica Mariane da Rosa Loureiro pelo auxílio fundamental nos experimentos deste trabalho;
- Ao Mauro Ricardo da Silva Silveira e ao Maurício Azevedo de Freitas pelo auxílio nas análises de MEV;
- Ao Vinicius Cabreira pelo auxílio nas análises de propriedades óticas;
- Ao Pablo Ribeiro Dias pelas dicas para a apresentação;
- À UFRGS e seus professores pelos ensinamentos ao longo de minha trajetória acadêmica;
- à FINEP, pelos recursos obtidos através do projeto Sibratec - Redes de Prestação de Serviços Tecnológicos;
- Ao CNPQ pelo suporte financeiro através da bolsa de estudo e taxa de bancada.

## TRABALHOS PUBLICADOS EM REVISTA CIENTÍFICA E ANAIS DE CONGRESSOS

- DARTORA, P. C.; LOUREIRO, M. R.; FORTE, M. M. C. Crystallization kinetics and morphology of poly(lactic acid) with polysaccharide as nucleating agent. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018, vol 134, p 1705 – 1713.
- LOUREIRO, M. R.; DARTORA, P. C.; CATELAN, A. K.; FORTE, M. M. C. Efeito da Adição de Goma de Cajueiro na Degradação Térmica do PLA. In: 57º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2017, Gramado. 57º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2017.
- DARTORA, P. C.; LOUREIRO, M. R.; FORTE, M. M. C. Efeito da Adição de Goma de Cajueiro na Cristalização do PHB. In: 57º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2017, Gramado. 57º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2017.
- DARTORA, P. C.; LOUREIRO, M. R.; FORTE, M. M. C. Effect of cashew gum on poly(lactic acid) crystallization. In: European Polymer Federation Congress 2017, 2017, Lyon-France. *European Polymer Congress Lyon 2017*, 2017. p. 465-465.
- DARTORA, P. C.; LOUREIRO, M. R.; FORTE, M. M. C. Efeito de Elastômero Termoplástico Base Poliéster na Cristalização de Poliésteres Biodegradáveis. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22º CBECIMAT), 2016, Natal – RN.

*“Acima de tudo, não tema os momentos  
difíceis. O melhor vem deles”  
(Rita Levi-Montalcini)*

## RESUMO

O crescente acúmulo de embalagens plásticas no meio-ambiente tem gerado grande preocupação e motivado a busca por alternativas mais sustentáveis. Uma das alternativas é a utilização de embalagens biodegradáveis em substituição às atualmente utilizadas principalmente a base de poliolefinas. O poli(ácido láctico) (PLA) tem sido utilizado por ser biodegradável, pelo balanço de propriedades e baixo custo quando comparado a outros polímeros biodegradáveis. Um dos empecilhos à larga utilização do PLA se deve a sua baixa taxa de cristalização. Neste trabalho, goma de cajueiro (GC), um heteropolissacarídeo natural, foi investigada como agente de nucleação (1, 5 e 10% em massa) na cristalização do PLA. Foram avaliados filmes obtidos por vazamento em placa de Petry de dois tipos de PLA, de injeção (PLA<sub>I</sub>) e de filmes (PLA<sub>F</sub>). Os PLA/GCs foram avaliados quanto as propriedades térmicas, morfológicas e viscoelásticas, permeabilidade a oxigênio, aspecto quanto a cor e brilho, e degradação em câmara respirométrica. Verificou-se que a GC atuou como agente de nucleação na cristalização do PLA, observando-se um aumento da constante cinética de cristalização e um decréscimo do tempo de meia-vida de cristalização. Por microscopia ótica acoplada a *hot stage* (MO-HOT) observou-se uma redução do tamanho dos cristalitos no PLA para injeção (PLA<sub>I</sub>), e maior fração de cristalitos no PLA para filme (PLA<sub>F</sub>). Não se observou alteração no módulo de armazenamento ou na T<sub>g</sub> do PLA, bem como no tipo de fratura dos filmes por MEV. A adição de GC no PLA causou um aumento na permeabilidade dos filmes e diferença visual perceptível na cor dos filmes. A cinética de degradação do PLA teve pouca ou nenhuma influência da GC, com exceção da amostra PLA<sub>F</sub> com 10% de GC que apresentou um decréscimo significativo na energia de ativação de degradação térmica em relação ao PLA<sub>F</sub> puro. Todas as amostras sofreram biodegradação na condição ensaiada. A GC mostrou ser um agente de nucleação efetivo para o PLA, e o teor de 5% foi o mais adequado para ambos os tipos de PLA.

**Palavras-chave:** Poli(ácido láctico), goma de cajueiro, cinética de cristalização, agente de nucleação, biodegradação.

## ABSTRACT

Increasing in the plastic packaging disposal has brought to light a high concern about the environment and motivated the investigation of biodegradable polymers in alternative to polyolefins. The use of biodegradable packaging instead of the used nowadays, especially of polyethylene and polypropylene. Poly(lactic acid) (PLA) has been used because of the good adjustment of properties and low production cost when compared to others biodegradable polymers. Considering that the PLA low crystallization rate could be an obstacle to certain applications, on the present work, cashew gum (CG), a natural heteropolysaccharide, was investigated as a potential nucleating agent (1, 5 and 10% w/w) on PLA crystallization. Two grades of PLA, for injection molding (PLAI) and films production (PLAF), were evaluated. Films of PLA/CG, obtained by casting process, were assessed according to thermal, morphological and viscoelastic properties, oxygen permeability, color and glow aspect and degradation. It was observed that CG act as a nucleating agent on PLA crystallization by the increase of the crystallization rate constant and decrease of the crystallization half-time. Comparative investigation by optical microscopy with hot stage (OM-HT) of the PLA films with and without GC revealed a higher fraction of crystallites in the PLA for the film application (PLAF) and a reduction on the crystallites size in the PLA for injection molding (PLAI). There was no difference on the storage modulus of the PLA films with GC, as well in the feature of the fractured surface. CG addition increased the film oxygen permeability and the PLA/GC films were slightly yellowish. The CG has had small or none influence on the PLA degradation kinetics, except in the sample of PLAF with 10% of CG that showed a significant decrease on the thermal degradation activation energy compared to parent PLA<sub>F</sub>. All the samples were biodegraded on the analysis conditions. CG proved to be an effective nucleating agent for PLA and the amount of 5% was the most suitable for both grades of PLA.

**Keywords:** Poly(lactic acid), cashew gum, crystallization kinetics, nucleating agent, biodegradation.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Composição gravimétrica do resíduo sólido reciclável coletado no Brasil .....	21
Figura 2: Classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com a fonte do monômero (em azul) e o método de síntese (em vermelho) .....	23
Figura 3: Representação simplificada da estrutura da <i>Anacardium occidentale</i> L.....	25
Figura 4: Estrutura do mero da celulose .....	26
Figura 5: Imagens de microscopia óptica com luz polarizada das blendas de PCL/PBS: (a) 100/0; (b) 90/10; (c) 80/20; (d) 70/30). Barra de escala = 100 µm.....	29
Figura 6: Esquema simplificado das possíveis rotas de síntese do PLA .....	30
Figura 7: Estrutura química dos isômeros do ácido láctico .....	31
Figura 8: Imagens de artefatos feitos com PLA da empresa NatureWorks (Ingeo ®). (A) carpete; (B) cartões de crédito; (C) sacos de lixo; (D) capa para celular; (E) embalagem para alimentos; (F) talheres descartáveis; (G) canudos; (H) filmes para <i>mulching</i> ; (I) fraldas .....	32
Figura 9: Desenho esquemático de esferulito com destaque da região lamelar (lamela-fase amorfa-lamela), formado a partir do estado fundido.....	38
Figura 10: Desenho esquemático de possíveis microestruturas em polímeros semicristalinos. (A) regiões cristalinas e amorfas, onde as cadeias fazem parte de diversos cristalitos; (B) modelo lamelar com cadeias firmemente dobradas; (C) modelo da micela com franjas .....	39
Figura 11: Velocidade de crescimento radial $r$ de esferulitos de PS isotático em função da temperatura de cristalização .....	40
Figura 12: Curvas exotérmicas de DSC de nanocompósitos de PP/GE.....	41
Figura 13: Termogramas exotérmicos de cristalização do polipropileno homopolímero (PP-H) e suas blendas com SBS (a) e SEBS (b).....	41
Figura 14: Termogramas exotérmicos de cristalização do copolímero randômico etileno-propileno (PP-R) e suas blendas com SBS (a) e SEBS (b).....	42
Figura 15: Curvas exotérmicas de DSC do PLA puro e com diferentes agentes de nucleação resfriados sob taxa de 10 °C/min .....	43
Figura 16: Gráfico de Avrami para obtenção dos valores de $k$ e $n$ .....	44
Figura 17: Reações fotoquímicas Norrish tipo I e II em =CO em cadeias laterais .....	48
Figura 18: Reações fotoquímicas Norrish tipo I e II em =CO em cadeias laterais .....	48
Figura 19: Reação simplificada de hidrólise do PLA .....	49
Figura 20: Diagrama esquemático do processo de degradação bioquímico do PLA.....	52
Figura 21: Etapas do processo de isolamento da GC pelo método de Rinaudo-Milas .....	57
Figura 22: Etapas de preparação dos filmes por <i>casting</i> .....	58
Figura 23: Representação esquemática do espaço cromático CIELab .....	64
Figura 24: Reação do dióxido de carbono com o hidróxido de sódio .....	65

Figura 25: Representação esquemática (a) e foto (b) da célula respirométrica utilizada para biodegradação em solo simulado .....	65
Figura 26: Reações química do $\text{Na}_2\text{CO}_3$ e $\text{BaCl}_2$ (a) e $\text{NaOH}$ e $\text{HCl}$ (b) .....	65
Figura 27: Fotografia da Goma de Cajueiro (a) antes e (b) após purificação .....	69
Figura 28: Fotografia dos filmes de PLA sem e com GC: (a) $\text{PLA}_I$ ; (b) $\text{PLA}_I\text{GC1}$ ; (c) $\text{PLA}_I\text{GC5}$ ; (d) $\text{PLA}_I\text{GC10}$ ; (e) $\text{PLA}_F$ ; (f) $\text{PLA}_F\text{GC1}$ ; (g) $\text{PLA}_F\text{GC5}$ ; (h) $\text{PLA}_F\text{GC10}$ .....	69
Figura 29: Termogramas de TGA da GC em atmosfera inerte e troca para ar sintético a 600 °C:(a) Perda de Massa; e (b) Derivada .....	70
Figura 30: Curvas de TG do $\text{PLA}_I$ (a), $\text{PLA}_F$ (b) sem e com GC sob taxa de 10 °C/min, e $\text{PLA}_I$ (c) e $\text{PLA}_F$ (d) sob taxas de 5, 10, 15, 20 e 30 °C/min .....	71
Figura 31: Energia de ativação de degradação em diferentes percentuais de perda de massa para o $\text{PLA}_I$ e suas misturas com GC (a) e para o $\text{PLA}_F$ e suas misturas com GC (b) .....	75
Figura 32: Curvas de DSC, endotérmicas 1ª e 2ª (a,c) corrida e exotérmica (b) da GC .....	76
Figura 33: Curvas endotérmicas de DSC (1ª corrida) das amostras de $\text{PLA}_F$ (a) e $\text{PLA}_I$ (b) sem e com GC .....	77
Figura 34: Curvas endotérmicas de DSC (2ª corrida) das amostras de $\text{PLA}_F$ (a) e $\text{PLA}_I$ (b) sem e com GC .....	77
Figura 35: Curvas exotérmicas de DSC das amostras de $\text{PLA}_F$ (a) e $\text{PLA}_I$ (b) sem e com GC .....	77
Figura 36: Picos de cristalização isotérmica (a) do $\text{PLA}_I$ e suas misturas com GC à 130 °C e (b) do $\text{PLA}_F$ e suas misturas com GC à 110 °C.....	82
Figura 37: Dependência da constante cinética de cristalização (k) e tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) do $\text{PLA}_I$ (a, b) e do $\text{PLA}_F$ (c, d) em função da temperatura.....	83
Figura 38: Micrografias de MEV da superfície de fratura dos filmes do $\text{PLA}_I$ (a), $\text{PLA}_I\text{GC1}$ (b), $\text{PLA}_I\text{GC5}$ (c), $\text{PLA}_I\text{GC10}$ (d) (Aumento de 800X) .....	89
Figura 39: Micrografias de MEV da superfície de fratura dos filmes do $\text{PLA}_F$ (a), $\text{PLA}_F\text{GC1}$ (b), $\text{PLA}_F\text{GC5}$ (c), $\text{PLA}_F\text{GC10}$ (d) (Aumento de 800X) .....	89
Figura 40: Micrografias de MEV da superfície de fratura dos filmes do $\text{PLA}_I$ (a), $\text{PLA}_I\text{GC1}$ (b), $\text{PLA}_I\text{GC5}$ (c), $\text{PLA}_I\text{GC10}$ (d) (Aumento de 2500X) .....	91
Figura 41: Micrografias de MEV da superfície de fratura dos filmes do $\text{PLA}_F$ (a), $\text{PLA}_F\text{GC1}$ (b), $\text{PLA}_F\text{GC5}$ (c), $\text{PLA}_F\text{GC10}$ (d) (Aumento de 2500X).....	92
Figura 42: Curvas do módulos de armazenamento (a) e perda (b), e Tan delta (c) das amostras do $\text{PLA}_I$ sem e com GC (DMA) .....	94
Figura 43: Curvas dos módulos de armazenamento (a) e perda (b), e Tan delta (c) das amostras do $\text{PLA}_F$ sem e com GC (DMA) .....	94
Figura 44: Geração de dióxido de carbono (massa) pelas amostras do $\text{PLA}_I$ e do $\text{PLA}_F$ sem e com GC e controles positivo (celulose) e negativo (polietileno) no período de 28 dias .....	97

Figura 45: Geração de dióxido de carbono (massa) pelas amostras do PLA <sub>I</sub> e do PLA <sub>F</sub> sem e com GC, e controles positivo (celulose) e negativo (polietileno) no período de 120 dias .....	98
Figura 46: Biodegradação (%) das amostras em câmara respirométrica .....	101
Figura AI - 1: Termogramas de perda de massa (a) e derivada (b) do PLA <sub>I</sub> .....	1
Figura AI - 2: Termogramas de perda de massa (a) e derivada (b) do PLA <sub>I</sub> GC1 .....	1
Figura AI - 3: Termogramas de perda de massa (a) e derivada (b) do PLA <sub>I</sub> GC5 .....	1
Figura AI - 4: Termogramas de perda de massa (a) e derivada (b) do PLA <sub>I</sub> GC10 .....	2
Figura AI - 5: Termogramas de perda de massa (a) e derivada (b) do PLA <sub>F</sub> .....	2
Figura AI - 6: Termogramas de perda de massa (a) e derivada (b) do PLA <sub>F</sub> GC1.....	2
Figura AI - 7: Termogramas de perda de massa (a) e derivada (b) do PLA <sub>F</sub> GC5.....	3
Figura AI - 8: Termogramas de perda de massa (a) e derivada (b) do PLA <sub>F</sub> GC10.....	3
Figura AII - 1: Comparação Múltipla de Médias do PLA <sub>I</sub> sem e com GC: a 130 °C do fator k (a) e do t <sub>1/2</sub> (b); a 135 °C do fator k (c) e do t <sub>1/2</sub> (d); e a 140 °C do fator k (e) e do t <sub>1/2</sub> (f). .....	2
Figura AII- 2: Comparação Múltipla de Médias do PLA <sub>F</sub> sem e com GC: a 102 °C do fator k (a) e do t <sub>1/2</sub> (b); a 104 °C do fator k (c) e do t <sub>1/2</sub> (d); e a 106 °C do fator k (e) e do t <sub>1/2</sub> (f) .....	3
Figura AIII- 1: Comparação Múltipla de Médias do PLA <sub>I</sub> e suas misturas com GC quanto às propriedades óticas L (a); a (b); b (c) e g (d).....	3
Figura AIII- 2: Comparação Múltipla de Médias do PLA <sub>F</sub> e suas misturas com GC quanto às propriedades óticas L (a); a (b); b (c) e g (d).....	3

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição de gomas de <i>A. Occidentale</i> de diferentes origens.....	25
Tabela 2: Nomenclatura das amostras de PLA com e sem GC .....	59
Tabela 3: Condições de injeção das amostras e faixa de temperatura (DMA) .....	62
Tabela 4: Valores da temperatura inicial de degradação ( $T_{onset}$ ) e máxima do pico de degradação ( $T_{pico}$ ), perda de massa e massa residual do PLA <sub>I</sub> sem e com GC em diferentes taxas de aquecimento.....	73
Tabela 5: Valores de temperatura inicial de degradação ( $T_{onset}$ ) e máxima do pico de degradação ( $T_{pico}$ ), perda de massa e massa residual do PLA <sub>F</sub> sem e com GC em diferentes taxas de aquecimento.....	74
Tabela 6: Valores de temperatura e entalpia de fusão, e grau de cristalinidade (1 e 2 <sup>a</sup> corridas), $T_g$ , temperatura e entalpia de cristalização, e grau de cristalinidade induzido ( $X_c'$ ) pela GC no PLA <sub>F</sub> e PLA <sub>I</sub> .....	80
Tabela 7: Micrografias de MO-HOS do PLA <sub>I</sub> sem e com GC durante a cristalização isotérmica tomadas no início e após 150 s, 300 s e 600 s da a 130 °C (Barra de escala = 100 µm).....	86
Tabela 8: Micrografias de MO-HOS do PLA <sub>F</sub> sem e com GC durante a cristalização isotérmica a 110 °C tomadas no início e após 150, 300 e 600 s da (Barra de escala = 100 µm) .....	87
Tabela 9: Resultados de TPO <sub>2</sub> e permeação do PLA <sub>F</sub> e suas misturas com GC .....	92
Tabela 10: Entalpias de cristalização a frio e de fusão, e grau de cristalinidade dos corpos de prova das amostras de PLA <sub>I</sub> e PLA <sub>F</sub> sem e com GC .....	93
Tabela 11: Valores dos parâmetros de cor do espaço CIELab (L, a e b), brilho (g) e variação da cor ( $\Delta E$ ) do PLA <sub>I</sub> e do PLA <sub>F</sub> sem e com GC.....	96
Tabela 12: Valores de COT, CO <sub>2</sub> teórico e emitido após 120 dias das amostras PLA/GC .	100
Tabela AII - 1: Tabela ANOVA do PLA <sub>I</sub> referente ao parâmetro k .....	1
Tabela AII - 2: Tabela ANOVA do PLA <sub>I</sub> referente ao $t_{1/2}$ .....	1
Tabela AII - 3: Tabela ANOVA do PLA <sub>F</sub> referente ao parâmetro k .....	1
Tabela AII - 4: Tabela ANOVA do PLA <sub>F</sub> referente ao $t_{1/2}$ .....	1
Tabela AIII - 1: Tabela ANOVA do PLA <sub>I</sub> referente ao parâmetro L das propriedades óticas quanto a significância da variação do teor de GC .....	1
Tabela AIII - 2: Tabela ANOVA do PLA <sub>I</sub> referente ao parâmetro a das propriedades óticas quanto a significância da variação do teor de GC .....	1
Tabela AIII - 3: Tabela ANOVA do PLA <sub>I</sub> referente ao parâmetro b das propriedades óticas quanto a significância da variação do teor de GC .....	1

Tabela AIII - 4: Tabela ANOVA do $PLA_i$ referente ao parâmetro g das propriedades óticas quanto a significância da variação do teor de GC .....	1
Tabela AIII - 5: Tabela ANOVA do $PLA_F$ referente ao parâmetro L das propriedades óticas quanto a significância da variação do teor de GC .....	2
Tabela AIII - 6: Tabela ANOVA do $PLA_F$ referente ao parâmetro a das propriedades óticas quanto a significância da variação do teor de GC .....	2
Tabela AIII - 7: Tabela ANOVA do $PLA_F$ referente ao parâmetro b das propriedades óticas quanto a significância da variação do teor de GC .....	2
Tabela AIII - 8: Tabela ANOVA do $PLA_F$ referente ao parâmetro g das propriedades óticas quanto a significância da variação do teor de GC .....	2

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a = coloração de verde (-a) a vermelho (+a)

ANOVA = Análise de variância

b = coloração de azul (-b) a amarelo (+b)

CI = carbono inorgânico

CIELab = diagrama de cromaticidade composto por três eixos (a, b e L)

CNTP = condições normais de temperatura e pressão

COT = carbono orgânico total

CPO<sub>2</sub> = coeficiente de permeação a oxigênio

CT = carbono total

DMA = análise dinâmico mecânica

DSC = calorimetria exploratória diferencial

E' = módulo de armazenamento

E'' = módulo de perda

E<sub>a</sub> = energia de ativação de degradação

EMBRAPA = Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FTIR – ATR = espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada

g = brilho

GC = goma de cajueiro

GPC = cromatografia de permeação em gel

k = constante cinética

L = luminosidade que varia de zero (preto) até 100 (branco)

LAPOL = Laboratório de Materiais Poliméricos

mesh = gramatura da série de peneiras Tyler

MEV = microscopia eletrônica de varredura

MO – HT = microscopia óptica com *hot-stage*

n = expoente de Avrami

n<sub>d</sub> = componente do expoente de Avrami que representa a dimensionalidade do cristal em crescimento

n<sub>n</sub> = componente do expoente de Avrami que representa a dependência da nucleação com o tempo

PLA = Poli(ácido láctico)

$t_{1/2}$  = tempo de meia-vida

$T_c$  = temperatura de cristalização

$T_{cc}$  = temperatura de cristalização a frio

$T_g$  = temperatura de transição vítrea

TGA = análise termogravimétrica

$ThCO_2$  = teor de dióxido de carbono teórico

$T_m$  = temperatura de fusão

$T_{onset}$  = temperatura inicial de degradação (TGA)

$T_{pico}$  = temperatura do pico de degradação (TGA)

$TPO_2$  = taxa de permeabilidade a oxigênio

w = fração em peso do PLA

$X_c$  = grau de cristalinidade

$X(t)$  = fração cristalizada no tempo t

$\Delta E$  = variação de cor no espaço CIELab

$\Delta H_f^\circ$  = entalpia padrão de fusão do polímero 100% cristalino

$\Delta H_f$  = entalpia de fusão das amostras no DSC

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	21
2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	22
2.1.1 Polímeros Biodegradáveis Naturais.....	23
2.1.2 Polímeros Biodegradáveis Sintéticos .....	27
2.2 POLI(ÁCIDO LÁCTICO) (PLA) .....	30
2.3 CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS.....	38
2.4 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS SINTÉTICOS.....	45
2.4.1 Degradação Abiótica.....	46
2.4.2 Degradação Biótica .....	51
3. OBJETIVOS.....	55
4. PARTE EXPERIMENTAL .....	56
4.1 Materiais e Reagentes .....	56
4.2 Purificação da Goma de Cajueiro .....	56
4.3 Preparação de filmes PLA/GC.....	58
4.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	59
4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	59
4.5.1 Determinação das Transições Térmicas e Cristalinidade .....	59
4.5.2 Cristalização Isotérmica.....	60
4.6 Microscopia Ótica com <i>Hot Stage</i> (MO-HOT).....	61
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	61
4.8 Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	62
4.9 Taxa de Permeabilidade a Oxigênio (TPO <sub>2</sub> ).....	62
4.10 Propriedades óticas.....	63
4.11 Biodegradação em Câmara Respirométrica .....	64
4.12 Carbono Orgânico Total (COT).....	66
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	68
5.1 Goma de Cajueiro como agente de nucleação para o PLA .....	68
5.2 Cinética de Degradação Térmica das Amostras por TGA .....	70
5.3 Influência da Goma de Cajueiro na Cristalinidade e Fusão do PLA .....	75
5.4 Avaliação da Cinética de Cristalização Isotérmica do PLA por DSC .....	81
5.5 Morfologia do PLA Aditivado com Goma de Cajueiro .....	85
5.5.1 Morfologia MO-HOS de cristalitos obtidos a partir do estado fundido .....	85

5.5.2 Análise da superfície de fratura dos filmes de PLA/GC (MEV).....	88
5.6 Variação da Permeabilidade a Oxigênio do PLA em Função da GC .....	90
5.7 Variação das Propriedades Viscoelásticas do PLA em função da GC .....	93
5.8 Variação da Cor e Brilho pelo uso da GC no PLA .....	95
5.9 Avaliação da Biodegradação do PLA Modificado com GC .....	97
6. CONCLUSÕES.....	102
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	104
Bibliografia.....	105

## 1. INTRODUÇÃO

Os polímeros, enquanto plásticos ou materiais de engenharia de origem petroquímica, ganharam espaço nas últimas décadas devido ao balanço de propriedades, baixo custo e fácil processamento. A produção mundial de plásticos atingiu a marca de 335 milhões de toneladas em 2016, não incluindo neste valor a quantidade de fibras de poliéster, poliamida, polipropileno e poliacrílicas [1]. O maior consumo de termoplásticos no Brasil ocorre nos setores da construção civil (23,4%), de embalagens de alimentos e bebidas (17,1%), e automotivo (11,0%). Entre esses, o setor de embalagens de alimentos e bebidas é o que utiliza transformados plásticos com menor vida útil, ou seja, de rápido descarte. O descarte destas embalagens teve um aumento significativo nas últimas décadas, o que levou a um volume de resíduos plásticos descartado no meio ambiente considerável [2].

O material plástico é o componente em maior quantidade no resíduo sólido urbano reciclável, e no Brasil este corresponde em torno de 42% em massa [2], sendo que apenas 13% é reciclado, segundo dado do Instituto de Pesquisa Aplicada (IPEA). A maioria do resíduo plástico é disposto em aterros e lixões [3], e a alta estabilidade química dos polímeros, inicialmente vista como vantajosa por conferir elevada resistência à degradação, se torna uma desvantagem, principalmente, para embalagens quando descartadas no meio ambiente. Em muitos países da Europa, a incineração dos materiais poliméricos, como fonte de energia, tem sido uma alternativa à disposição de resíduos plásticos no meio-ambiente. Entretanto, a incineração é uma estratégia não recomendada por ser poluente, sendo necessária a construção de um sistema de coleta e filtragem dos gases, sendo muito pouco utilizada no Brasil pelo elevado curso de sistemas adequados. O aumento crescente de material plástico no meio ambiente, principalmente nos mares, altamente prejudicial a flora e fauna, tem causado uma comoção em nível mundial, e exigirá uma solução a curto prazo. Diante do cenário atual, ou seja, do malefício do descarte inadequado de plástico no meio ambiente, torna-se imprescindível o uso de polímeros biodegradáveis em embalagens e artefatos descartáveis ou de vida útil curta [4].

Os polímeros naturais ou produzidos por plantas e seres vivos são naturalmente biodegradáveis. Os polímeros biodegradáveis sintéticos por serem materiais biocompatíveis e/ou bioabsorvíveis foram inicialmente utilizados na área biomédica, já que tal aplicação justifica o alto custo dos mesmos, sendo utilizados em implantes, suturas e medicamentos com liberação controlada de drogas. Os polímeros

biodegradáveis sintéticos tornaram-se uma alternativa viável para substituição de plásticos em geral a partir do aprimoramento das técnicas de produção dos mesmos. Ao longo dos últimos anos houve o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis a partir de fontes renováveis, com propriedades adequadas para diferentes aplicações, como por exemplo, para embalagens. Entre os polímeros biodegradáveis desenvolvidos destacam-se principalmente os poliésteres como o poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido glicólico-ácido láctico) (PGLA), poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) e os poli(hidroxialcanoatos) [4]. O uso de polímeros biodegradáveis tem aumentado nos últimos anos, mas ainda há restrições a estes quanto ao desempenho mecânico e custo elevado, em comparação aos polímeros *commodities* utilizados principalmente em embalagens, como o polietileno e propileno [4, 5]. A crescente preocupação com o meio-ambiente tem propiciado mais estudos envolvendo polímeros biodegradáveis, o que deverá resultar em maior uso e aplicação destes materiais nos próximos anos.

Atualmente, o poli(ácido láctico) tem sido o polímero mais utilizado por apresentar propriedades mais competitivas e ser de menor custo, devido aos avanços na tecnologia de produção do mesmo. O PLA, além de ser biodegradável, é obtido a partir de fonte renovável o que o torna um material ambientalmente vantajoso. Ainda existem restrições ao uso do PLA, principalmente devido à sua baixa ductilidade, elevada permeabilidade a oxigênio e a cinética de cristalização lenta. Com a melhoria das propriedades do PLA, será possível ampliar o seu uso e aplicação, principalmente em embalagens flexíveis [5]. Por ser um polímero semicristalino, o PLA assim como os demais poliésteres apresenta como característica baixa velocidade de cristalização. Estudos tem sido realizado visando aumento da ductilidade, melhoria das propriedades mecânicas e de barreira. Assim a aditivação ou modificação do PLA deve se dar preferencialmente com aditivos ou outros polímeros biodegradáveis, de forma a não comprometer sua biodegradabilidade. Neste estudo será avaliado um agente de nucleação biodegradável de origem natural para o PLA, a goma de cajueiro, um heteropolissacarídeo exsudado do tronco da *Anacardium occidentale L.*. O uso da goma de cajueiro, em detrimento ao uso de outro composto não biodegradável, visa manter ou modificar as propriedades do PLA utilizado para embalagens, sem interferir na biodegradabilidade do mesmo. Para tanto, foram utilizados neste estudo dois tipos de PLA, um de uso em embalagens e outro de uso geral, com menor e maior cristalinidade, respectivamente.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão sucinta sobre polímeros biodegradáveis naturais e sintéticos com foco no poli(ácido láctico) (PLA), destacando as principais características, aplicações e métodos de modificação. Apresenta também uma revisão sobre mecanismos e cinética de cristalização de polímeros semicristalinos, e degradação de polímeros.

Desde a descoberta dos materiais poliméricos sintéticos na década de 1930, estes passaram a ser utilizados na fabricação de sacos plásticos e sacolas, empregados para embalagens em geral e na agricultura, na fabricação de brinquedos e utensílios domésticos, bem como materiais de engenharia na fabricação de tanque de combustível para automóveis. Uma das principais aplicações dos materiais poliméricos sintéticos tem sido em embalagens para alimentos e outros materiais, sendo descartáveis o que gera um grande volume de resíduos devido à curta vida útil destas embalagens. O resíduo plástico descartado representa mais de 40% da fração gravimétrica seca reciclável dos resíduos sólidos coletados no Brasil. Tal fração gera um volume considerável deste em lixões e aterros, em conjunto com os provenientes de aço, alumínio, vidro e celulose (papel, papelão e longa vida), conforme pode ser observado no gráfico da Figura 1 [2].

Figura 1: Composição gravimétrica do resíduo sólido reciclável coletado no Brasil



Fonte: Perfil ABIPLAST 2016 [2].

A fim de reduzir a poluição ambiental, diversas soluções vêm sendo utilizadas como a disposição de resíduos em aterros sanitários, incineração, reciclagem e, mais recentemente, uso de polímeros biodegradáveis como uma alternativa mais amigável e menos poluente [4].

## 2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

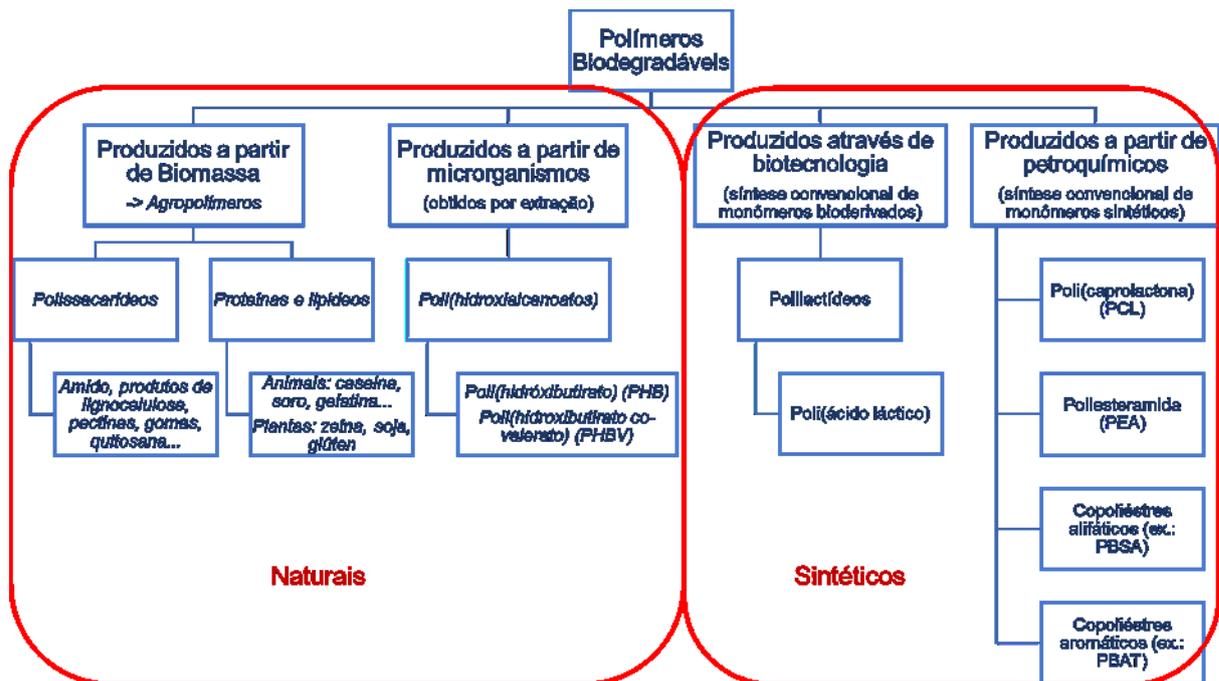
Polímeros biodegradáveis são aqueles cuja degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural. O polímero é consumido como um nutriente, ocorrendo liberação de dióxido de carbono, água, metano, compostos inorgânicos ou biomassa [6]. A maioria dos polímeros biodegradáveis são produzidos a partir de matérias-primas renováveis, sendo também chamados de biopolímeros. A utilização de matérias-primas renováveis contribui para maior interesse no desenvolvimento de biopolímeros, uma vez que recurso fóssil petroquímico é finito e tem maior aplicação como combustível para veículos [7].

Avérous & Boquilon [8] classificaram os polímeros biodegradáveis de acordo com a origem dos monômeros em quatro famílias, a de biomassa, microrganismo, biotecnologia e de petroquímico. A família biomassa corresponde aos chamados “agropolímeros”, os quais são extraídos de plantas e animais; a família de microrganismo corresponde aos polímeros sintetizados por bactérias obtidos por extração; a família biotecnológica corresponde aos polímeros sintetizados por técnicas convencionais de polimerização cuja matéria-prima é obtida de fontes renováveis; e a família petroquímico corresponde aos polímeros sintetizados por técnicas convencionais de polimerização cuja matéria-prima é de fonte não renovável.

Uma forma mais simples de classificar estes materiais é através do modo de obtenção dos polímeros, que resulta em duas categorias: os naturais, que são produzidos durante o crescimento de organismos vivos, e os sintéticos, que são produzidos através de técnicas de polimerização desenvolvidas pelo homem [4]. Na Figura 2 pode-se observar ambos os modos de classificação dos polímeros biodegradáveis, onde o grupo dos polímeros naturais é composto pelas famílias biomassa e dos microrganismos, enquanto o grupo dos polímeros sintéticos é composto pelas famílias da biotecnologia e petroquímico.

Nos itens 2.1.1 e 2.1.2 serão apresentados os dois grandes grupos de polímeros biodegradáveis, naturais e sintéticos.

Figura 2: Classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com a fonte do monômero (em azul) e o método de síntese (em vermelho)



Fonte: Adaptado de Avérous & Boquilon (2004) [8].

### 2.1.1 Polímeros Biodegradáveis Naturais

Os polímeros biodegradáveis naturais podem ser polissacarídeos, ácidos algínicos, polipeptídios naturais ou poliésteres bacterianos [4]. Estes materiais são produzidos naturalmente, podendo ser extraídos de plantas ou sintetizados por bactérias. São utilizados em diversas aplicações, com destaque na área médica para próteses biocompatíveis e na produção de sistemas de liberação controlada de fármacos. Os polímeros biodegradáveis naturais de maior destaque atualmente são os poli(hidroxicanoatos); celulose; e proteínas e peptídeos utilizados para fins terapêuticos [9].

Os polissacarídeos mais estudados tem sido a celulose, o amido e as gomas. A celulose pode ser obtida através de fibras vegetais ou bactérias e seu principal uso é como reforço em matrizes poliméricas, tanto biodegradáveis quanto não-biodegradáveis [10 – 15]. A maior barreira para sua utilização, quando aplicada como reforço em matrizes poliméricas apolares, é a falta de compatibilidade com a matriz, o que faz com que a modificação superficial da celulose seja necessária para permitir uma melhor adesão [10]. O amido precisa passar por um processo de gelatinização, através da hidratação com água e adição de plastificante, como o glicerol e o sorbitol. Desse modo, o amido pode ser processado através de técnicas convencionais de processamento de termoplásticos, como extrusão e injeção, na produção de filmes,

blendas e espumas [16 – 18]. As gomas, como a goma arábica (GA), a goma de cajueiro (GC) e a goma gelana (GG), estão sendo utilizadas comercialmente na fabricação de cola para papel, estabilização de espuma de cerveja, conservação de sabor nos alimentos industrializados, retardante de descongelamento de sorvetes e em sistemas de liberação controlada de fármacos [19].

Prajapati e colab. [20], em estudo com alginato de sódio combinado com goma gelana (GG) ou pectina, em diferentes proporções, demonstraram que as misturas podem ser utilizadas em sistemas de liberação controlada de fármacos para o tratamento de diabetes tipo II, indicando o potencial da GG em sistemas de liberação controlada de fármacos [20]. Dentre as gomas citadas, a mais amplamente utilizada é a GA, entretanto, estudos mostram que a GC, produzida no Brasil, é capaz de substituir a GA na maioria das suas aplicações, tendo sido reportado potencial para uso farmacêutico, em adesivos e como emulsificante [21, 22].

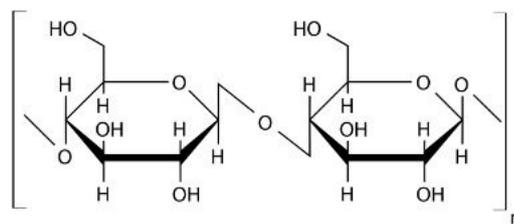
A GC, exsudada a partir do tronco e ramos da árvore do cajueiro da espécie *Anacardium occidentale L.*, é um heteropolissacarídeo ácido ramificado composto por galactose, arabinose, ramnose, glicose, ácido glicurônico e pequenas quantidades de manose, xilose e ácido metilglicurônico. Sua composição varia de acordo com a sua origem (goma da Índia, da Papua ou do Brasil), sendo a galactose o constituinte encontrado em maior proporção, conforme a Tabela 1. Na Figura 3 pode-se observar a representação de um possível fragmento estrutural da *Anacardium occidentale L.*, onde os números 1,3 e 6 indicam o carbono onde é feita a ligação da cadeia [21, 23]. Sua estrutura é composta principalmente por anéis alifáticos, o que lhe confere características de um material rígido à temperatura ambiente. Estudos tratam de sua modificação química para produção de hidrogéis superabsorventes, para uso como condicionadores de solo [24], complexo polieletrólito para liberação de drogas [25], filmes finos para imobilização de lectinas (*Concanavalin A*) [26], nanopartículas sensíveis ao pH [27] e como floculante para purificação de água [28].

Segundo um levantamento feito por Silva e colab. em 2013 [29], o número de depósitos de patentes e publicações com a GC teve um aumento significativo a partir do ano 2000, sendo que o Japão detém o maior número de patentes depositadas e o Brasil o maior número de artigos publicados, conforme as bases de dados por eles consultadas. As publicações identificadas estão concentradas nas áreas de agricultura, ciência e tecnologia de alimentos e química, sendo as publicações em polímeros responsáveis pela menor parcela dos estudos.



Ao observar a estrutura da D-Galactose, componente majoritário da GC, vemos que o mero é semelhante ao da celulose, representado na Figura 4. A diferença entre a estrutura da celulose e da GC está na forma como os meros se ligam. A celulose é formada por uma macromolécula constituída de D-Glucose através de ligações  $\beta$  1-4, formando uma molécula linear, enquanto a GC é um polímero altamente ramificado onde aproximadamente 70% da sua composição corresponde à D-Galactose através de ligações  $\beta$  1-3 e  $\beta$  1-6. Por essas diferenças estruturais, a celulose é insolúvel em água e é capaz de cristalizar, chegando a 70% de grau de cristalinidade, enquanto a GC é um polímero solúvel em água e amorfo [21, 23, 30]. Ambos polímeros têm maior compatibilidade por polímeros polares, não sendo indicado utilizá-los em misturas com polímeros apolares sem um prévio tratamento superficial.

Figura 4: Estrutura do mero da celulose



Entre os polímeros biodegradáveis de origem natural, os poliésteres bacterianos vêm ganhando destaque pelas suas propriedades, as quais se aproximam de *commodities* como o polietileno e o polipropileno [31, 32]. Entre os poliésteres bacterianos, destacam-se o poli( $\beta$ -hidroxibutirato) (PHB), o poli( $\beta$ -hidroxivalerato) (PHV) e o poli(hidroxibutirato-*co*-valerato) (PHB-V) os quais podem ser obtidos através de diversos tipos de microrganismos.

O PHB-V é um copolímero do PHB com o PHV, produzido a fim de solucionar os problemas de ductilidade do PHB e de resistência do PHV, combinando os dois monômeros de modo a otimizar as propriedades do produto final [33]. Muitos dos estudos realizados sobre o PHB visam aumentar sua estabilidade térmica, reduzir o tamanho dos seus cristalitos e o valor da  $T_g$ , visto que as restrições para sua aplicação em larga escala, além de seu custo elevado, residem em sua baixa ductilidade e na pequena janela de processamento [32, 34].

Diversos estudos vêm sendo realizados com o PHB visando aumentar seu campo de aplicação, através da adição de fibras naturais, nanoargilas, mistura com outros polímeros e adição de plastificantes. Ao avaliar PHB-Vs com diferentes massas

moleculares, Luo e colab. [32] observaram que a massa molecular influencia fortemente o tamanho das lamelas, assim como as propriedades térmicas e mecânicas. O aumento da massa molar gerou maior espessura de lamela, assim como maior temperatura de fusão ( $T_f$ ) e maior deformação na ruptura. A cristalinidade e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) foram menores para as amostras com maior massa molar, assim como o módulo de Young.

O uso de nanoargilas modificadas foi eficiente no aumento da estabilidade térmica do PHB [34], assim como misturas com outros polímeros, por exemplo, elastômero de acrilonitrila-butadieno com terminação carboxila e poli(vinilpirrolidona) [35]. Além do aumento na estabilidade térmica, a adição de cargas e a mistura com outros polímeros se mostrou eficiente no aumento da taxa de cristalização do PHB. A adição de nanoargilas combinadas com plastificantes ao PHB mostrou efeito significativo nos valores de  $T_g$ ,  $T_m$  e  $T_c$  do polímero, deslocando a  $T_g$  e a  $T_m$  para valores mais baixos pela ação do plastificante e a  $T_c$  para temperaturas mais altas, com a nanoargila agindo como agente de nucleação na cristalização do PHB [36].

### 2.1.2 Polímeros Biodegradáveis Sintéticos

Dentre os polímeros biodegradáveis sintéticos pode-se destacar o poli(ácido láctico) (PLA), o poli(ácido glicólico) (PGA), o poli(ácido glicólico-co-ácido láctico) (PGLA), e a poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL). O elevado custo dos polímeros sintéticos biodegradáveis faz com que suas aplicações sejam direcionadas principalmente a áreas mais nobres, sendo empregados em embalagens especiais, fios de sutura e liberação controlada de fármacos, por exemplo [4].

O PGA vem sendo estudado principalmente para aplicação na área biomédica, na engenharia de tecidos. Tao e colab. [37] utilizaram baixos teores de nanotubos de haloisita para aumentar a resistência mecânica do PGA, obtendo orientação preferencial em fibras produzidas por *electrospinning*. Além do aumento na resistência mecânica, a haloisita agiu como um nucleante para a cristalização do PGA.

Generalì e colab. [38] avaliaram o PHB, o PLA e a PCL como revestimentos para melhorar a biocompatibilidade do PGA. Como resultado, observaram que a adição do PHB levou a um maior desenvolvimento das células na superfície do *scaffold* enquanto a adição de PCL levou a melhores propriedades biomecânicas. O PGA, por ser um polímero biodegradável cuja taxa de degradação é capaz de ser controlada, pode ser utilizado na liberação controlada de drogas, como em

nanocápsulas de insulina [39] e em aplicações biomédicas onde a degradação controlada é um fator importante, sozinho ou combinado com outros polímeros como a quitosana [40].

O PGLA, assim como o PGA, tem suas aplicações concentradas na área biomédica. Para produzir cápsulas com fármacos hidrofílicos, é preciso utilizar solventes tóxicos devido às características hidrofóbicas do PGLA. Para contornar isto, Nomura & Routh [41] utilizaram um óleo vegetal para a produção das cápsulas de liberação controlada de fármacos, mostrando que é possível produzir cápsulas de PGLA com fármacos hidrofílicos sem utilizar solventes tóxicos.

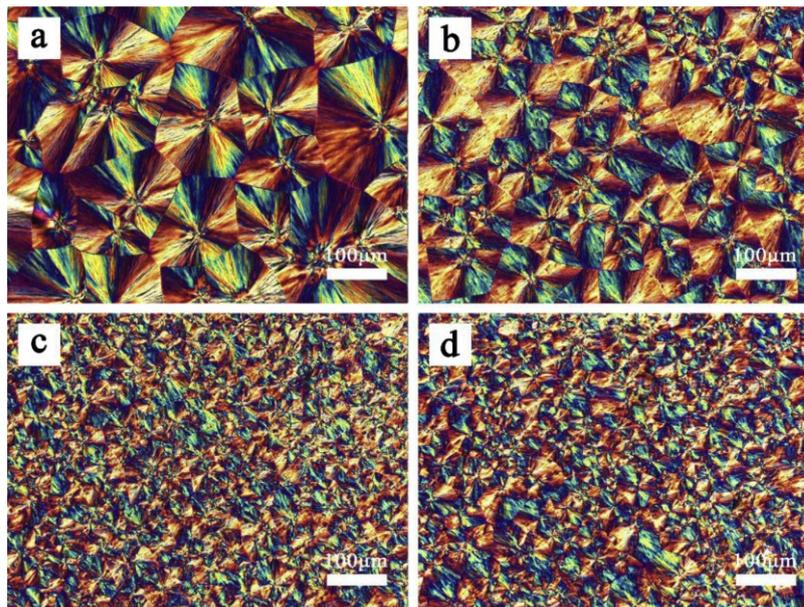
Curativos devem manter a umidade, remover as secreções que possam ser exsudadas pelo ferimento, permitir isolamento térmico, possuir resistência mecânica e, em alguns casos, liberar antibióticos para prevenir infecções. Combinar todas estas propriedades em um único material é uma tarefa complexa e Liu e colab. [42] realizaram um estudo para unir todas estas propriedades em um tecido de PGLA produzido por *eletrospinning*. Alginato e um antibiótico (ciproflaxin) foram adicionados ao PGLA. O alginato reduziu a rigidez do PGLA e, por suas características hidrofílicas, ele proporcionou maior adesão do tecido com ferimentos e um maior controle da liberação do antibiótico estudado. Outra aplicação reportada do PGLA é em suturas com liberação controlada de drogas. Gu e colab. [43] produziram suturas com núcleo de microfibras de PGLA carregado com fármacos envolto com nanofibras também de PGLA. A microfibras do núcleo mostrou-se responsável pela resistência mecânica enquanto as nanofibras proporcionam maior biocompatibilidade.

A PCL é utilizada sozinha, combinada com outros polímeros ou em compósitos e, assim como o PGA e o PGLA, a área biomédica concentra a maior parte das suas aplicações. Existem estudos onde a PCL foi avaliada para ser utilizada no tratamento de pneumotórax através da pleurodese [44] e também na produção de *scaffolds* para a liberação controlada de fármacos contra o câncer [45]. A adição de hidroxihapatita à PCL foi avaliada por Samanta e colab. [46] que comprovaram sua eficiência na produção de tecidos ósseos e a adição de fibroína de seda, avaliada por Sun e colab. [47], mostrou-se eficiente na produção de um material com memória de forma.

A PCL também é estudada em outros campos de aplicação além do biomédico. Chen, Ma & Zhang [48] realizaram um estudo para utilização de PCL em revestimentos protetores com liberação controlada de *antifouling*. Neste estudo, foi avaliada a adição de poli(succinato de butileno) (PBS) à PCL, onde foi observada uma

redução do diâmetro dos esferulitos do PCL e um aumento da taxa de degradação. A redução do diâmetro dos esferulitos pode ser observada nas imagens de microscopia óptica com luz polarizada das blendas, mostradas na Figura 5. Há um aumento da região amorfa interfacial, permitindo maior quantidade de *antifouling* na mistura. Ajustando a proporção de PCL e PBS, é possível regular a taxa com que o *antifouling* é liberado, sendo um material de potencial para a área marítima.

Figura 5: Imagens de microscopia óptica com luz polarizada das blendas de PCL/PBS: (a) 100/0; (b) 90/10; (c) 80/20; (d) 70/30). Barra de escala = 100  $\mu\text{m}$



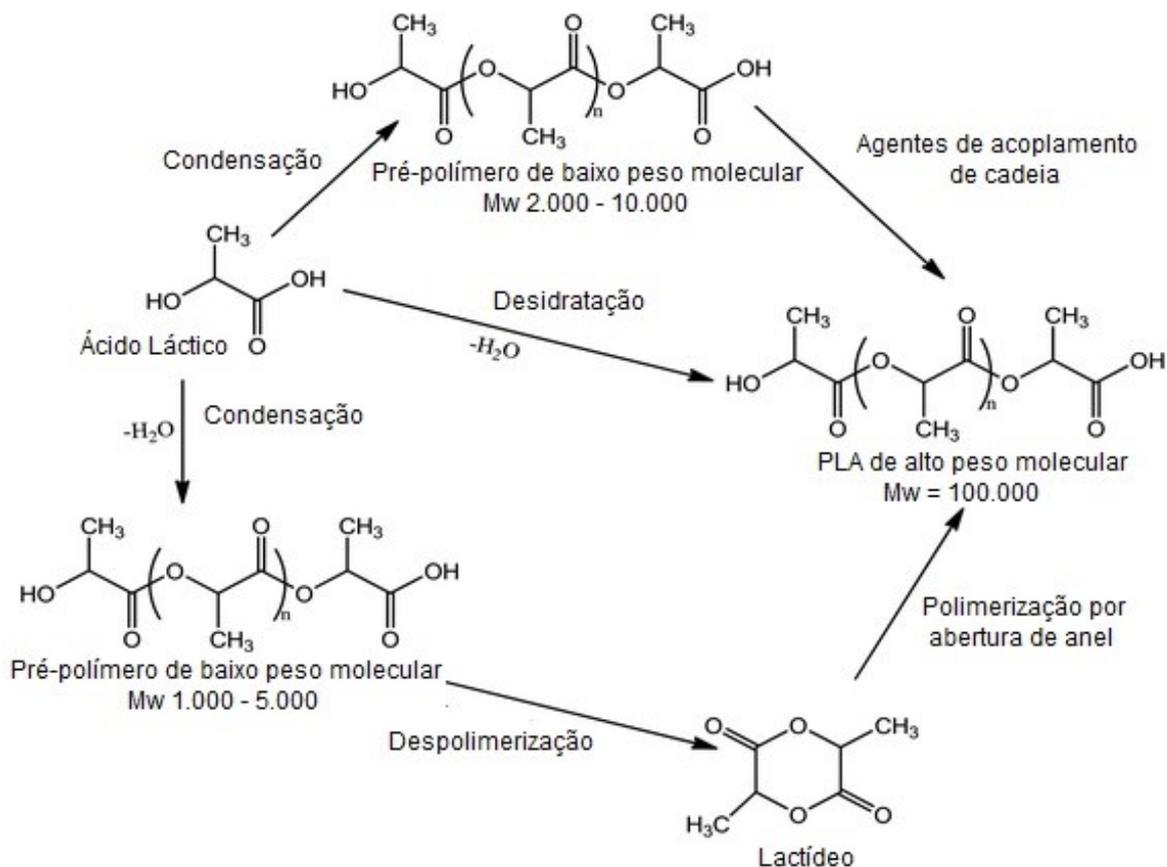
Fonte: Chen, Ma&Zhang (2016) [48].

O poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero de fonte renovável e biodegradável mais utilizado e estudado atualmente. É o polímero biodegradável sintético de menor custo e, por isso, é utilizado em aplicações gerais como embalagens de alimentos. Algumas das suas aplicações incluem a fabricação de talheres descartáveis, pratos, tampas, copos, embalagens para vegetais, embalagens de *fast-food*, e aplicações médicas, como suturas, sistemas de liberação controlada de fármacos e implantes bioabsorvíveis [49, 50]. O PLA possui boas propriedades mecânicas e boa processabilidade, além de ser um material biodegradável. Entretanto, é um material hidrofóbico, de baixa tenacidade, taxa de degradação lenta e baixa resistência térmica. Sua utilização em larga escala ainda encontra dificuldades principalmente devido à sua elevada rigidez [5, 51]. Por se tratar do material de maior interesse neste trabalho, o tópico a seguir será dedicado ao PLA.

## 2.2 POLI(ÁCIDO LÁCTICO) (PLA)

O ácido láctico, matéria-prima para obtenção do PLA, é obtido pela fermentação com enzimas ou microrganismos de recursos agrícolas renováveis, como milho, celulose e outros polissacarídeos. Sua polimerização pode ocorrer através da policondensação do ácido láctico (ácido 2-hidróxi propanóico) ou por abertura de anel do lactídeo (dímero do ácido láctico), conforme demonstrado no esquema da Figura 6. Uma de suas maiores vantagens em relação aos polímeros *commodities* é o fato de sua matéria-prima ser obtida a partir de fontes renováveis e não de recursos fósseis com previsão de esgotamento em alguns anos [5, 51, 52].

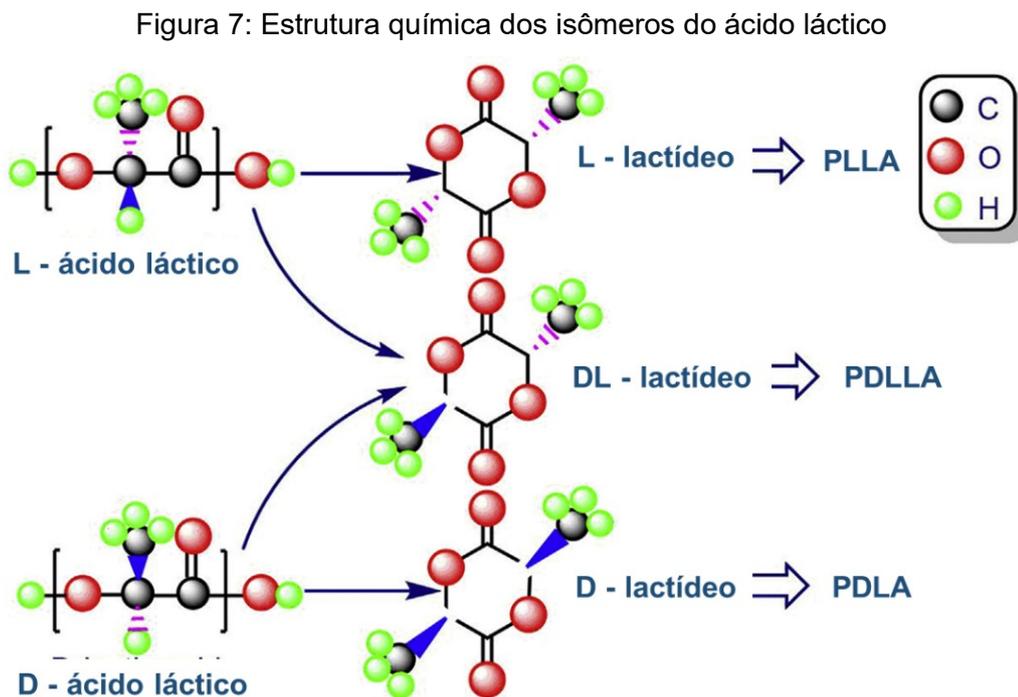
Figura 6: Esquema simplificado das possíveis rotas de síntese do PLA



Fonte: Adaptado de Liu & Zhang (2011) [5].

O ácido láctico apresenta quiralidade, com dois estereoisômeros opticamente ativos, o ácido L-láctico e o ácido D-láctico. Ao produzir PLA a partir do lactídeo, existem três formas possíveis: LL-lactídeo, produzido a partir de dois L-lactatos; DD-lactídeo, produzido a partir de dois D-lactatos; e DL-lactídeo ou meso-lactídeo, produzido pela combinação de um L-lactato e um D-lactato. Assim, o PLA pode existir em três formas estereoquímicas: Poli(L-ácido láctico) (PLLA); Poli(D-ácido láctico)

(PDLA); e Poli(DL-ácido láctico) (PDLLA). Os diferentes estereoisômeros do ácido láctico e do lactídeo podem ser observados na Figura 7. Os *grades* de PLA produzidos com altos níveis de ácido L-láctico possuem maior grau de cristalinidade que aqueles produzidos com altos níveis de ácido D-láctico devido à configuração das cadeias [53 - 55]. O controle da proporção de isômeros L e D auxilia no controle das propriedades do PLA, uma vez que o grau de cristalinidade afeta diretamente as propriedades mecânicas dos polímeros.

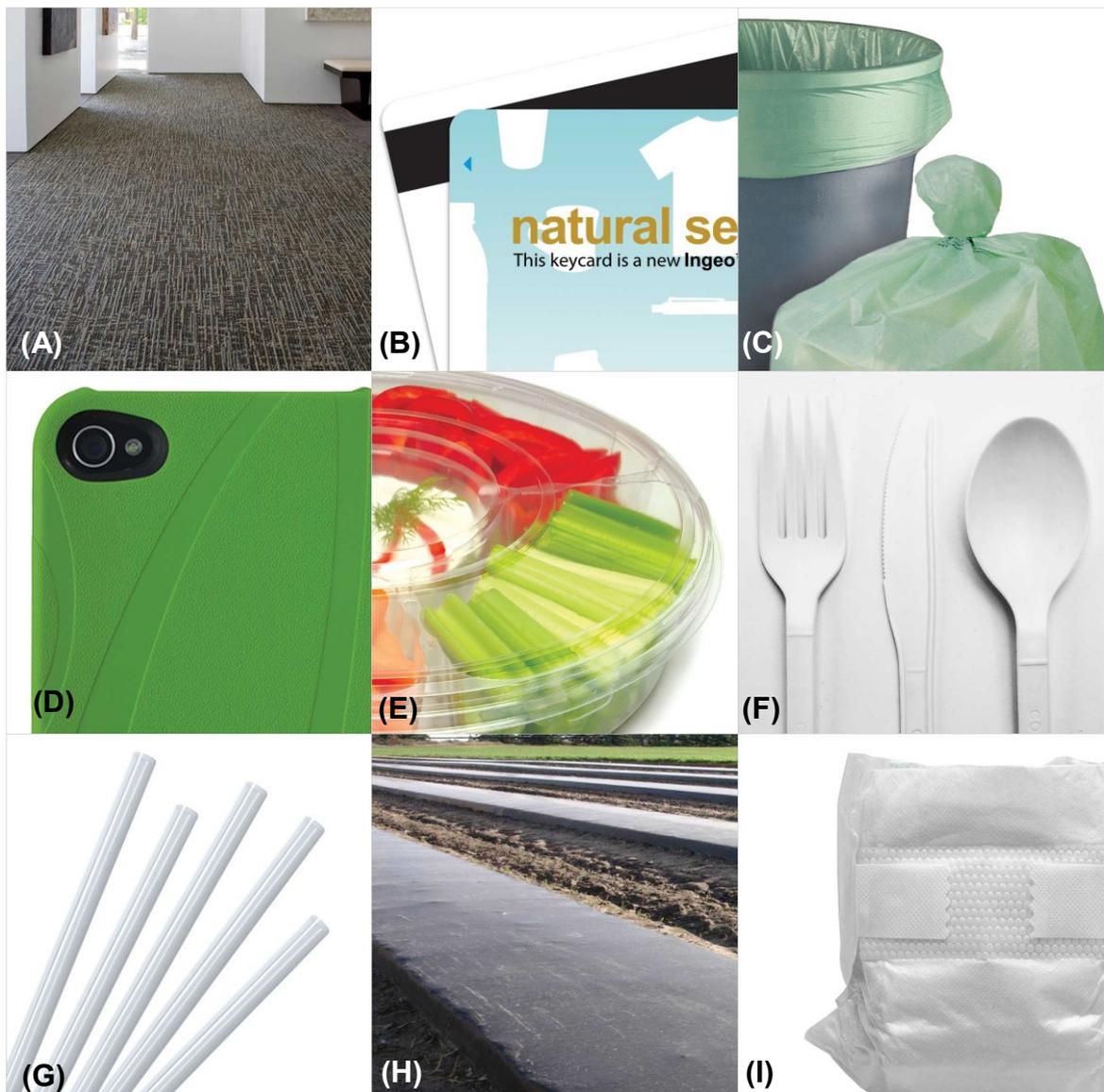


Fonte: Adaptado de Qi, Ren & Wang. (2017) [55].

O PLA é considerado um bom substituto para os *commodities* a base de petróleo e suas propriedades são consideradas próximas às do poliestireno (PS). O PLA possui boas propriedades mecânicas, processabilidade, sua produção sequestra quantidades significativas de CO<sub>2</sub> em comparação com polímeros a base de petróleo, além de ser um polímero biodegradável. Os avanços na técnica de obtenção do ácido láctico, que passou a ser obtido pela fermentação bacteriana do amido, e de polimerização do PLA fizeram dele o polímero de fonte renovável biodegradável de maior competitividade no mercado, com preços acessíveis e produção em larga escala, tendo atingido a capacidade de produção mundial de 350 kt/ano em 2014, das quais 150 kt/ano correspondem à capacidade de produção da NatureWorks [56]. Por outro lado, além das restrições citadas no item 2.1.2, o PLA possui elevada permeação a oxigênio e T<sub>g</sub>, dificultando seu uso em diversas de aplicações [13, 49, 54, 57].

Atualmente o PLA é utilizado em embalagens para alimentos, tecidos não tecidos, na área eletrônica e na área biomédica devido à sua biodegradabilidade e biocompatibilidade [13]. A empresa norte-americana NatureWorks é uma das maiores produtoras mundiais de PLA, sendo o Ingeo® o nome comercial de seu produto. No website da empresa são apresentadas algumas das aplicações do Ingeo®, dentre elas: impressão 3D, embalagens de cosméticos, carpetes, sacos de lixo, cartões, capas para celulares, embalagens para bebidas e alimentos, pratos e talheres descartáveis, canudos, filmes para *mulching*, fraldas, entre outros. Na Figura 8 estão as imagens de algumas das aplicações do PLA produzido pela NatureWorks [58].

Figura 8: Imagens de artefatos feitos com PLA da empresa NatureWorks (Ingeo®). (A) carpete; (B) cartões de crédito; (C) sacos de lixo; (D) capa para celular; (E) embalagem para alimentos; (F) talheres descartáveis; (G) canudos; (H) filmes para *mulching*; (I) fraldas



Fonte: <https://www.natureworkslc.com/Ingeo-in-Use> (acesso em 14/02/2018) [58].

A aplicação do PLA em filmes flexíveis é restrita devido à sua baixa ductilidade e suas propriedades de barreira pobres. A baixa ductilidade do PLA deve-se principalmente à sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que é de aproximadamente 60 °C. Sendo a  $T_g$  do PLA superior à temperatura ambiente, os filmes produzidos com este polímero tendem a ser rígidos. Suas propriedades de barreira são prejudicadas pela sua baixa cristalinidade, uma vez que sua cristalização é muito lenta mesmo quando isotermas são aplicadas [51, 59].

Apesar da  $T_g$  do PLA ser considerada por alguns autores elevada para aplicações em filmes, ela é baixa quando se trata de aplicações de engenharia. Dessa forma, para que se possa aplicar o PLA como polímero de engenharia, é preciso aumentar seu grau de cristalinidade de modo a melhorar as propriedades mecânicas do material, assim como as propriedades térmicas e de barreira. Por outro lado, uma maior cristalinidade impacta na opacidade do filme e na taxa de degradação enzimática do PLA, o que torna o grau de cristalinidade um fator crítico dependendo da aplicação do polímero [51, 52].

Auras, Singh & Singh [60] realizaram um estudo comparativo de embalagens termoformadas comerciais de PS orientado (OPS) e poli(tereftalato de etileno) (PET) com embalagens termoformadas de PLA orientado (OPLA) quanto às propriedades térmicas ( $T_g$ ,  $T_m$ ), à taxa de transmissão de vapor d'água, propriedades mecânicas (resistência ao impacto, tração, compressão) e resistência química a ácidos. Como resultado, foi observado que as propriedades do OPLA em sua maioria são intermediárias àquelas do OPS e do PET, indicando que seria possível substituir esses materiais em determinadas aplicações. Entretanto, é necessária uma avaliação dos alimentos que podem ser armazenados pelo PLA assim como de sua vida útil de prateleira.

A modificação do PLA vem sendo estudada de modo a aperfeiçoar suas propriedades. Sua modificação dá-se principalmente através da adição de nano cargas, plastificantes, copolimerização e blendas. A adição de agentes de nucleação para melhorar a cristalinidade e de plastificantes para melhorar a processabilidade e a ductilidade têm sido as técnicas exploradas prioritariamente, apesar de muitas vezes os agentes de nucleação e plastificantes não se tratarem de materiais biodegradáveis, o que pode comprometer o apelo ambiental do uso do PLA [51, 52].

Tsujimoto, Nishio & Uyama [61] avaliaram o efeito da adição de um copolímero ramificado de origem natural sintetizado com óleo de rícino, composto natural formado

majoritariamente pelo ácido ricinoleico que possui três grupos hidroxila secundários, e L-lactídeo ao poli(L-ácido láctico) (PLLA) na cristalização do PLLA. Foi observado que a adição do polímero a base de óleo de rícino promoveu uma nucleação efetiva dos cristalitos do PLLA, onde as blendas apresentaram maiores valores para a constante cinética de cristalização ( $k$ ) que o PLLA puro, além de os cristalitos formados a partir das blendas serem menores. A avaliação da resistência à tração mostrou que as blendas possuem maior resistência que o PLLA puro, demonstrando que o aumento na cristalinidade não comprometeu a tenacidade do polímero.

Xu e colab. [62] utilizaram uma hidrazida como agente de nucleação para o PLA, demonstrando que a adição de 0,05% em massa do agente de nucleação possibilita uma redução no tempo de meia-vida da cristalização do PLA em mais de 60%. Pela técnica de microscopia ótica com luz polarizada combinada com uma placa de aquecimento, observou-se que a hidrazida proporcionou uma maior densidade de nucleação para a cristalização do PLA. Através da difração de raios-X (DRX) e do cálculo do expoente de Avrami, foi possível verificar que a presença da hidrazida não alterou a morfologia dos cristais de PLA nem o mecanismo de cristalização.

Rashmi e colab. [63] em estudo de blendas de PLA com Poliamida 11 (PA 11) com e sem a adição de nanotubos de halosita observaram que as blendas PLA/PA 11 formam uma estrutura fibrilar devido às diferenças de viscosidade dos dois materiais e apresentam maior ductilidade em comparação com o PLA puro. Entretanto, ocorre uma perda na resistência mecânica e na rigidez. Ao adicionar 2% em massa de nanotubos de halosita, tem-se uma morfologia mais regular, com os nanotubos concentrados na fase da PA 11. A adição dos nanotubos acarreta um aumento na tenacidade do material, com a alongação passando de 3,6% (PLA puro) para 155% (PLA/PA 11/2% nanotubos) sem perda na resistência à tração ou no módulo, além de ter a resistência ao impacto duplicada.

Diversos estudos são encontrados onde blendas com o PLA são estudadas. Alguns dos polímeros avaliados em misturas com o PLA são: poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) [49], poli(succinato de butileno) (PBS) [64], poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) [65], lignina [66], amido [67], poli(metilmetacrilato) (PMMA) [68], poli(hidróxi butirato) (PHB) [12, 69], poli(hidróxi butirato-co-valerato) (PHBV) [70]. No trabalho de Yokohara & Yamaguchi [64] foi observado que o PBS e o PLA formam uma mistura imiscível, ainda assim o PBS atua como um nucleante para o PLA, apesar de estar no estado fundido na temperatura em que o PLA cristaliza.

Arruda e colab. [65] avaliaram o uso de um extensor de cadeia como agente compatibilizante em misturas de PLA/PBAT nas proporções 60/40 e 40/60 em massa dos polímeros. Foi observado que as quantidades de compatibilizante avaliadas (0,3 e 0,6% em peso) não foram suficientes para promover maior adesão entre as fases, mas houve uma modificação na morfologia dos filmes produzidos e um efeito na elongação na ruptura, onde ocorreu aumento significativo na elongação dos filmes de PLA com 40% de PBAT e uma severa redução na elongação quando 60% de PBAT foi adicionado ao PLA.

Wang e colab. [66] utilizaram blendas de PLA com lignina para produzir fibras de carbono com baixo custo. A adição de PLA à lignina proporcionou fibras mais flexíveis e, portanto, mais fáceis de serem enroladas. Apesar de as fibras de carbono produzidas a partir da blenda apresentarem alguns defeitos na superfície, elas apresentaram módulo quase 7 vezes superior ao das fibras de carbono produzidas a partir da lignina pura, mostrando que a técnica possui potencial e deve ser aperfeiçoada.

A adição de PCL ao PLA vem sendo avaliada pois a PCL é também um polímero biodegradável, biocompatível e possui propriedades elastoméricas que poderiam reduzir a rigidez do PLA. Essas blendas têm se mostrado incompatíveis e Mofokeng & Luyt [49] avaliaram os efeitos da adição de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) à blenda na estabilidade térmica e na morfologia da mistura. Foi observado que o  $\text{TiO}_2$  ficou concentrado na fase do PLA, não modificando a interação entre os polímeros, mas sua adição melhorou a estabilidade térmica da mistura.

Em um estudo de Zhang e colab. [67] foi avaliada a produção de misturas de PLA com amido onde uma estrutura de camadas foi formada. A adição de amido ao PLA reduz seu custo, mas o torna mais rígido. Para contornar o aumento na rigidez, a utilização de uma estrutura em camadas no processamento por fluxo induzido por pressão se mostrou eficiente, com um aumento na resistência ao impacto e à tração das blendas de PLA com amido.

Blendas de PLA com PMMA são totalmente miscíveis em qualquer proporção no estado fundido e possuem características sinérgicas. Uma das propriedades de maior interesse destas misturas é a memória de forma. Quando mais de 50% em massa de PMMA é adicionado ao PLA, a blenda torna-se 100% amorfa. Hao e colab. [68] avaliaram os efeitos da adição de diferentes proporções de nano sílica à uma blenda de PLA/PMMA 50/50 em massa. Como resultado, o PLA mostrou maior

afinidade com a sílica, além desta aumentar o valor da  $T_g$  e apresentar uma estrutura de cratera na superfície de fratura após o ensaio de resistência ao impacto. Outro resultado observado foi que a presença da sílica resultou em uma maior afinidade do PLA com o PMMA, deslocando a temperatura de separação de fases destes polímeros.

Existem diversos estudos de blendas de PLA com PHB e com PHBV, pois estão entre os polímeros biodegradáveis de maior destaque atualmente. Arrieta e colab. [12] avaliaram a adição de nanocristais de celulose, tal qual sintetizados (NCC) e após tratamento superficial com o surfactante STEFAC TM 8170 da Stepan Company Northfield (NCCs) em uma blenda de PLA/PHB 75/25. As amostras com NCCs apresentaram melhores propriedades mecânicas, maior resistência à água, menor transmissão de luz UV e oxigênio e processo de degradação adequado em composteira. A adição do PHB ao PLA reduziu sua velocidade de degradação, enquanto a adição de CNN acelerou o processo.

Em outro estudo de Arrieta e colab. [69] limoneno foi adicionado como plastificante em uma blenda de PLA/PHB 75/25. Foi observado que a blenda é miscível pois apresenta  $T_g$  única e a adição de limoneno deslocou a  $T_g$  para valores menores. O PHB atuou como um nucleante da cristalização do PLA enquanto o limoneno atuou como plastificante. A adição de PHB aumentou a barreira a  $O_2$  do PLA mas a adição do limoneno diminuiu essa barreira. Mais uma vez foi observado que a adição do PHB ao PLA retardou sua degradação enquanto a adição de limoneno acelerou o processo. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento na cristalinidade quando o PHB é adicionado e ao aumento da fase amorfa quando o limoneno é incorporado à mistura, uma vez que o processo de degradação se inicia na fase amorfa do polímero.

Li e colab. [70] avaliaram a produção de fibras de PLA com diferentes teores de PHBV. Como resultado, o aumento no teor de PHBV acarretou uma redução na tenacidade, no módulo e na alongação na ruptura do PLA. Quando 10% de PHBV foram adicionados ao PLA, o PHBV se distribuiu em domínios na escala nano e foi capaz de atuar como nucleante para a cristalização do PLA. Apesar da perda de propriedades mecânicas, a adição do PHBV ao PLA proporcionou fibras com menor encolhimento em água quente e mais macias, sendo ideais para aplicação como tecidos. A resistência, apesar de menor com o PHBV, ainda é suficiente para aplicações têxteis.

Qin e colab. [71] utilizaram o ácido 2-hidróxi-metil éster octadecanóico como plastificante para facilitar o processamento e melhorar as propriedades mecânicas do PLA. Quanto maior a quantidade de plastificante adicionada, menor a  $T_g$  do PLA, indicando que o ácido age efetivamente como plastificante para o PLA. Além da redução da  $T_g$ , observa-se um aumento da ductilidade do PLA com o aumento da proporção de plastificante. A presença do plastificante gera um maior volume livre e, conseqüentemente, a permeação de vapor de água avaliada foi maior nas blendas do que no PLA puro. Ainda assim, um estudo comparativo da conservação de frutas em sacos de polietileno e sacos feitos com as blendas mostrou que a amostra de PLA com 10% de plastificante apresenta desempenho semelhante ao polietileno, já utilizado nesta aplicação. Dessa forma, é possível utilizar o ácido 2-hidróxi-metil éster octadecanóico como plastificante para o PLA de modo a possibilitar sua aplicação em filmes para embalar alimentos.

Um plastificante comumente utilizado na modificação do PLA é o poli(etileno glicol) (PEG). A quantidade de plastificante adicionada é um fator crítico, uma vez que acima de certos teores pode ocorrer segregação de fase. O teor a partir do qual essa segregação ocorre depende da massa molar do plastificante. Lai e colab. [72] procuraram avaliar a influência dos grupos terminais hidroxila na miscibilidade do PEG com o PLA. Para este estudo, utilizaram PEG com ambas terminações –OH, com uma –OH e uma metila e com duas metilas. Foi observado que a miscibilidade aumenta conforme os grupos hidroxilas são substituídos pelas metilas. Como consequência da maior miscibilidade, observou-se que a taxa de crescimento dos cristalitos e a taxa de cristalização isotérmica foram mais lentas [72]. Kulinski & Piorkowska [73] realizaram um estudo baseado no trabalho de Lai e colab., onde alteraram apenas uma das hidroxilas terminais do PEG por uma metila, utilizando teores de 5 e 10% de plastificante. Em seu estudo, Kulinski & Piorkowska não observaram efeito do grupo terminal nas propriedades do PLA, tendo sido discernível apenas o efeito do teor de plastificante adicionado. A diferença nos resultados pode estar relacionada aos teores de plastificante utilizados, que no trabalho de Lai e colab. foram de 10 até 70% em massa de plastificante e no trabalho de Kulinski&Piorkowska utilizou-se apenas 5 e 10% em massa.

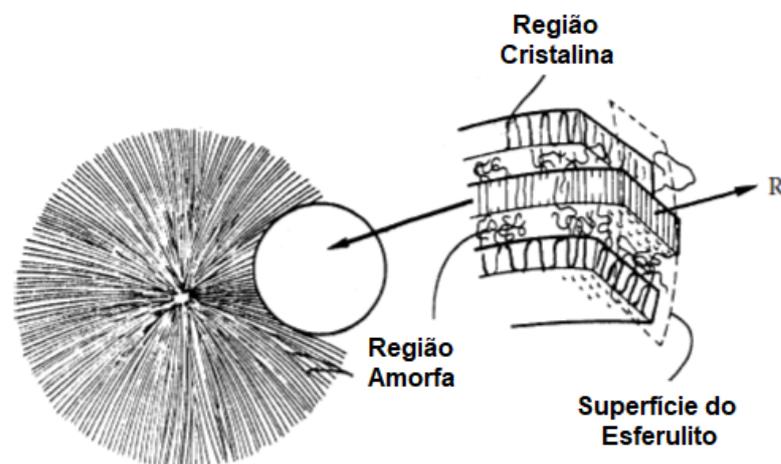
Outros plastificantes estudados para serem aplicados com o PLA são o limoneno [69, 74], lactato de N-octila [75], tributirina (TBL) [76], poli(propileno glicol), poliadipatos, citratos e dioctanoato de isossorbitol [77]. Com base no levantamento

realizado, o processo de cristalização do PLA, sua estabilidade térmica e sua rigidez são os pontos principais a serem otimizados para que ele amplie sua área de atuação e sua participação no mercado, substituindo os polímeros *commodities* que dominam o mercado de aplicação dos polímeros.

### 2.3 CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

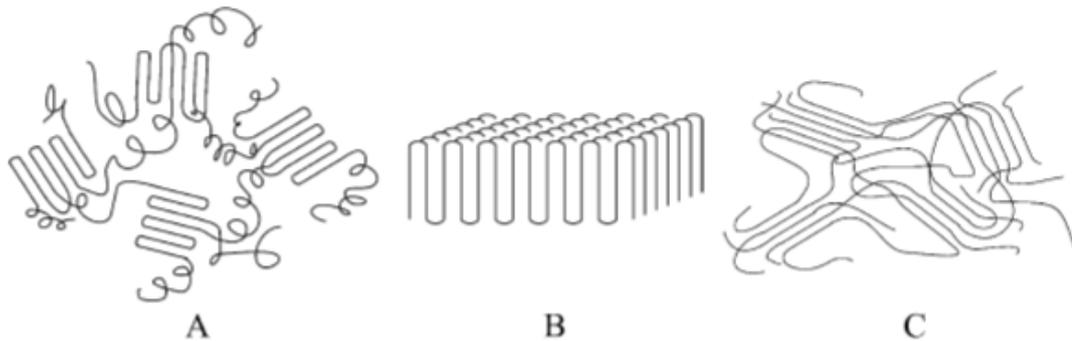
Polímeros semicristalinos são compostos por duas fases: uma fase cristalina e uma fase amorfa. A presença desta fase amorfa faz com que polímeros semicristalinos, mesmo tendo alto módulo ou rigidez, apresentem o fenômeno de fluência ou escoamento, característica tempo dependente, comum nos materiais poliméricos. A microestrutura da fase cristalina mais usual é a esferulítica. Os esferulitos (ou cristalitos) são formados por lamelas ligadas entre si pela fase amorfa, as quais crescem radial e uniformemente a partir de um núcleo até que ocorra o choque com os cristalitos adjacentes. A Figura 9 mostra um desenho esquemático da região lamelar expandida a partir de um esferulito [78]. A Figura 10 mostra o desenho esquemático de possíveis modelos de microestruturas em polímeros semicristalinos [79]. A cristalização é um processo exotérmico, e o crescimento dos esferulitos ou cristalitos em polímeros é um processo complexo, e ocorre através de uma nucleação homogênea ou natural ou heterogênea, quando na presença de um agente de nucleação, normalmente a partir do resfriamento do polímero a taxas constantes ou variáveis.

Figura 9: Desenho esquemático de esferulito com destaque da região lamelar (lamela-fase amorfa-lamela), formado a partir do estado fundido



Fonte: Adaptado de Cowie & Arrighi (2007) [78].

Figura 10: Desenho esquemático de possíveis microestruturas em polímeros semicristalinos. (A) regiões cristalinas e amorfas, onde as cadeias fazem parte de diversos cristalitos; (B) modelo lamelar com cadeias firmemente dobradas; (C) modelo da micela com franjas



Fonte: de Rosa & Auriemma (2014) [79].

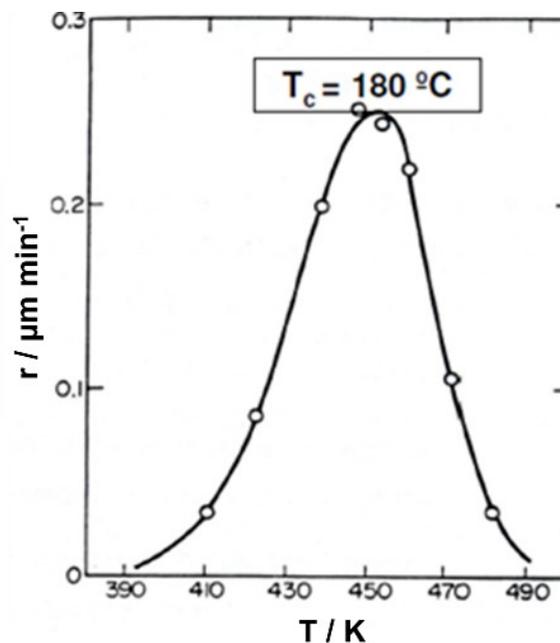
A cristalização dos polímeros semicristalinos é um tema largamente explorado, uma vez que as propriedades destes materiais são fortemente dependentes do seu grau de cristalinidade. Quanto maior o grau de cristalinidade, maior o módulo, menor a permeabilidade a gases e maior a resistência, por exemplo. Desse modo, conhecer os mecanismos e a velocidade de cristalização do material com que se trabalha é essencial para controlar suas propriedades e aplicações [80].

A formação da fase cristalina depende essencialmente da temperatura e do tempo de cristalização. O mecanismo de cristalização pode ser avaliado tanto do ponto de vista termodinâmico como do ponto de vista cinético [80], respectivamente, a partir da equação da Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G = (\Delta U + PV) - T\Delta S$ ); onde  $G$  é a energia livre;  $U$  a energia interna do sistema,  $P$  a pressão,  $V$  o volume,  $T$  a temperatura e  $S$  a entropia), e a partir da mobilidade ou energia térmica do sistema. No estado fundido, a orientação relativa das cadeias é determinada pela proximidade e força de interação entre estas, determinada pelo balanço entre energia e entropia. No estado fundido a entropia é máxima e a energia livre mínima. Para que haja a cristalização do polímero terá que haver uma grande contribuição de  $U$  de forma a sobrepujar a variação da entropia uma vez que  $\Delta S$  ( $S_f - S_i$ ) será negativo. Forças de interação fortes favorecem o parâmetro  $U$  e tornam o processo de cristalização mais favorável.

A cristalização ocorre numa faixa de temperatura, e pode ser vista como um processo em duas etapas, sendo a primeira a formação de núcleos estáveis e a segunda o crescimento do esferulito [78]. A nucleação é homogênea, quando núcleos estáveis se formam naturalmente no polímero, ou heterogênea, quando é induzida por outro composto que pode ser sólido ou de menor entropia. Em temperaturas próximas

a da fusão do polímero ( $T_f$ ), a alta energia térmica do sistema ou alta mobilidade dificulta a formação de núcleos estáveis e favorece o crescimento do cristalito. Em temperaturas inferiores, a mobilidade das cadeias é significativamente reduzida, o que favorece a formação de núcleos e desfavorece o crescimento do cristalito. A Figura 11 mostra a variação da velocidade de cristalização em função da temperatura do poliestireno isotático, cuja velocidade de cristalização ótima ocorre em torno de 180 °C. Na nucleação heterogênea, a presença de um agente de nucleação favorece a cristalização do polímero em temperaturas superiores com deslocamento da curva de velocidade para temperaturas mais altas.

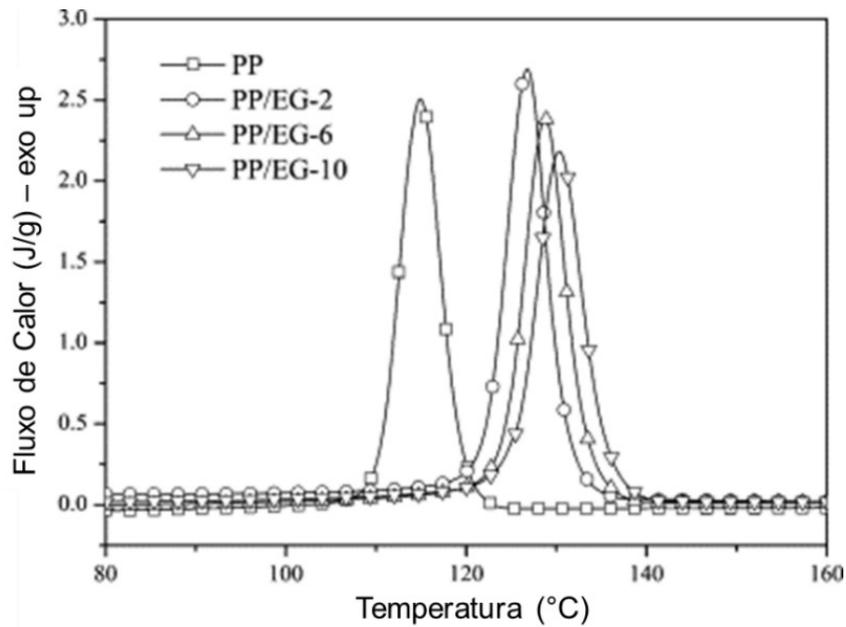
Figura 11: Velocidade de crescimento radial  $r$  de esferulitos de PS isotático em função da temperatura de cristalização



Fonte: Adaptado de Cowie & Arrighi (2007) [78].

Agentes de nucleação (sorbitóis) têm sido utilizados comercialmente para o polipropileno, o que favorece o processamento e permite um controle do tamanho dos cristalitos. Ferreira e colab. [81] investigaram nanocompósitos de polipropileno com grafite esfoliado (GE) e verificaram que o grafite atuou como agente de nucleação, pelo deslocamento das curvas exotérmicas de cristalização para temperaturas mais elevadas, conforme mostrado pelas curvas de DSC na Figura 12. Quanto maior o teor de grafite no nanocompósito, PP/GE maior o deslocamento das curvas para temperaturas superiores. Há deslocamento da  $T_c$  de 115 °C para em torno de 130 °C, sendo observado um aumento na taxa de cristalização e do grau de cristalinidade.

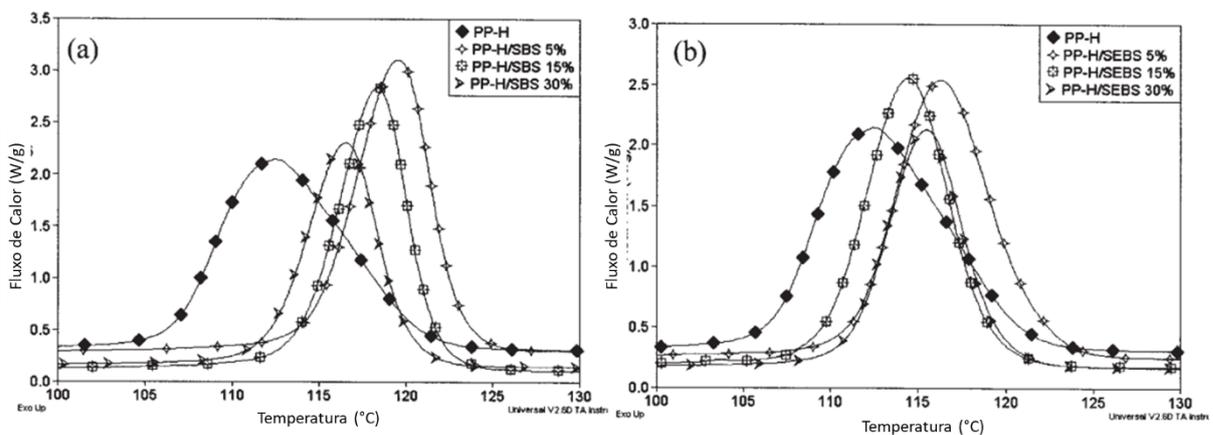
Figura 12: Curvas exotérmicas de DSC de nanocompósitos de PP/GE



Fonte: Adaptado de Ferreira e colab. (2013) [81].

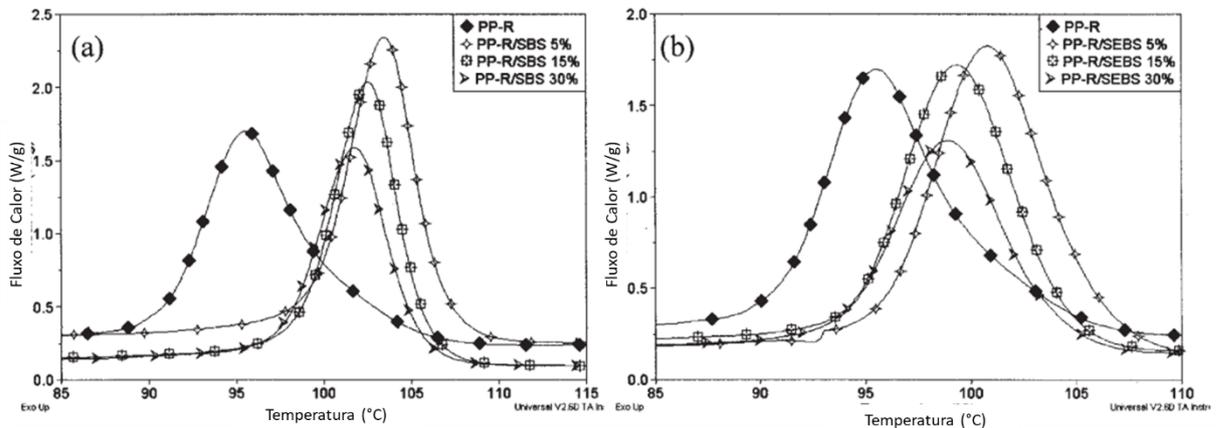
Abreu e colab. [82] em estudo sobre tenacificação de polipropileno homopolímero (PP-H) e copolímero randômico etileno-propileno (PP-R) com elastômeros termoplásticos (SBS, SEBS) observaram que domínios rígidos formados pelos blocos de poliestireno (transição vítrea  $\sim 100$  °C) atuaram como agente de nucleação para ambos polipropilenos. Nas Figuras 13 e 14, pode-se observar os picos exotérmicos obtidos no resfriamento das amostras de PP-H e misturas com SBS/SEBS e de PP-R e misturas com SBS/SEBS, respectivamente. O teor de elastômero termoplástico de 5% em massa causou o maior deslocamento do pico exotérmico relativo a cristalização ( $T_c$ ) de ambos polipropilenos,

Figura 13: Termogramas exotérmicos de cristalização do polipropileno homopolímero (PP-H) e suas blends com SBS (a) e SEBS (b)



Fonte: Adaptado de Abreu e colab. (2005) [82].

Figura 14: Termogramas exotérmicos de cristalização do copolímero randômico etileno-propileno (PP-R) e suas blendas com SBS (a) e SEBS (b)



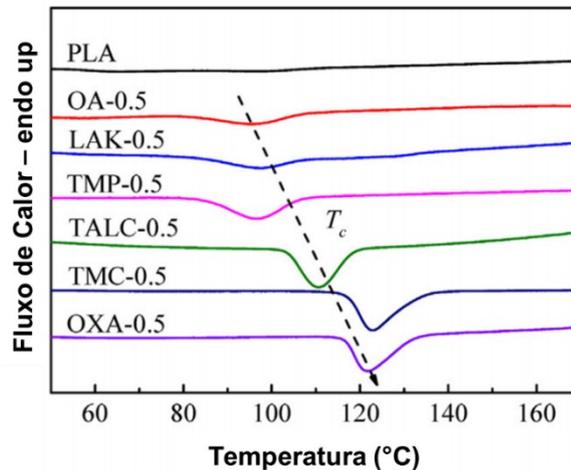
Fonte: Adaptado de Abreu e colab. (2005) [82].

Quando modificados com maior teor de SBS ou SEBS há um menor deslocamento do pico de cristalização para temperaturas superiores, provavelmente devido a mudança na morfologia da mistura, em termos de distribuição e tamanho dos domínios do elastômero termoplástico na matriz de polipropileno. Ambos elastômeros termoplásticos se mostraram efetivos na indução e formação de núcleos para cristalização do PP, sendo o SBS mais efetivo pelo maior deslocamento da  $T_c$ . Distintamente dos agentes de nucleação triviais (cargas, sorbitóis, etc.), foi observado que polímeros com cadeia ou segmento de cadeia com mobilidade inferior à do polímero semicristalino, podem induzir igualmente a formação de núcleos, ou favorecer uma nucleação heterogênea.

Feng e colab. [83] avaliaram seis agentes de nucleação para o PLA, sendo estes ácido orótico (OA), sal de potássio do 3,5-bis(metoxicarbonil)benzenosulfonato (LAK-301), sais de aril fosfato substituído (TMP-5), talco (TALC),  $N^1, N^6$ -dibenzoiladipohidrazida (TMC-306) e  $N^1, N^1$ -(etano-1,2-diil)bis( $N^2$ -feniloxalamida) (OXA). O teor de agente de nucleação utilizado no estudo foi de 0,5% em massa, sendo observado que o melhor efeito como agente de nucleação se deu na seguinte ordem: TMC-306  $\approx$  OXA > TALC  $\gg$  TMP-5  $\approx$  LAK-301  $\approx$  AO. Conforme pode ser observado pelas curvas exotérmicas de DSC mostradas na Figura 15, a presença dos agentes de nucleação favoreceu a cristalização do PLA quando resfriados em DSC sob taxa de 10 °C/min, já que nestas condições o mesmo não foi observado para o PLA puro. Além do deslocamento da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) no resfriamento do polímero, a observação do comportamento do polímero ao cristalizar isotermicamente também é muito utilizada para determinar a efetividade de agentes

de nucleação nos polímeros. Os agentes de nucleação considerados mais eficientes foram aqueles que permitiram a cristalização em temperaturas mais altas ou superiores.

Figura 15: Curvas exotérmicas de DSC do PLA puro e com diferentes agentes de nucleação resfriados sob taxa de 10 °C/min



Fonte: adaptado de Feng e colab. (2018) [83].

Ao utilizar uma temperatura fixa, remove-se a variação da temperatura com o tempo e simplifica-se a análise do comportamento do polímero semicristalino estudado. A Equação de Avrami (Eq.1) é o modelo matemático mais utilizado para descrever o comportamento de cristalização dos polímeros quando condições isotérmicas são aplicadas [84 – 86].

$$X(t) = 1 - e^{-kt^n} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:  $X(t)$  = fração cristalizada no tempo  $t$ ;  $k$  = constante cinética de cristalização;  $n$  = expoente de Avrami. A constante  $k$  possui contribuições da nucleação e do crescimento dos cristalitos e o parâmetro  $n$  está relacionada com a estrutura cristalina formada. Pode-se considerar que o índice  $n$  é formado pela soma de dois termos:  $n_d$  e  $n_n$ , onde  $n_d$  representa a dimensionalidade do cristal em crescimento, podendo ter apenas três valores: 1, 2 ou 3, que correspondem a entidades formadas em uma, duas ou três dimensões, respectivamente. Para polímeros, costuma-se observar os valores de 2 ou 3, que seriam estruturas axiais (em duas dimensões) ou esferulitos (em três dimensões). Já  $n_n$  representa a dependência da nucleação com o tempo, onde deveria se observar os valores de 0 (nucleação instantânea) ou 1 (nucleação esporádica). Como a nucleação costuma estar em algum ponto entre totalmente espontânea e totalmente esporádica, pode-se

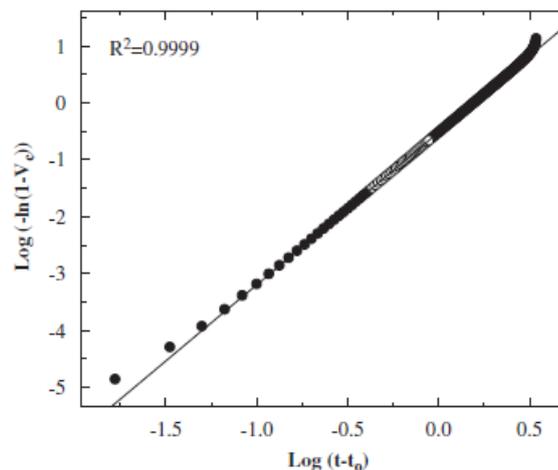
observar valores não-inteiros para o índice de Avrami. A nucleação esporádica ocorre quando a temperatura de cristalização e a temperatura de fusão são muito próximas, de modo que a instabilidade dos núcleos formados é muito grande [86].

Partindo da Eq. 1, é possível chegar à Eq. 2, a qual é utilizada para plotar a curva de Avrami. Os dados são obtidos a partir da integração da curva de cristalização isotérmica obtida pela análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

$$\log\{-\ln[1 - x(t)]\} = n \cdot \log t + \log k \quad (\text{Eq. 2})$$

A partir da reta obtida da Eq. 2 pode-se obter os valores de k e n, conforme exemplificado na Figura 16. O desvio no gráfico na etapa inicial da cristalização é devido à dificuldade de estabilização do equipamento e da pequena quantidade de calor envolvida. O desvio no final da cristalização pode ser atribuído a erros em função do comportamento não-linear da cristalização secundária. Desse modo, é preciso excluir os extremos das curvas, para que os dados se ajustem à reta do gráfico [86].

Figura 16: Gráfico de Avrami para obtenção dos valores de k e n



Fonte: Lorenzo e colab. (2007) [86].

Outro parâmetro importante, além do k e do n, é o tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ), descrito pela Eq. 3. O tempo de meia-vida representa o tempo que 50% dos cristalitos levam para serem formados e está relacionado com a velocidade de cristalização do material [87].

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{1/n} \quad (\text{Eq. 3})$$

Meng e colab. [88] investigaram o 2,2'-metileno-bis(4,6-diterbutilfenil)-fosfato de sódio (NA11) e a zeólita 13X (Z13X) como agentes de nucleação para o polipropileno

isotático (iPP) isoladamente e combinados, constatando uma redução no tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) após a adição dos agentes de nucleação. Também foi necessário utilizar temperaturas de isoterma mais elevadas para as amostras com todos nucleantes, indicando que o processo de cristalização inicia em temperaturas superiores. A combinação de NA11 e Z13X se mostrou a mais eficiente na nucleação dos cristalitos do iPP, com menor  $t_{1/2}$ , maior constante cinética de cristalização e maiores temperaturas de isoterma em comparação com as amostras onde o NA11 e a Z13X foram adicionados em separado, o que demonstra um efeito sinérgico dos dois agentes de nucleação.

Yang e colab. [89] avaliaram o efeito da adição de fenilfosfonato de zinco (FFZn) no PLA, um dos agentes de nucleação mais conhecidos o qual possui uma estrutura em camadas similar à da montmorilonita. Teores entre 0,5 e 5% em massa foram avaliados. Enquanto o  $t_{1/2}$  do PLA puro cristalizado à 130 °C foi de aproximadamente 28 min, todas as amostras com FFZn apresentaram  $t_{1/2}$  à 130°C inferior a 1 min, comprovando sua eficácia como agente de nucleação para o PLA.

## 2.4 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS SINTÉTICOS

A degradação de materiais poliméricos sintéticos caracteriza-se principalmente pela perda de propriedades físicas. A degradação dos polímeros ocorre geralmente através da cisão das cadeias poliméricas e da quebra da estrutura do retículo cristalino. Os principais mecanismos de degradação dos polímeros são: foto-oxidação, degradação térmica; degradação por hidrólise; degradação químico-mecânica; degradação catalítica e degradação microbiológica (biodegradação) através de fungos e bactérias [90].

O processo de degradação dos polímeros pode decorrer das condições de processamento ou das condições ambientais de uso e disposição final, podendo tratar-se de mecanismos abióticos ou bióticos [91]. Os mecanismos de degradação abióticos compreendem a degradação térmica, mecânica e química (fotodegradação, termo-oxidação, foto-oxidação, hidrólise) enquanto os mecanismos de degradação biótica compreendem a degradação biológica, fruto da ação de microrganismos [90]. Diversos fatores afetam a degradação dos materiais poliméricos, por exemplo: composição química, peso molecular, características hidrofóbicas, grupos funcionais, presença de aditivos, tensão, condições ambientais de uso e descarte. As degradações biótica e abiótica serão discutidas a seguir.

### 2.4.1 Degradação Abiótica

A maioria dos polímeros sintéticos é sujeita aos mecanismos de degradação abióticos, principalmente quando utilizados em aplicações *outdoor*, onde as condições de intemperismo, como incidência de luz, calor e umidade, costumam comprometer as propriedades dos polímeros. Muitos polímeros sintéticos são aditivados com estabilizantes e antioxidantes para proporcionar uma maior vida útil [92].

A degradação térmica ocorre tanto na superfície quanto no interior do polímero. Ela ocorre através da degradação aleatória da cadeia (reação de depolimerização), a qual pode ocorrer em qualquer ponto da macromolécula onde hajam imperfeições [90]. A temperatura de degradação térmica de um polímero depende da energia das ligações químicas que constituem o polímero em questão e do arranjo dos átomos no mero. A energia de ligação é influenciada pelos substituintes, pelo número de ramificações, e pela presença ou não de comonômero ao longo da cadeia do polímero [92]. A temperatura de degradação do material será uma das restrições para suas aplicações e processamento.

A análise termogravimetria (TGA) é uma das análises mais utilizadas para caracterizar a degradação térmica de polímeros e consiste no aquecimento com uma taxa constante do polímero da temperatura ambiente até uma temperatura elevada o suficiente para que o polímero degrade totalmente (tipicamente 600 - 800 °C) enquanto um fluxo de nitrogênio ou oxigênio purga a amostra. Os gases produzidos podem ser analisados por cromatografia gasosa quando o equipamento assim o permitir [90]. Cuadri & Martín-Alfonso [93] realizaram um estudo sobre a degradação térmica, termo-oxidativa e termomecânica do PLA em sua temperatura de processamento (~200 °C). Os estudos foram conduzidos avaliando as seguintes variáveis: temperatura (180, 200 e 220 °C), tempo (0, 15, 30 e 60 min), atmosfera (nitrogênio e oxigênio) e esforço mecânico (com ou sem). Foi observado um efeito sinérgico entre a temperatura, o esforço mecânico e o tempo na cisão de cadeias do PLA. Após os processos de degradação, todas as amostras apresentaram estrutura amorfa e menor  $T_g$  na análise de DSC. A técnica de TGA possibilitou constatar uma piora na estabilidade térmica do PLA após a degradação termo-oxidativa e termomecânica. O uso de atmosfera de nitrogênio foi eficiente para retardar a degradação do PLA.

A cinética de degradação dos polímeros pode ser avaliada com o auxílio da análise termogravimétrica com diferentes taxas de aquecimento. Ye e colab. [94]

avaliaram a cinética de degradação do PLA puro e em compósitos com  $\beta$ -zeólita. Utilizaram o método Flynn-Wall-Ozawa (Eq. 4) para determinar a energia de ativação ( $E_a$ ) de degradação do PLA, onde:  $q$  é a taxa de aquecimento utilizada (K/min),  $A$  é o fator pré-exponencial ( $\text{min}^{-1}$ ),  $E_a$  é a energia de ativação de degradação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $g(\alpha)$  é a equação que descreve o mecanismo de degradação considerado. Para poder determinar a  $E_a$  de degradação várias taxas de aquecimento devem ser utilizadas para que se possa plotar o gráfico de  $\log q$  versus  $1/T$  para cada taxa de conversão da degradação do polímero. Isto é, para cada percentual de perda de massa, será obtida uma reta cuja inclinação será a  $E_a$  de degradação do PLA para aquele percentual de perda de massa. Para os cálculos da  $E_a$ , Ye e colab. consideraram que o mecanismo de degradação térmica do PLA segue o mecanismo de reação de primeira ordem. Foi observado que a adição de  $\beta$ -zeólita ao PLA reduziu sua temperatura inicial de degradação ( $T_{\text{onset}}$ ), por outro lado aumentou a  $E_a$  de degradação para todos os teores de  $\beta$ -zeólita avaliados.

$$\log q = \log \left[ \frac{A E_a}{R g(\alpha)} \right] - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq. 4})$$

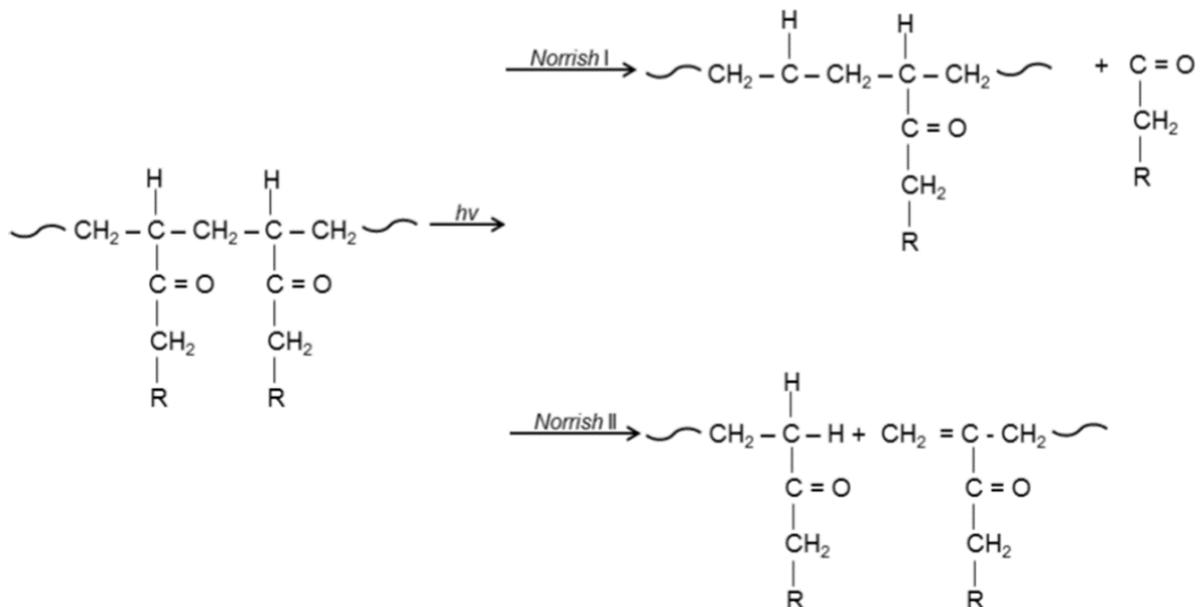
Mofokeng & Luyt [49] estudaram a cinética de degradação de blendas de PLA com PCL às quais foi adicionado dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Eles observaram que o PLA possuía menor  $T_{\text{onset}}$  mas maior  $E_a$  em comparação com a PCL. Ao misturar PLA com PCL, a estabilidade térmica de ambos os polímeros foi prejudicada, mas a adição de  $\text{TiO}_2$  melhorou a estabilidade térmica da mistura, aumentando a  $T_{\text{onset}}$  e a  $E_a$  de degradação para ambos os polímeros.

A foto-oxidação, por sua vez, ocorre apenas na superfície do polímero, onde há incidência da radiação UV. É a primeira forma de degradação que ocorre nos polímeros expostos à intempérie e gera mudanças nas propriedades ópticas e físicas do polímero. É comum observar em materiais degradados fotoquimicamente amarelamento superficial, perda de propriedades mecânicas e mudanças na massa molar e na sua distribuição [90]. O mecanismo de degradação por oxidação é determinado pelos grupos estranhos e/ou impurezas presentes no polímero, os quais absorvem a energia luminosa e formam os estados excitados.

Os processos fotoquímicos ocorrem principalmente em grupos contendo ligações C=O (carbonilas), sejam eles intrínsecos ao polímero ou contaminações. Existem dois tipos principais de degradação foto-oxidativa das carbonilas: Norrish tipo I e tipo II. Essas reações poderão ocorrer em grupos carbonila em cadeias laterais ou

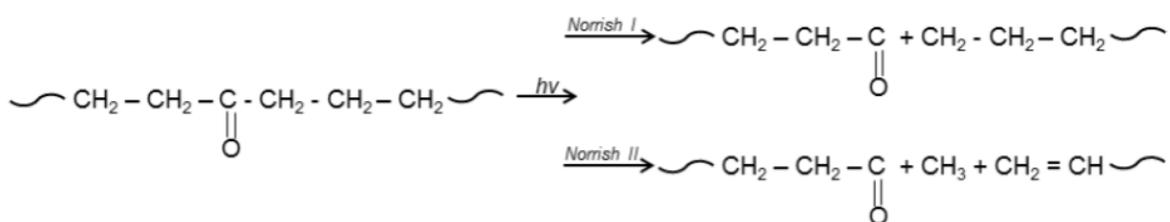
substituintes (Figura 17), ou em grupos carbonila presentes na cadeia principal (Figura 18) [92]. Nas reações Norrish tipo I ocorre a formação de radicais livres, os quais iniciarão uma reação em cadeia de oxidação, quando O<sub>2</sub> estiver presente, ou formarão reticulações, na ausência de O<sub>2</sub>. As reações Norrish tipo II formam ligações duplas C=C nas extremidades da cadeia e irão favorecer a oxidação ou cisão-β [92].

Figura 17: Reações fotoquímicas Norrish tipo I e II em =CO em cadeias laterais



Fonte: Adaptado De Paoli (2008) [92].

Figura 18: Reações fotoquímicas Norrish tipo I e II em =CO em cadeias laterais



Fonte: Adaptado De Paoli (2008) [92].

A caracterização da degradação dos polímeros por foto-oxidação pode ser feita através de intemperismo natural ou por envelhecimento acelerado em laboratório. Em ambos os métodos, o material é exposto por um dado período de tempo a condições de intempérie e é caracterizado quanto às suas propriedades mecânicas, massa molar e cor, por exemplo, antes e após a exposição ao intemperismo. Therias, Murariu & Dubois [95] utilizaram o método de envelhecimento acelerado para avaliar o efeito da adição de nanotubos de haloisita na foto-oxidação do PLA. Foi constatado que os

nanotubos de haloisita agem como pró-degradantes no processo de foto-oxidação do PLA. Tal comportamento foi atribuído à presença de grupos cromóforos e à possível presença de traços de ferro. A última hipótese foi confirmada ao testarem nanotubos de haloisita com diferentes teores de ferro (4700 ppm e 1200 ppm), onde um maior teor de ferro implicou em uma degradação mais acelerada do PLA. Os autores recomendaram a utilização de estabilizantes e nanocargas de pureza elevada para melhorar a resistência dos nanocompósitos de PLA à foto-oxidação.

O processo de hidrólise pode ser considerado um tipo específico de ataque químico. Ele consiste na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico, quebrando a ligação e adicionando oxigênio e hidroxila a cada um dos grupos remanescentes. Pode ser causado por enzimas chamadas hidrolases ou por processo químico comum e pode ser acelerado em certos meios. Poliésteres em geral são mais susceptíveis à hidrólise pela presença do grupo éster  $-\text{COO}-$  e tem este processo de degradação acelerado pela presença de ácido, base ou exposição a temperatura elevada combinada com humidade [91, 92].

A cisão das cadeias pode ser homolítica, quando um elétron permanece ligado a cada fragmento formando dois radicais livres, ou heterolítica, quando se forma um cátion e um ânion. A cisão homolítica é a mais comum uma vez que para que ocorra cisão heterolítica o polímero precisa ser exposto a energias muito superiores à energia de ligação [92]. A hidrólise do PLA ocorre conforme representado na Figura 19 e seu processo pode ser auto catalisado pela formação de grupos terminais de ácido carboxílico e seus oligômeros, sendo que a região amorfa do polímero é mais suscetível à degradação por hidrólise que a região cristalina, o que leva a um aumento na cristalinidade do PLA no início da degradação. Devido a este efeito auto catalítico, a degradação é mais acelerada no interior do polímero do que na superfície [57, 96].

Figura 19: Reação simplificada de hidrólise do PLA



Elsawy e colab. [96] publicaram um *review* sobre a degradação hidrolítica do PLA. Em sua pesquisa, eles estabeleceram que o processo de degradação hidrolítica do PLA é utilizado na reciclagem química deste polímero, produzindo ácido láctico reciclado que pode ser transformado novamente em PLA de alta qualidade. O processo de hidrólise também é importante para aplicações biomédicas, como

próteses, suturas e sistemas de liberação controlada de drogas, onde são desejáveis polímeros cujo produto de degradação seja atóxico, o que se aplica ao PLA. A degradação hidrolítica do PLA semicristalino ocorre em dois estágios: (i) cisão hidrolítica aleatória de ligações éster causada pela difusão de água na fase amorfa; (ii) ataque hidrolítico das bordas para o centro da região cristalina. O pH é uma variável importante para a hidrólise do PLA. O pKa do ácido láctico é de 3,84, assim, para meios com  $\text{pH} > 4$  a hidrólise é acelerada, em meios com  $\text{pH} < 4$  ocorre a auto aceleração da degradação e quando o pH do meio é próximo ao pKa do ácido láctico a hidrólise não é favorecida. Além do pH, Elsayy e colab. observaram que a temperatura e o comportamento auto catalítico de degradação do PLA formam os três principais parâmetros que controlam a hidrólise do PLA.

Segundo De Paoli [92] um polímero pode sofrer degradação mecânica de três maneiras: fratura a frio; no processamento; ou na extrusão reativa. Na fratura a frio, o material se degrada e rompe puramente pelos esforços mecânicos a que é sujeito durante seu uso. No processamento, o material está no estado fundido, em elevada temperatura e sofrendo cisalhamento. Na extrusão reativa, tem-se o esforço mecânico, temperatura e um produto químico que deve reagir com o polímero adicionando grupos reativos à cadeia. A resposta de um polímero à aplicação de uma tensão mecânica será influenciada pela estrutura química, interações intermoleculares, tempo de aplicação da tensão, temperatura e da história de processamento do material.

Li e colab. [97] avaliaram o efeito de cargas compressivas dinâmicas no PLA puro e em compósitos de PLA com fibras de magnésio (PLA/Mg) visando a aplicação no tratamento de fraturas ósseas. Para a avaliação da degradação mecânica, foram monitorados o pH, a taxa de perda de massa, a massa molar viscosimétrica média e a resistência à flexão. Foi observado que cargas mais elevadas e frequências maiores implicam em maior decréscimo do pH, da massa molar viscosimétrica média e da resistência à flexão e em uma taxa de perda de massa mais acelerada para o PLA puro e nos compósitos PLA/Mg. Tais resultados indicam uma aceleração na degradação do PLA quando cargas elevadas ou frequências maiores são aplicadas ao material. Ao comparar o PLA puro com os compósitos PLA/Mg, foi constatado que a adição de fibras de magnésio ao PLA melhorou sua resistência a degradação por esforço mecânico.

Os processos de degradação abiótica são variados e os polímeros estão sujeitos aos seus diversos mecanismos. Em alguns casos, como na liberação controlada de drogas e após o descarte, a degradação do polímero é vista como um fator positivo. É importante compreender os fenômenos e mecanismos de degradação de cada polímero de modo a estimar adequadamente a sua vida útil e selecioná-los adequadamente para cada aplicação.

#### **2.4.2 Degradação Biótica**

A degradação biótica de polímeros é uma transformação bioquímica que leva à formação de dióxido de carbono e água em condições aeróbias e metano e dióxido de carbono em condições anaeróbias pela ação de microrganismos como bactérias, fungos e enzimas [90]. Para a maioria dos polímeros biodegradáveis, a degradação biótica ocorre em um único estágio pelo ataque microbiano. O mecanismo mais aceito para a degradação biótica do PLA, entretanto, ocorre em dois estágios, sendo o primeiro a hidrólise do PLA até que o peso molecular seja reduzido seguido pelo ataque dos microrganismos [57].

Existem mais de 90 tipos de microrganismos responsáveis pela biodegradação e o catabolismo de polímeros biodegradáveis, inclusive aeróbios, anaeróbios, bactérias fotossintéticas, arqueobacterianas e eucariotas inferiores. Esses microrganismos podem ser facilmente encontrados no solo e em composteiras. Condições ambientais, como pH do meio, umidade e teor de oxigênio são fatores importantes para o grau de biodegradação dos polímeros. Não só as condições ambientais são importantes para que ocorra a biodegradação do polímero, mas também a estrutura e a composição de polímeros biodegradáveis e de compósitos biodegradáveis são relevantes para o processo de biodegradação dos mesmos [98].

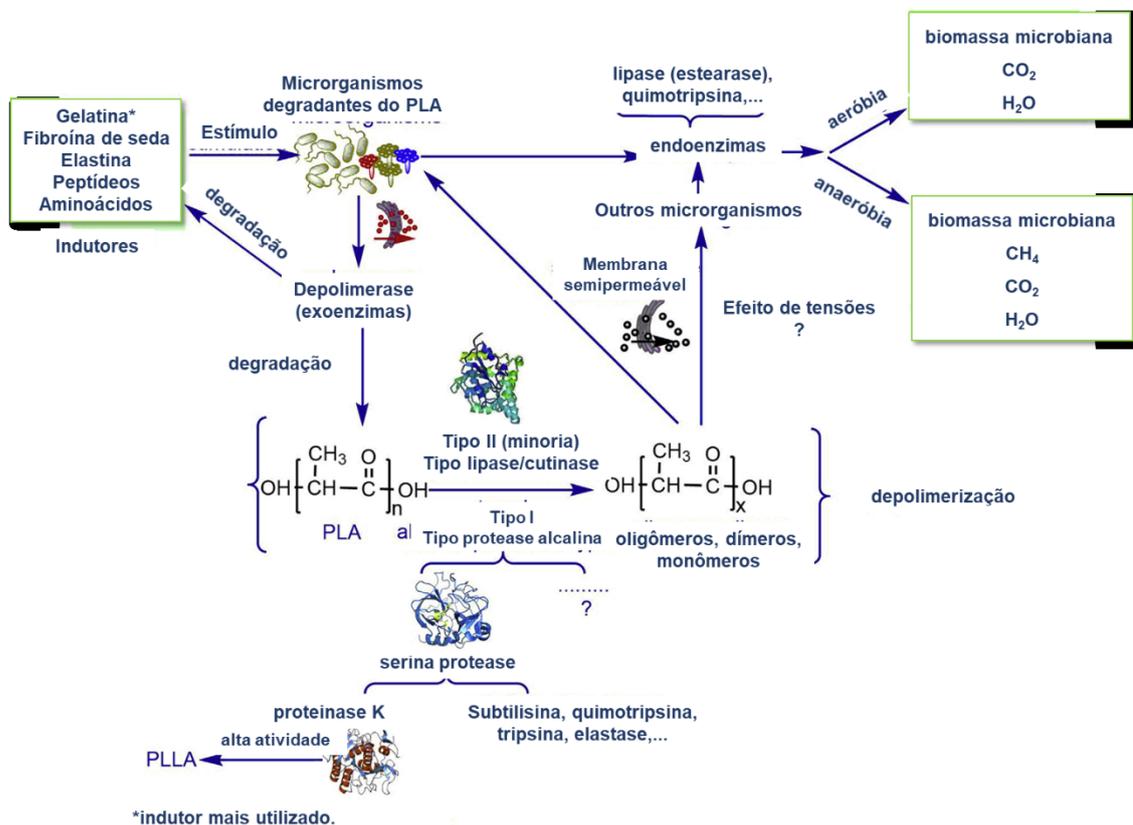
A degradação biótica pode ser caracterizada pela perda de massa, mudança na resistência à tração, mudança nas dimensões, mudança em propriedades físicas e químicas, produção de dióxido de carbono, atividade bacteriana em solo e mudança na distribuição do peso molecular. Um dos métodos mais utilizados é a degradação em solo, onde as amostras são enterradas na natureza ou em laboratório, e desenterradas após um determinado período (3, 6, 9 meses, por exemplo) para avaliação das propriedades [90].

Existem outras técnicas, como o método de cultura onde bactérias e fungos específicos são aplicados ao polímero em condições controladas em laboratório e é

avaliado o crescimento dos microrganismos nos filmes de polímero por microscopia assim como a perda de massa dos filmes após o período de incubação. O método de compostagem também é largamente utilizado e consiste em submeter o polímero às condições de compostagem, com temperatura e umidade controladas, e avaliar a emissão de dióxido de carbono do material durante sua degradação [90].

O PLA é um polímero biodegradável cujo processo de degradação ocorre pela cisão das ligações éster. Além de ser um polímero totalmente biodegradável, os subprodutos de sua degradação são amigáveis ao meio-ambiente, não gerando poluição. Na degradação microbiana do PLA, os microrganismos degradadores do PLA primeiramente excretam depolimerase extracelular do PLA. Para uma rápida produção de depolimerase extracelular, é preciso que haja uma estimulação com indutores como fibroína de seda, elastina, gelatina e alguns peptídeos e aminoácidos. Após a produção da depolimerase, esta ataca as ligações éster intramoleculares, resultando na produção de oligômeros, dímeros e monômeros. Em seguida, os compostos de baixa massa molar permeiam a membrana microbiana e são decompostos em dióxido de carbono, água ou metano pelas enzimas intercelulares. O esquema da degradação bioquímica do PLA pode ser observado na Figura 20 [55].

Figura 20: Diagrama esquemático do processo de degradação bioquímica do PLA



Fonte: Qi, Ren & Wang (2017) [55].

O processo de degradação biótica do PLA ocorre com taxas lentas e é influenciado por fatores como pH, temperatura, umidade e oxigênio [55]. Em seu *review* sobre degradação do PLA, Karamanlioglu, Preziosi & Robson [57] listaram uma série de bactérias, fungos e enzimas investigados em trabalhos anteriores como possíveis agentes de degradação do PLA. A maioria dos estudos focam na degradação por bactérias, sendo a bactéria *Amycolatopsis HT-32* a primeira bactéria capaz de degradar o PLA a ser identificada. Existem também fungos capazes de degradar o PLA e o *Tritirachium album* foi o primeiro a ser identificado. A degradação por enzimas se mostrou mais eficaz na presença de gelatina a qual induz a produção de protease. No *review* mencionado, foi observado que o PLA degrada facilmente em condições de compostagem, mas não quando enterrado em solo à temperatura ambiente, o que sugere que um gerenciamento adequado do resíduo deve ser feito para que não haja impacto ao meio-ambiente.

Rudnik & Briassoulis [99] avaliaram a degradação de filmes de diferentes espessuras e fibras de PLA em solo Mediterrâneo e em condições controladas de laboratório por um período de 11 meses. A biodegradação foi avaliada visualmente, com testes de tração, DSC e FTIR. Tanto em solo Mediterrâneo quanto em laboratório foi constatado que a degradação do PLA em baixas temperaturas é lenta. Os filmes já se mostravam quebradiços após 1 mês, mas a desintegração dos filmes levou muito tempo para ser observada (~7 meses).

Cadar e colab. [100] avaliaram a biodegradação de um PLA comercialmente disponível em comparação com um PLA e copolímeros de ácido láctico com etileno glicol e um diácido (ácido malônico ou ácido succínico) sintetizados pelos pesquisadores. Para avaliar a biodegradação eles utilizaram a norma ISO 14855-1:2005 onde é medida a quantidade de CO<sub>2</sub> emitida pela amostra quando degradada em condições de compostagem. Eles verificaram que copolímeros com baixos teores de ácido láctico degradam mais lentamente que os copolímeros com maiores teores de ácido láctico ou as amostras de PLA puro. As amostras de PLA puro e os copolímeros de maior teor de ácido láctico são classificados efetivamente como materiais biodegradáveis, pois apresentaram degradação superior a 90 % do valor do controle positivo em menos de 6 meses de análise. As amostras com teores baixos de ácido láctico apresentaram degradação na faixa dos 40% no período avaliado, não podendo ser classificadas como verdadeiros materiais biodegradáveis.

Lipsa e colab. [101] avaliaram a biodegradação de PLA e sistemas baseados em PLA quando expostos ao fungo *Trichoderma viride* em meio aquoso. Os sistemas baseados em PLA continham óleo de soja epoxidado (plastificante), vitamina E (fármaco antioxidante), colágeno hidrolisado (macromoléculas biológicas), Plurônico F-127 (compatibilizante) e nano partículas de prata para conceder propriedades antimicrobianas ao sistema para possível uso médico. Foi constatado através de medidas de perda de massa que a adição do plastificante aumenta a taxa de degradação do sistema. As técnicas de FTIR-ATR, GPC, MEV e TGA confirmaram a biodegradação do PLA e dos sistemas baseados em PLA, mostrando que o PLA puro foi o menos atacado pelo fungo, mas ainda assim foi degradado pelo *Trichoderma viride*. Esses resultados indicam o potencial do PLA e dos sistemas baseados em PLA para uso em embalagens, na agricultura e em aplicações médicas.

Com base nos estudos avaliados, a biodegradação do PLA é possível, mas algumas condições são necessárias para que sua taxa de degradação seja acelerada. Altas temperaturas, umidade elevada e pH adequado são alguns dos fatores que podem favorecer a biodegradação do PLA e devem ser observados no gerenciamento do resíduo de PLA.

### 3. OBJETIVOS

Objetivo Geral:

Avaliar o uso de goma de cajueiro (GC) como um agente de nucleação, de origem natural e biodegradável, para o Poli(ácido láctico) (PLA) utilizado principalmente em embalagens flexíveis. Para tanto, foram avaliados filmes de PLA contendo 1, 5 e 10% em massa de GC.

Objetivos Específicos:

- Avaliar comparativamente a cinética de cristalização do PLA aditivado ou não com GC em diferentes temperaturas;
- Avaliar modificações na morfologia dos cristalitos de PLA grau injeção e para filmes através de microscopia ótica com *Hot Stage*;
- Verificar a influência da GC nas propriedades óticas e permeabilidade de filmes de PLA/GC;
- Avaliar comparativamente a cinética de degradação térmica do PLA aditivado ou não com GC por termogravimetria;
- Acompanhar a biodegradação em câmara respirométrica do PLA aditivado com GC.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta a lista dos materiais e reagentes utilizados no estudo, e o processo prévio de purificação da Goma de Cajueiro (GC). São apresentadas as técnicas e metodologias utilizadas na avaliação do efeito da GC no poli(ácido láctico) (PLA) quanto ao comportamento térmico e mecânico, de permeação ao oxigênio, propriedades ópticas e de biodegradação.

### 4.1 Materiais e Reagentes

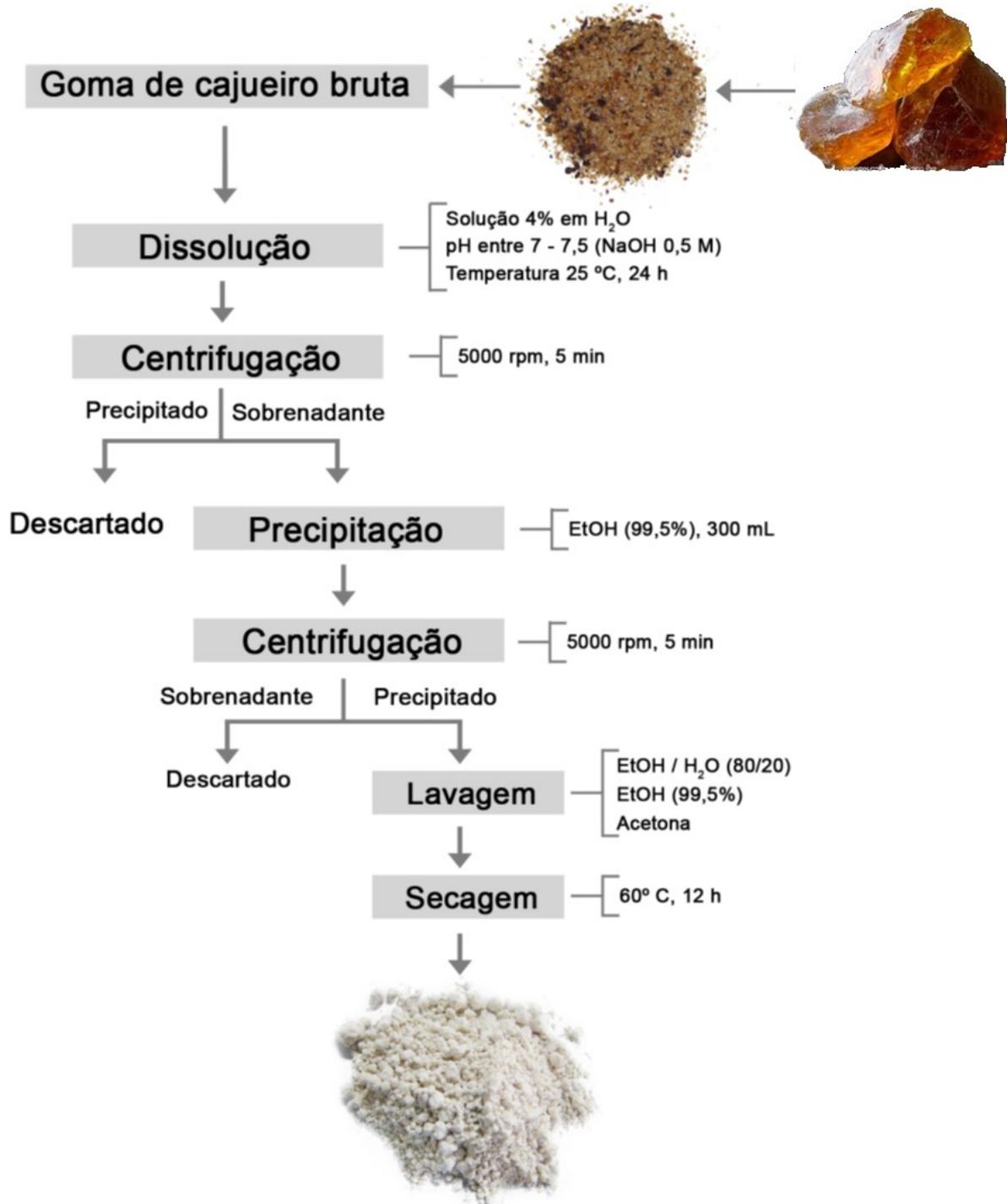
Foram utilizados dois *grades* de poli(ácido láctico), grau filme (Ingeo 4043D) (PLA<sub>F</sub>), isômero D ácido láctico 4,25%, densidade 1,24 g/cm<sup>3</sup>, índice de fluidez de 6 g/10 min (210 °C/2,16 kg) e massa molar de  $2,2 \times 10^5$  g/mol [102]; e grau injeção (Ingeo 3251D) (PLA<sub>I</sub>), isômero D ácido láctico 1,4%, densidade 1,24 g/cm<sup>3</sup>, índice de fluidez 80 g/10 min (210 °C/2,16 kg) e massa molar de  $5,5 \times 10^4$  g/mol [103], ambos adquiridos da NatureWorks LLC (USA). Goma de Cajueiro (GC) bruta, sólido amarelo-alaranjado, doada pela EMBRAPA, Pacajus/CE (extraída em agosto de 2011), massa molar de  $9,5 \times 10^4$  g/mol [104]. Foram utilizados os seguintes solventes, acetona P.A. (99,5%) adquirida da NEON Reagentes Analíticos, álcool etílico absoluto P.A. (99,5%) adquirido da Dinâmica Química Contemporânea Ltda. e clorofórmio P.A. (99,8%) adquirido da Anidrol Produtos para Laboratórios Ltda., usados conforme recebidos.

### 4.2 Purificação da Goma de Cajueiro

Antes da adição da GC no PLA, a goma de cajueiro (GC) bruta foi purificada segundo o método de Rinaudo-Milas, descrito por Costa, Rodrigues & de Paula [105]. Para a purificação, 4 g de GC bruta são dissolvidas em 100 mL de água destilada, na temperatura ambiente por 24 h. No início do processo de dissolução, é feito o ajuste do pH para 7 com uma solução aquosa de NaOH 0,5 M. Após a dissolução, as amostras são centrifugadas por 5 min a 5000 rpm, sendo descartado o sólido e o líquido precipitado em 300 mL etanol P.A. (99,5%). O líquido com o precipitado é centrifugado por 5 min a 5000 rpm e então o líquido é descartado e o sólido recuperado. O sólido obtido passa pelas seguintes etapas de lavagem: solução etanol/água destilada (80/20), etanol P.A. (99,5%) e acetona P.A. (99,5%). Após cada etapa de lavagem, uma nova etapa de centrifugação é realizada por 5 min a 5000 rpm, com descarte do líquido e recuperação do sólido. O sólido obtido após a última

lavagem é seco em estufa a 60 °C por 12 h. Foi utilizado o método de centrifugação ao invés do método de filtração descrito no método de Rinaudo-Milas, conforme metodologia interna desenvolvida no laboratório [106]. Na Figura 21 pode-se observar a representação esquemática do método de purificação.

Figura 21: Etapas do processo de isolamento da GC pelo método de Rinaudo-Milas



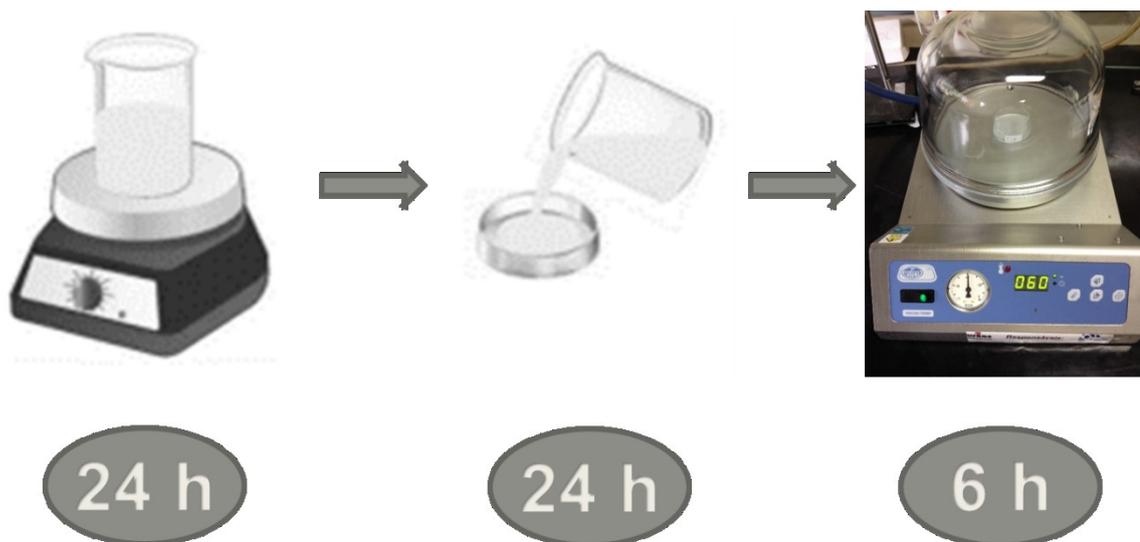
Fonte: adaptado de Klein, JM (2015) [106].

O método de Rinaudo-Milas foi utilizado para purificação da GC por apresentar menor chance de contaminação da amostra, maior homogeneidade e menor custo em comparação com outros métodos da literatura [107]. Após o processo de purificação, a GC se apresenta na forma de um pó branco o qual foi peneirado em uma peneira com mesh 20, sendo utilizado o passante para as misturas com PLA.

### 4.3 Preparação de filmes PLA/GC

Os filmes de PLA puro e contendo 1, 5 e 10% em massa de GC purificada foram preparados por vazamento (*casting*) em placa de Petry, utilizando como solvente clorofórmio. Usualmente, agentes de nucleação são adicionados em teores entre 1 e 5%, mas neste trabalho foi utilizado 10% para fim de comparação e extrapolação. As amostras de PLA e PLA contendo GC foram preparadas pela dissolução do PLA em clorofórmio a 60 °C sob agitação por 24 h e, nas amostras com GC, obteve-se uma suspensão, uma vez que a GC não é solúvel em clorofórmio. Em seguida, foram vertidas em placa de Petry e o solvente foi evaporado em capela por 24 h. Para garantir a total remoção do solvente, os filmes foram mantidos a 60 °C em um dessecador sob vácuo de -40 cm de Hg por 6 h. A preparação dos filmes pode ser visualizada através da ilustração figurativa mostrada na Figura 22

Figura 22: Etapas de preparação dos filmes por *casting*



A nomenclatura adotada para as amostras, na forma de filmes produzidos por *casting*, pode ser visualizada na Tabela 2, cuja designação leva em consideração o

tipo de PLA e teor de goma de cajueiro adicionada ao polímero, cujo teor variou de 1 a 10% em massa.

Tabela 2: Nomenclatura das amostras de PLA com e sem GC

Amostra	% PLA <sub>I</sub>	% PLA <sub>F</sub>	% GC
PLA <sub>I</sub>	100	-	-
PLA <sub>I</sub> GC1	99	-	1
PLA <sub>I</sub> GC5	95	-	5
PLA <sub>I</sub> GC10	90	-	10
PLA <sub>F</sub>	-	100	-
PLA <sub>F</sub> GC1	-	99	1
PLA <sub>F</sub> GC5	-	95	5
PLA <sub>F</sub> GC10	-	90	10

#### 4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) das amostras foi conduzida em um equipamento de TGA da TA Instruments, modelo Q50. Foram utilizadas taxas de 5, 10, 15, 20 e 30 °C/min, com fluxo de N<sub>2</sub> de 100 mL/min e aproximadamente 10 mg de amostra. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 800 °C para todas as taxas. Foi necessária a utilização de diferentes taxas para que fosse possível determinar a Energia de Ativação ( $E_a$ ) de degradação do PLA, conforme a Eq. 4.

#### 4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC das amostras de PLA puro e das misturas com GC foram realizadas em um equipamento de DSC Q20 da TA Instruments. Foram utilizados 5 mg de amostra e fluxo de N<sub>2</sub> de 50 mL/min. Foram utilizadas duas metodologias de análise, uma para determinar as transições térmicas e o grau de cristalinidade e outra para avaliação do processo de cristalização isotérmica.

##### 4.5.1 Determinação das Transições Térmicas e Cristalinidade

Para a determinação das transições térmicas e do grau de cristalinidade das amostras de PLA puro e das misturas com GC, foi utilizada uma taxa de 10 °C/min. Na primeira varredura, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 200

°C, onde uma isoterma foi mantida por 5 min. Então, foi realizado o resfriamento até 25 °C para a GC pura, -10 °C para o PLA<sub>F</sub> puro e suas misturas com GC e 0 °C para o PLA<sub>I</sub> puro e suas misturas com GC. A seguir, foi iniciada a segunda varredura, onde as amostras foram aquecidas novamente até 200 °C.

O primeiro aquecimento tem por objetivo destruir a história térmica do polímero e a segunda varredura é utilizada para determinar a temperatura de fusão ( $T_f$ ), a temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) – quando houver – e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ), considerando que a entalpia do PLA 100% cristalino ( $\Delta H_f^\circ$ ) é 93,7 J/g [71]. A temperatura de cristalização ( $T_c$ ) é extraída do resfriamento enquanto o grau de cristalinidade após o processamento é extraído do primeiro aquecimento. Para o cálculo do grau de cristalinidade é possível utilizar a Eq. 5 ou a Eq. 6. Ao utilizar a Eq. 5, considera-se como grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do polímero toda a entalpia da fusão ( $\Delta H_f$ ) do material, ponderando-a pela fração do polímero na mistura ( $w$ ). Já no caso da Eq. 6, a entalpia de cristalização a frio ( $\Delta H_{cc}$ ) é descontada para determinar o grau de cristalinidade ( $X_c'$ ) do polímero após o processo de resfriamento. O sinal de soma é utilizado na Eq. 6 pois as Entalpias de Fusão e Cristalização possuem sinais contrários e, portanto, serão subtraídas ao realizar o cálculo.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{(\Delta H_f^\circ \times w)} \times 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

$$X_c' = \frac{(\Delta H_f + \Delta H_{cc})}{(\Delta H_f^\circ \times w)} \times 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

#### 4.5.2 Cristalização Isotérmica

Para determinação dos parâmetros de cinética de cristalização isotérmica por DSC, as amostras foram aquecidas até 200 °C com taxa de 10 °C/min e mantidas nesta temperatura por 5 min para remoção da história térmica da amostra. Em seguida, as amostras foram resfriadas com a função *Jump* do *software*, que resfria as amostras da maneira mais rápida possível, até ser alcançada a temperatura de interesse para a cristalização isotérmica da amostra.

Foram selecionadas três temperaturas para avaliar o comportamento na cristalização isotérmica das amostras, as quais foram definidas com base nos termogramas obtidos na determinação das transições térmicas das amostras (4.5.1). Para definir as temperaturas de isoterma, deve-se observar as curvas de resfriamento

e selecionar uma temperatura próxima, mas superior, à temperatura inicial de cristalização das amostras. Procurou-se variar 4 ou 5 °C acima e abaixo da temperatura definida para início dos estudos, dependendo da amostra. A partir desses resultados, utilizou-se a equação de Avrami, ( $X(t) = 1 - e^{-kt^n}$ ), para determinar a cinética de cristalização das amostras [108].

Tendo os *grades* de PLA diferentes teores de D-ácido láctico, suas habilidades de cristalizar são diferentes e, portanto, são utilizadas temperaturas diferentes para avaliar seu processo de cristalização isotérmico. Para a análise do PLA<sub>F</sub> puro e suas misturas com GC foram utilizadas isotermas a 102, 106 e 110 °C, já para as amostras PLA<sub>I</sub> e suas misturas com GC, foram utilizadas as temperaturas de 130, 135 e 140 °C para as isotermas. Os resultados obtidos para cinética de cristalização isotérmica foram avaliados através da análise de variância (ANOVA) para comprovar a significância dos resultados obtidos, sendo os fatores avaliados a temperatura de isoterma e o percentual de GC.

#### 4.6 Microscopia Ótica com *Hot Stage* (MO-HOT)

O estudo de microscopia ótica com *Hot Stage* foi conduzido em um microscópio Zeiss, modelo Scope A1, com uma câmera QImaging, modelo Fast 1394 e um *Hot Stage* Linkam.

Foram utilizados filmes com aproximadamente 100 µm. As amostras foram aquecidas até a temperatura de 200 °C, com taxa de 10 °C/min e foram mantidas nessa temperatura por 5 min. Em seguida, foram resfriadas com taxa de 10 °C/min até a temperatura de isoterma para análise e foram mantidas na isoterma por 10 min. Para as amostras de PLA<sub>F</sub> sem e com GC a isoterma aplicada foi de 110 °C, já para as amostras do PLA<sub>I</sub> sem e com GC foi utilizada a temperatura de 130 °C.

Imagens foram adquiridas pelo *software* Linksys32 automaticamente durante a isoterma em intervalos de 15 s com uma lente de aumento de 10 vezes. A magnitude do aumento final é de 100 vezes, sendo 10x da lente e 10x da câmera.

#### 4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A homogeneidade dos filmes foi avaliada em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Phenon ProX, com 5 kV de voltagem e aumento de 800 e 2500 vezes. Para a análise de MEV, as amostras foram fraturadas após imersão em

nitrogênio líquido, metalizadas com ouro e a superfície de fratura dos filmes foi observada.

#### 4.8 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As análises de DMA foram realizadas em um DMA 2980 da TA Instruments. Para a análise de DMA, as amostras foram injetadas em uma mini injetora, conforme as condições descritas na Tabela 3, em um molde com dimensões 63,5x12,7x3,2 mm. As amostras foram aquecidas com taxa de 3 °C/min nas faixas de temperatura indicadas na Tabela 3, com *clamp Dual Cantilever*, frequência de 1 Hz e amplitude de 30 µm. Os corpos de prova injetados também foram analisados por DSC, tendo sido aquecidos da temperatura ambiente até 200 °C com taxa de 10 °C/min a fim de determinar sua cristalinidade para a discussão dos resultados de DMA.

Tabela 3: Condições de injeção das amostras e faixa de temperatura (DMA)

Condições		PLA <sub>F</sub> sem e com GC	PLA <sub>I</sub> sem e com GC
Injeção	T <sub>cilindro</sub> (°C)	200	200
	T <sub>molde</sub> (°C)	65	65
	P <sub>injeção</sub> (bar)	620	600
	P <sub>recalque</sub> (bar)	350	350
	t <sub>residência</sub> (min)	2	2
	t <sub>injeção</sub> (s)	10	10
	t <sub>recalque</sub> (s)	20	10
	t <sub>resfriamento</sub> (min)	1 min e 15 s	1 min
Análise DMA	Faixa de Temperatura (°C)	-35 até 100	-25 até 100

#### 4.9 Taxa de Permeabilidade a Oxigênio (TPO<sub>2</sub>)

Optou-se por realizar a análise de TPO<sub>2</sub> apenas nas amostras de PLA<sub>F</sub>, pois esta propriedade é especialmente importante em embalagens de filmes utilizadas para alimentos. A análise de TPO<sub>2</sub> foi realizada em equipamento OXTRAN, modelo 2/21, da Mocon. Foi determinada por método coulométrico, de acordo com a norma ASTM F-1927 (*Standart Test Method for Determination of Oxygen Gas Transmission Rate, Permeability, and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier*

*Materials Using a Coulometric Detector*), a 23 °C e 0% de Umidade Relativa (seco). O fluxo de gás permeante (oxigênio) e do gás de arraste (98% nitrogênio e 2% hidrogênio) utilizados foi de 10 mL/min.

As amostras foram condicionadas por pelo menos 48 h em um dessecador com sílica gel (ambiente seco). A área efetiva de permeação utilizada foi de 50 cm<sup>2</sup> e o resultado de TPO<sub>2</sub> expresso pelo último valor de permeação de oxigênio (em mL (CNTP)/m<sup>2</sup>dia), dado este como a condição de equilíbrio. O resultado obtido é corrigido para 1 atm de gradiente de pressão parcial de oxigênio. A conversão de valores de taxa de permeabilidade em coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (CPO<sub>2</sub>) é feita multiplicando-se a taxa pela espessura média de cada corpo de prova e dividindo-se pelo gradiente de pressão parcial do permeante entre as faces do filme, conforme a Eq. 7.

$$CPO_2 = \frac{mL (CNTP) \cdot \mu m}{m^2 \cdot dia \cdot atm} \quad (\text{Eq. 7})$$

#### 4.10 Propriedades óticas

A análise colorimétrica e de brilho foi realizada com um espectrofotômetro portátil Spectro-Guide da BYK, modelo Sphere Gloss. Foram realizadas 10 medidas de cada amostra em regiões aleatórias. Os filmes analisados foram selecionados de modo que sua espessura estivesse na faixa de 100 – 130 μm.

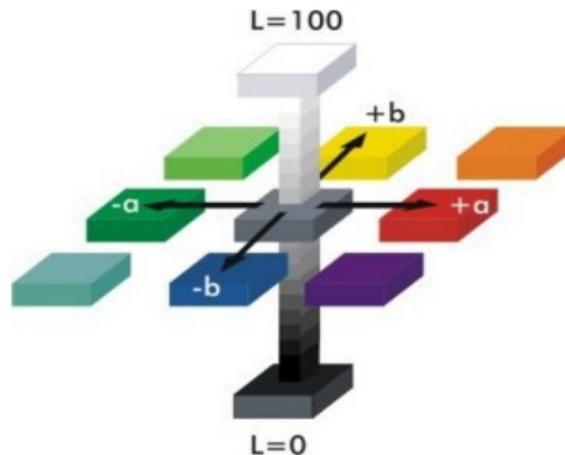
A análise fornece os valores de g, L, a e b. G representa o brilho enquanto L, a e b compõem as variáveis do espaço cromático CIELab (Figura 23), onde: L representa a luminosidade que varia de zero (preto) até 100 (branco); a indica a coloração de verde (-a) a vermelho (+a); e b indica a coloração de azul (-b) a amarelo (+b) [109, 110].

A diferença de cor entre duas amostras pode ser calculada em relação a um eixo específico (ΔL, Δa ou Δb) ou através da Eq. 8, onde ΔE é a diferença de cor entre dois pontos no espaço cromático CIELab considerando todas as cores do espectro. Valores de ΔE inferiores a 1 não são perceptíveis a olho nu e valores menores ou iguais a 10 representam cores similares [109, 111, 112].

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (\text{Eq. 8})$$

Os resultados de propriedades óticas também foram analisados quanto à sua significância através da análise de variância (ANOVA), sendo o percentual de GC adicionado ao PLA o fator avaliado.

Figura 23: Representação esquemática do espaço cromático CIELab



Fonte: Schamesky (2013) [109].

#### 4.11 Biodegradação em Câmara Respirométrica

A análise de biodegradação foi realizada através de método interno do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) [16], adaptado a partir das normas ASTM D5338 – 11 e ASTM D5988 - 12. Para a construção de cada célula respirométrica, foi utilizado um Erlenmeyer de 250 mL com um frasco Falcon de 50 mL acoplado no topo para vedação, solo adquirido na Agropecuária querência (pH 6,2 e 15% de umidade), perlita adquirida no site Grow Power (<https://www.growpower.com.br/>) e solução de NaOH 0,25 M. O frasco Falcon foi furado para que o CO<sub>2</sub> produzido na biodegradação das amostras pudesse reagir com a solução de hidróxido de sódio (NaOH) presente no frasco, conforme representado na Figura 24. Dentro do Erlenmeyer foram adicionadas as seguintes camadas: 3 g de perlita, 60 g de solo, 0,5 g de amostra (enterrada no solo), 3 g de perlita por cima do solo e 35 mL de água deionizada, enquanto no Frasco Falcon foram adicionados 20 mL de NaOH 0,25 M, conforme ilustrado na Figura 25 – a. A fim de garantir a vedação total da célula, foi utilizado um filme plástico preso com um atilho de borracha, conforme a Figura 25 - b. As células foram mantidas em estufa a 60 °C por 120 dias, sendo que durante o primeiro mês os frascos Falcon eram trocados a cada 3 ou 4 dias

e a partir do segundo mês a cada 7 dias para realização da titulação da solução em contato com o gás carbônico (CO<sub>2</sub>) emitido pelas amostras.

Figura 24: Reação do dióxido de carbono com o hidróxido de sódio

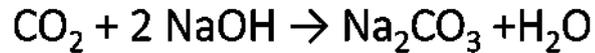
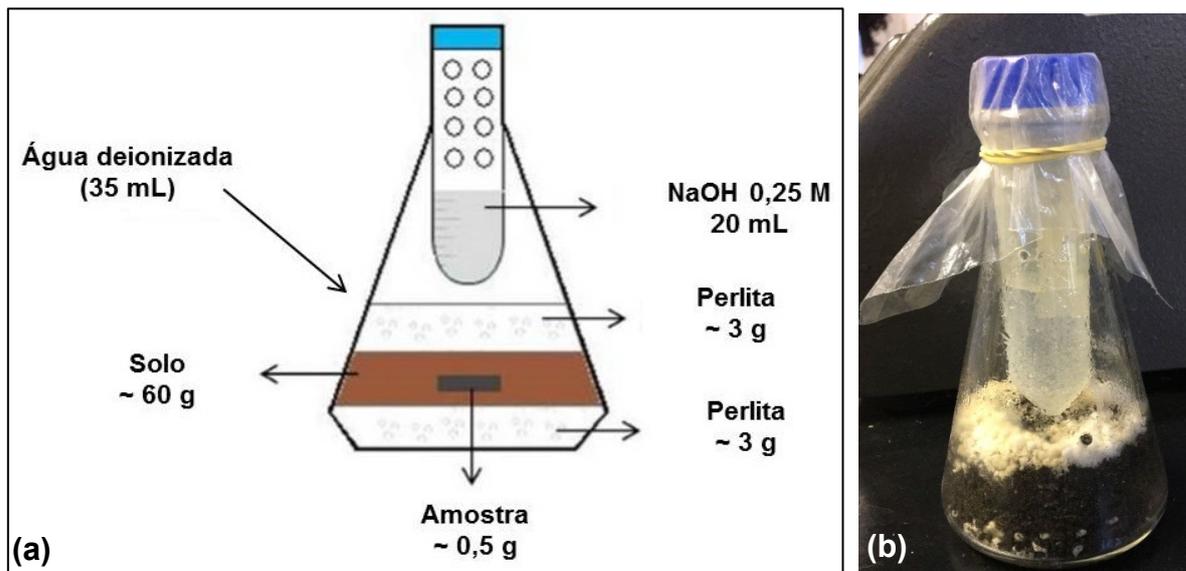
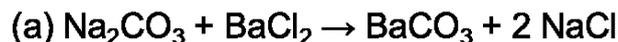


Figura 25: Representação esquemática (a) e foto (b) da célula respirométrica utilizada para biodegradação em solo simulado



Ácido clorídrico (HCl) 0,15 M foi utilizado para a titulação das amostras. O sal de carbonato de cálcio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) formado na reação do CO<sub>2</sub> com o NaOH é um sal instável, assim antes da titulação com ácido clorídrico (HCl) adiciona-se cloreto de bário (BaCl<sub>2</sub>) a fim de precipitar um sal mais estável e se ter uma análise mais confiável. A reações química que ocorre entre carbonato de cálcio e cloreto de bário, e entre hidróxido de sódio e ácido clorídrico durante a titulação estão apresentadas na Figura 26.

Figura 26: Reações química do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e BaCl<sub>2</sub> (a) e NaOH e HCl (b)



Para cálculo do CO<sub>2</sub> emitido, utiliza-se a Eq. 9, conforme a norma DIN EM ISO 17556/2005.

$$m = \left[ \frac{(2 \times CS \times VSO)}{CA} - \left( VA \times \frac{VST}{VSZ} \right) \right] \times CS \times 22 \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde,

m = massa de CO<sub>2</sub> liberada (g);

CS = concentração padronizada da solução inicial de NaOH (mol L<sup>-1</sup>);

CA = concentração padronizada da solução de HCl (mol L<sup>-1</sup>);

VSO = volume da solução de NaOH no início do experimento (L);

VST = volume da solução de NaOH no tempo t anterior a titulação (L);

VSZ = volume da alíquota da solução de NaOH utilizado na titulação (L);

VA = volume da solução de HCl utilizada na titulação;

22 = metade da massa molar do CO<sub>2</sub>.

Para a determinação da massa de CO<sub>2</sub> liberada por cada amostra, subtrai-se a massa de CO<sub>2</sub> emitida pelo branco, que contém apenas o solo sem nenhuma amostra enterrada. As amostras, assim como o branco e os controles positivo (celulose de papelão) e controle negativo (polietileno) foram analisadas em triplicata.

#### 4.12 Carbono Orgânico Total (COT)

A análise de carbono orgânico total (COT) é a concentração de carbono oxidado a CO<sub>2</sub>, quando submetido a altas temperaturas (aproximadamente 1000 °C). O analisador mede por infravermelho a quantidade de carbono total (CT) e de carbono inorgânico (CI). O COT, então, é determinado pela diferença entre CT e CI [113].

A análise foi realizada no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros. As amostras foram moídas e colocadas em cápsulas de estanho, as quais não contêm carbono. Foi utilizada massa entre 1,5 e 3,0 mg. As amostras foram digeridas em uma câmara de combustão a 900 °C. A detecção dos gases foi realizada por um sensor de termocondutividade e convertidos em porcentagem de carbono, em um analisador automático modelo Vario TOC cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Alemanha). Cada amostra foi analisada em duplicata.

Através dos resultados da análise de carbono orgânico total (COT) e da Eq. 10, pode-se determinar o teor de CO<sub>2</sub> teórico (ThCO<sub>2</sub>) de cada amostra, e com este parâmetro é determinado o percentual de degradação das amostras ao longo do teste respirométrico utilizando a Eq. 11 [100].

$$ThCO_2 = M_{TOT} \times C_{TOT} \times \frac{44}{12} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\% \text{ Biodegradação} = \frac{(CO_2)_T - (CO_2)_B}{ThCO_2} \times 100 \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde,

$ThCO_2$  = é a quantidade teórica de  $CO_2$  que pode ser produzida pelo material em teste (g);

$M_{TOT}$  = é a massa de material introduzida nas células respirométricas no início do ensaio de biodegradação (g);

$C_{TOT}$  = proporção de carbono orgânico total na massa inicial (g/g);

44 e 12 = massa molecular de  $CO_2$  e massa atômica do C, respectivamente;

% Biodegradação = proporção de material biodegradado (%);

$(CO_2)_T$  = é a quantidade cumulativa de  $CO_2$  emitido em cada câmara respirométrica (g);

$(CO_2)_B$  = é a quantidade cumulativa média de  $CO_2$  emitido nos recipientes dos brancos (apenas solo) (g).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

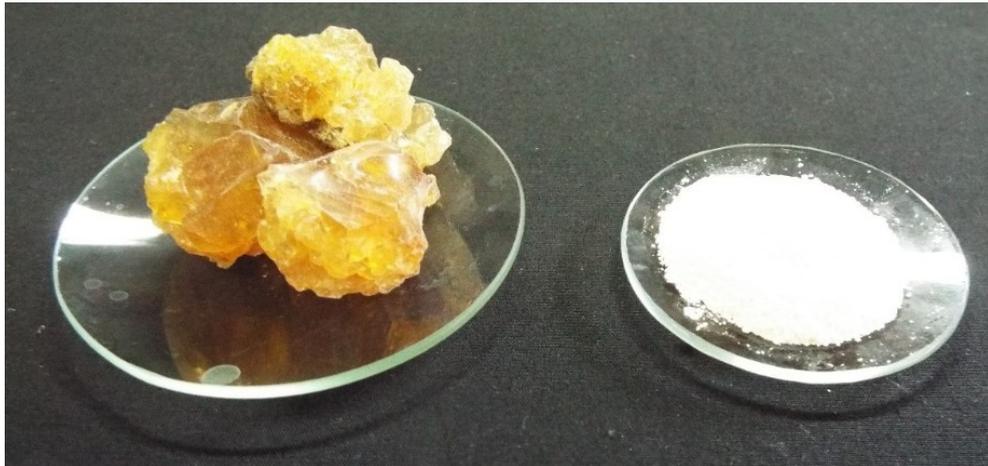
Este capítulo aborda a preparação dos filmes de PLA com Goma de Cajueiro (GC), escolhida como agente de nucleação por ser um polissacarídeo com estrutura macromolecular rígida uma vez que a unidade repetitiva é cíclica. A baixa mobilidade da cadeia e polaridade são fatores benéficos e tem potencial efetivo para indução de nucleação heterogênea. A influência da GC como nucleante foi avaliada em PLA para aplicação em filmes (PLA<sub>F</sub>), de baixa cristalinidade, comparativamente com um PLA para injeção (PLA<sub>I</sub>) de maior cristalinidade. Os filmes de PLA foram avaliados quanto ao comportamento térmico e viscoelástico, quanto à permeação a oxigênio e características ótica e de degradação em câmara respirométrica. Um agente de nucleação tende a deslocar a temperatura de cristalização do polímero para valores mais elevados, acelerar a cinética de cristalização e reduzir o tamanho dos cristalitos. Um aumento da fração cristalina ou redução da fase amorfa reduz a permeabilidade ao oxigênio. O efeito na degradação do polímero pode variar, causando uma maior ou menor estabilidade do material, dependendo das características do nucleante e das interações deste com a matriz polimérica.

### 5.1 Goma de Cajueiro como agente de nucleação para o PLA

Poliésteres, como o PLA, apresentam como característica uma cristalização lenta que é atribuído à dificuldade em formar núcleos estáveis para crescimento dos cristalitos durante o resfriamento a partir do estado fundido. A adição de um agente de nucleação que induza a nucleação e forme núcleos estáveis favorece a formação de cristalitos e, assim a cristalização do poliéster. A Goma de Cajueiro (GC) é formada majoritariamente por D-Galactose, com estrutura em anel alifática, e pode atuar como um agente de nucleação para outros polímeros. Ao adicionar um nucleante ao PLA, seu processo de cristalização deverá iniciar em temperaturas mais elevadas, podendo resultar em maior grau de cristalinidade e melhores propriedades mecânicas do polímero. Um agente de nucleação também proveniente de fontes naturais e biodegradável está de acordo com a própria natureza química do PLA e descarte no meio-ambiente, sendo uma solução ambientalmente vantajosa.

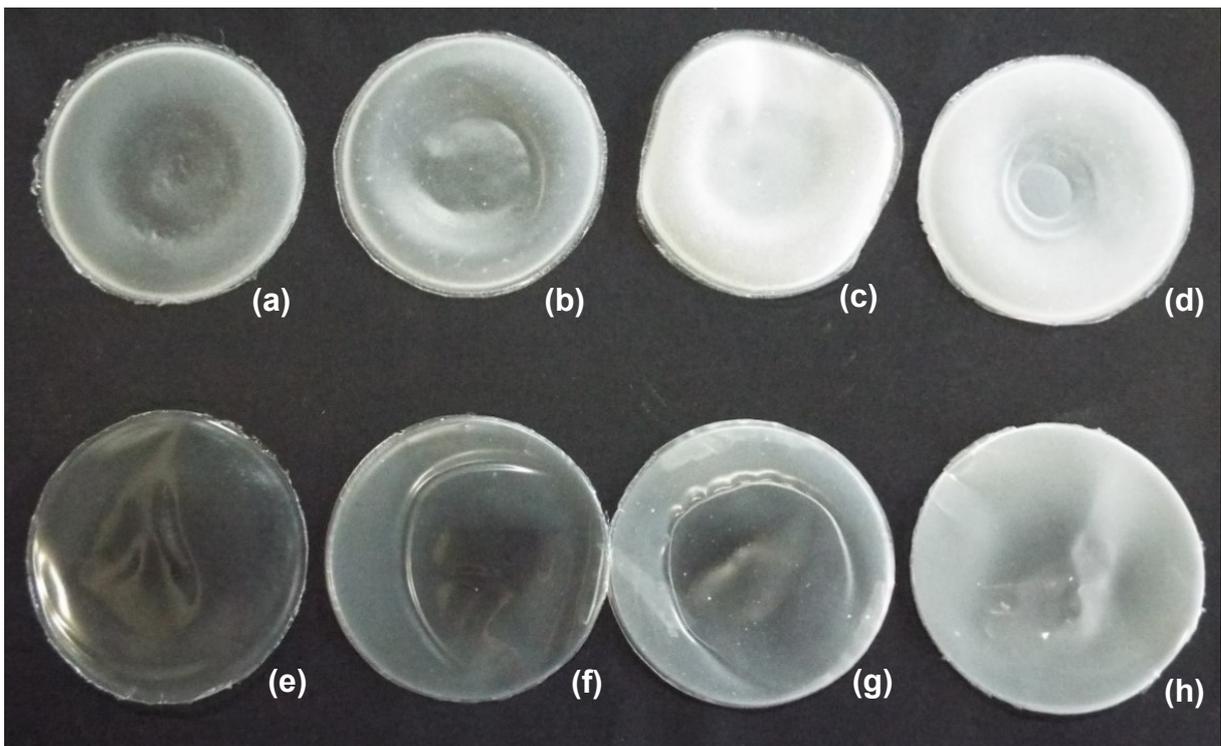
A Figura 27 mostra a imagem fotográfica da goma de cajueiro antes e após purificação com etanol, havendo mudança do seu aspecto visual, de bloco sólido amarelo transparente, devido ao tipo de contaminantes presentes no exsudado, para forma de pó branco finamente dividido.

Figura 27: Fotografia da Goma de Cajueiro (a) antes e (b) após purificação



Os filmes produzidos por *casting* com ambos PLA, de maior ( $PLA_I$ ) e menor ( $PLA_F$ ) cristalinidade, sem e com goma de cajueiro, apresentaram diferentes aspecto visual como pode ser visualizado nas imagens fotografias mostradas na Figura 28. Os filmes apresentaram aspecto homogêneo e boa tenacidade sendo facilmente manuseados. A adição da goma de cajueiro ao PLA tornou os filmes leitosos ou mais opacos conforme o teor de goma de cajueiro, pela presença desta e aumento da cristalinidade do polímero.

Figura 28: Fotografia dos filmes de PLA sem e com GC: (a)  $PLA_I$ ; (b)  $PLA_I GC1$ ; (c)  $PLA_I GC5$ ; (d)  $PLA_I GC10$ ; (e)  $PLA_F$ ; (f)  $PLA_F GC1$ ; (g)  $PLA_F GC5$ ; (h)  $PLA_F GC10$

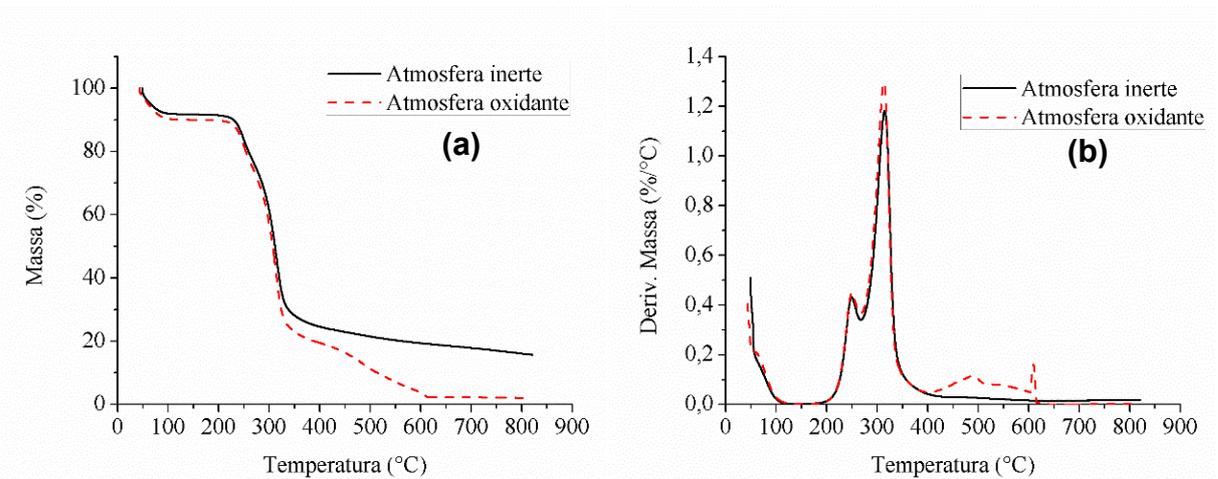


Os filmes produzidos com o PLA<sub>I</sub> de injeção são menos transparentes do que os filmes de PLA<sub>F</sub> próprio para produção de filmes, conforme esperado. A amostra PLA<sub>F</sub>GC10 é visualmente opaca, o que não é desejável para produção de filmes onde transparência seja requerida. Foram produzidos filmes com aproximadamente 100 µm de espessura.

## 5.2 Cinética de Degradação Térmica das Amostras por TGA

A cinética de degradação térmica das amostras foi avaliada utilizando-se a técnica de TGA combinada com a Eq. 4, a qual permite determinar a energia de ativação de degradação ( $E_a$ ) das amostras ao utilizar diferentes taxas de aquecimento na análise de TGA. Foi considerado o mecanismo de degradação de primeira ordem para os cálculos. O estudo do comportamento de degradação térmico dos materiais é especialmente importante para avaliar seu comportamento no processamento, uma vez que temperatura e cisalhamento são aplicados na maioria das técnicas de processamento e é essencial que o material seja termicamente estável nas condições utilizadas para que não sofra degradação e, desse modo, possa manter suas propriedades. A Figura 29 mostra as curvas de perda de massa (a) e a primeira derivada (b) em função da temperatura por TGA da goma de cajueiro (GC) após purificação.

Figura 29: Termogramas de TGA da GC em atmosfera inerte e troca para ar sintético a 600 °C:(a) Perda de Massa; e (b) Derivada

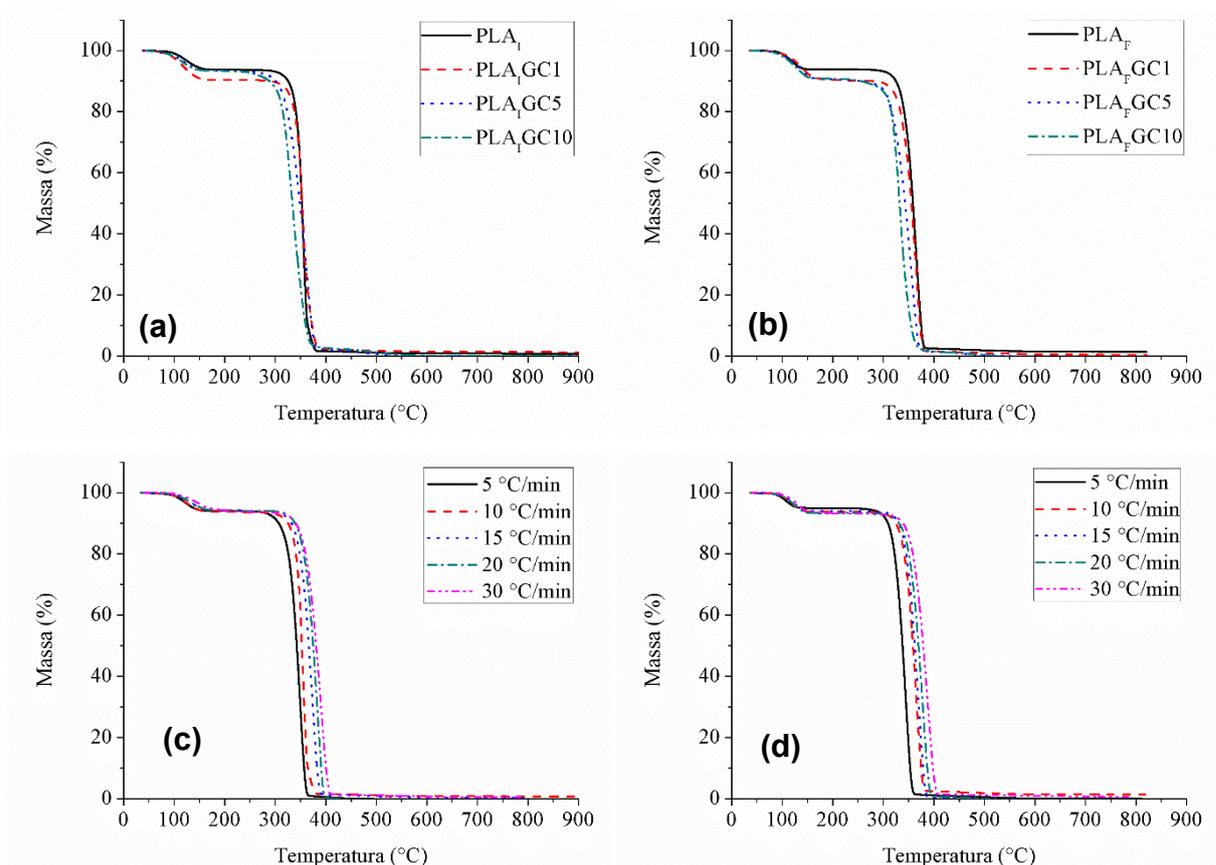


A análise da amostra foi feita em atmosfera inerte e com troca da atmosfera inerte para ar sintético na temperatura de 600 °C. A análise de TGA da GC foi

realizada em atmosfera inerte e com mudança para atmosfera oxidante a fim de comprovar que o elevado resíduo observado na análise em atmosfera inerte ocorre devido à carbonização dos ciclos alifáticos da estrutura da GC. Uma vez que a troca de atmosfera para ar sintético (atmosfera oxidante) proporcionou um resíduo significativamente menor, pode-se confirmar que houve carbonização dos ciclos alifáticos da GC quando esta foi analisada em atmosfera inerte. A GC apresenta três eventos de perda de massa (Fig. 29 – a): o primeiro evento é atribuído à evaporação da água ligada; o segundo evento corresponde à condensação das moléculas; e o terceiro à sua degradação.

A Figura 30 mostra as curvas de perda de massa (TG) do PLA<sub>I</sub> (a) e do PLA<sub>F</sub> (b) sem e com GC obtidas sob taxa de aquecimento de 10 °C/min, e as curvas TG do PLA<sub>I</sub> (c) e do PLA<sub>F</sub> (d) puros obtidas sob taxas de 5 a 30 °C/min. Ao comparar as curvas de perda de massa de ambos PLA, obtidas em atmosfera inerte, observa-se menor resíduo para o PLA aditivado com GC, indicando a existência de interações entre o PLA e a GC por ligações de hidrogênio, o que evita a condensação dos anéis da GC durante o processo de degradação térmica das amostras.

Figura 30: Curvas de TG do PLA<sub>I</sub> (a), PLA<sub>F</sub> (b) sem e com GC sob taxa de 10 °C/min, e PLA<sub>I</sub> (c) e PLA<sub>F</sub> (d) sob taxas de 5, 10, 15, 20 e 30 °C/min



A degradação de ambos PLA apresenta dois eventos de perda de massa. O primeiro evento de perda de massa pode ser atribuído ao clorofórmio residual presente nas amostras e o segundo à degradação do polímero. Apesar do processo de evaporação de solvente e secagem em dessecador a vácuo com temperatura, a eliminação total do clorofórmio das amostras é muito difícil de ser alcançada. Na Fig. 30 c e d percebe-se que, ao utilizar taxas de aquecimento maiores, a temperatura inicial de degradação é levemente deslocada para valores superiores. Isso ocorre, pois, o processo de degradação térmico depende não só da temperatura, mas também do tempo que a amostra é exposta a temperatura. Ao utilizar taxas mais elevadas, o material passa menos tempo em cada temperatura e o material acaba por deslocar sua degradação para valores mais altos, uma vez que existe diferença na transferência de calor e taxa cinética de degradação, indicando que a taxa de gaseificação dos produtos de reação é desacelerada com o aumento da taxa de aquecimento [94, 114].

Os valores relativos das temperaturas inicial de ( $T_{onset}$ ) e do pico de degradação ( $T_{pico}$ ), percentual de perda de massa e resíduo extraídos das curvas de TGA das amostras do PLA<sub>I</sub> e do PLA<sub>F</sub> sem e com GC nas taxas de aquecimento avaliadas podem ser observados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente. Percebe-se, no geral, uma pequena redução na temperatura de degradação do PLA quando GC é adicionada em uma mesma taxa de aquecimento. A maior redução é observada para o teor de 10% de GC em ambos PLA. Apesar da redução na temperatura inicial de degradação, as amostras seguem estáveis na temperatura de processamento do PLA, que é em torno de 200 °C. A redução na temperatura de degradação observada pode ser atribuída à menor estabilidade térmica da GC (Fig. 29) que inicia sua degradação a aproximadamente 170 °C.

Em estudo de Ye e colab., a adição de  $\beta$ -zeolita ao PLA também foi observado um deslocamento na temperatura inicial de degradação, entretanto foi observado que houve um aumento na energia de ativação de degradação do polímero [94].

Em algumas amostras foi observado um teor de resíduo negativo (Tab. 4 e 5). As amostras de PLA apresentam estática, o que pode dificultar a determinação do peso da amostra no início da análise de TGA e, conseqüentemente, acarretar um erro na análise resultando em massa residual negativa.

Tabela 4: Valores da temperatura inicial de degradação ( $T_{onset}$ ) e máxima do pico de degradação ( $T_{pico}$ ), perda de massa e massa residual do PLA<sub>i</sub> sem e com GC em diferentes taxas de aquecimento

Amostra	Taxa de aquecimento (°C/min)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
PLA <sub>i</sub>	5	74	121	5,55	-0,54*
		249	349	93,16	
	10	74	124	5,99	0,74
		289	355	91,82	
	15	76	132	5,51	0,23
		288	373	92,75	
20	82	130	5,50	-1,09*	
	296	384	93,84		
30	76	157	5,192	0,44	
		297	390	92,05	
PLA <sub>i</sub> GC1	5	75	115	4,76	3,51
		252	349	89,57	
	10	58	116	9,33	1,25
		276	354	87,97	
	15	74	126	5,51	-0,90*
		272	372	93,54	
20	67	120	7,44	3,15	
	291	374	87,94		
30	77	130	5,78	-0,58*	
		288	389	92,84	
PLA <sub>i</sub> GC5	5	75	109	3,92	0,86
		250	348	92,26	
	10	66	119	6,09	-0,06*
		245	365	91,21	
	15	72	118	4,33	-0,27*
		267	371	93,32	
20	70	122	4,94	0,26	
	255	371	92,79		
30	65	124	5,52	0,43	
		259	388	92,02	
PLA <sub>i</sub> GC10	5	71	111	4,86	0,15
		210	338	91,51	
	10	57	115	6,32	-0,07*
		236	333	90,32	
	15	52	115	5,16	2,57
		223	366	89,34	
20	50	133	7,10	0,06	
	231	369	90,02		
30	62	137	7,23	1,16	
		235	384	89,37	

\*o resíduo negativo observado pode ser atribuído à elevada estática das amostras, que pode interferir na determinação exata da massa inicial de análise.

Tabela 5: Valores de temperatura inicial de degradação ( $T_{onset}$ ) e máxima do pico de degradação ( $T_{pico}$ ), perda de massa e massa residual do PLA<sub>F</sub> sem e com GC em diferentes taxas de aquecimento

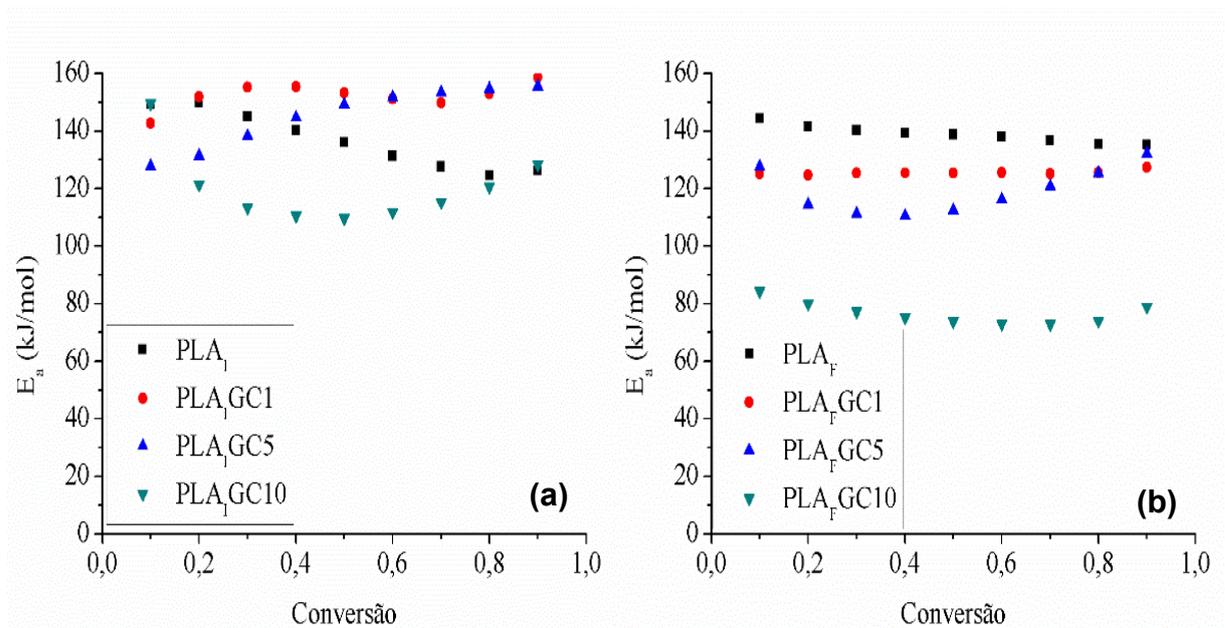
Amostra	Taxa de aquecimento (°C/min)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
PLA <sub>F</sub>	5	66	108	4,73	0,06
		260	345	93,44	
	10	72	118	5,93	1,38
		287	365	91,05	
	15	75	121	5,67	-0,79*
		292	370	93,43	
20	77	125	6,37	-0,33*	
	283	378	92,60		
30	76	135	6,26	0,59	
	300	387	91,43		
PLA <sub>F</sub> GC1	5	68	128	7,87	2,79
		253	343	87,66	
	10	65	142	9,37	0,39
		274	364	88,51	
	15	75	143	8,34	1,02
		289	373	88,86	
20	77	145	8,84	1,90	
	291	382	87,53		
30	75	143	8,65	-1,38*	
	299	388	90,79		
PLA <sub>F</sub> GC5	5	54	128	8,31	0,24
		237	323	89,00	
	10	60	140	9,15	-0,37*
		262	355	88,35	
	15	57	139	10,92	-0,73*
		248	353	87,61	
20	58	139	9,41	0,01	
	261	372	87,91		
30	70	138	8,93	0,36	
	276	385	87,72		
PLA <sub>F</sub> GC10	5	56	138	9,20	1,26
		224	305	86,68	
	10	66	134	8,97	-1,18*
		233	333	89,01	
	15	60	141	10,42	-0,27*
		228	336	87,02	
20	57	143	9,30	1,84	
	265	367	84,99		
30	64	134	10,19	0,21	
	256	384	86,06		

\*o resíduo negativo observado pode ser atribuído à elevada estática das amostras, que pode interferir na determinação exata da massa inicial de análise.

A Figura 31 mostra os resultados de energia de ativação ( $E_a$ ) de degradação térmica das amostras para percentuais de perda de massa entre 10 e 90%. O PLA<sub>I</sub> (Fig. 31 – a) teve sua energia de ativação de degradação menos afetada

pela adição de GC do que o PLA<sub>F</sub> (Fig. 31 – b), tendo este último reduzido significativamente sua E<sub>a</sub> de degradação quando 10% de GC foi adicionada, amostra PLA<sub>F</sub>GC10. Uma forte interação do agente de nucleação com o PLA pode aumentar a estabilidade térmica deste, conforme observado em estudos anteriores para a β-zeolita [94] e a hidroxihapatita [115], mas isto não foi observado para a GC. Apesar da redução na E<sub>a</sub> do PLA após a adição da GC, teores até 5% em massa do agente de nucleação não prejudicam significativamente sua estabilidade térmica. O ANEXO I apresenta as curvas de perda de massa e derivada de todas as amostras em todas as taxas avaliadas.

Figura 31: Energia de ativação de degradação em diferentes percentuais de perda de massa para o PLA<sub>I</sub> e suas misturas com GC (a) e para o PLA<sub>F</sub> e suas misturas com GC (b)

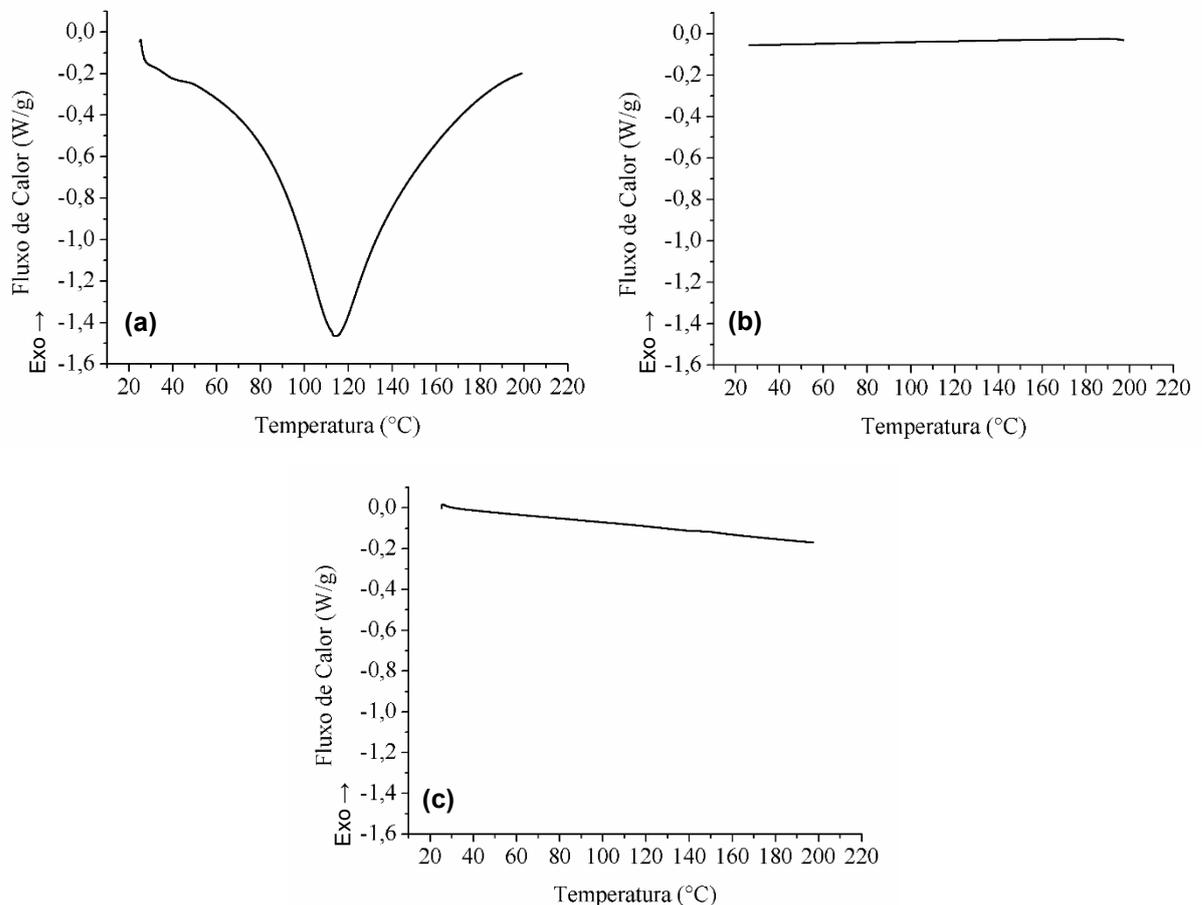


### 5.3 Influência da Goma de Cajueiro na Cristalinidade e Fusão do PLA

A adição de um nucleante tende a deslocar a temperatura de cristalização para temperaturas superiores e reduzir o tamanho dos cristalitos formados. Na fusão o seu efeito é de estreitamento do pico de fusão devido a modificação no tamanho dos cristalitos, mantendo-se o valor da temperatura de fusão. É importante avaliar o comportamento do nucleante também, principalmente quando se trata de um nucleante polimérico, para verificar se este apresenta transições que podem afetar o comportamento do polímero que está sendo modificado. O grau de cristalinidade do polímero ao qual o agente de nucleação é adicionado dependerá das condições

(temperatura e tempo) do processo de cristalização. A Figura 32 mostra as curvas de DSC endotérmicas e exotérmica da goma de cajueiro purificada.

Figura 32: Curvas de DSC, endotérmicas 1ª e 2ª (a,c) corrida e exotérmica (b) da GC



No primeiro aquecimento (Fig. 32 - a) observa-se um evento endotérmico com temperatura máxima a 113 °C, no intervalo de 28 °C a 200 °C, atribuído à evaporação de água livre e ligada à GC, pois esta é hidrofílica. A curva exotérmica (Fig. 32 - b) e a endotérmica da 2ª corrida (Fig. 32 - c) não apresentam nenhum evento, o que demonstra que a GC é amorfa, e confirma que o evento no primeiro aquecimento está relacionado à evaporação da água. Não foi possível observar a transição vítrea ( $T_g$ ) a 95 °C relatada por Ramesan&Surya [116] nas condições de análise utilizadas.

As Figuras 33 a 35 mostram, respectivamente, as curvas endotérmicas de DSC dos filmes de PLA obtidos sob as condições de preparação dos mesmos (1ª corrida) e das amostras resfriadas sob as condições de análise (2ª corrida), e as curvas exotérmicas obtidas a partir do estado fundido de ambos  $PLA_F$  e  $PLA_I$  sem e com 1%, 5% e 10% em massa de GC.

Figura 33: Curvas endotérmicas de DSC (1ª corrida) das amostras de PLA<sub>F</sub> (a) e PLA<sub>I</sub> (b) sem e com GC

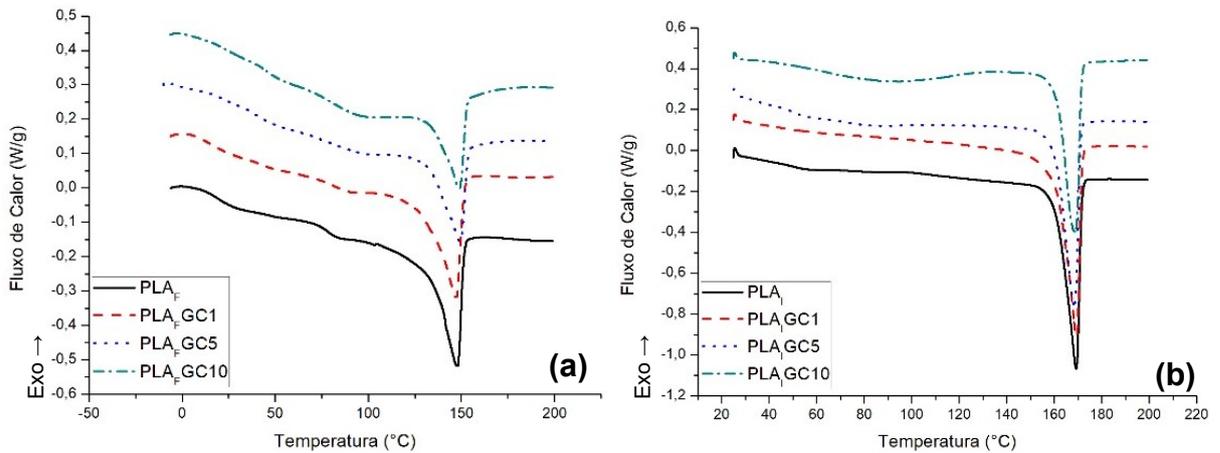


Figura 34: Curvas endotérmicas de DSC (2ª corrida) das amostras de PLA<sub>F</sub> (a) e PLA<sub>I</sub> (b) sem e com GC

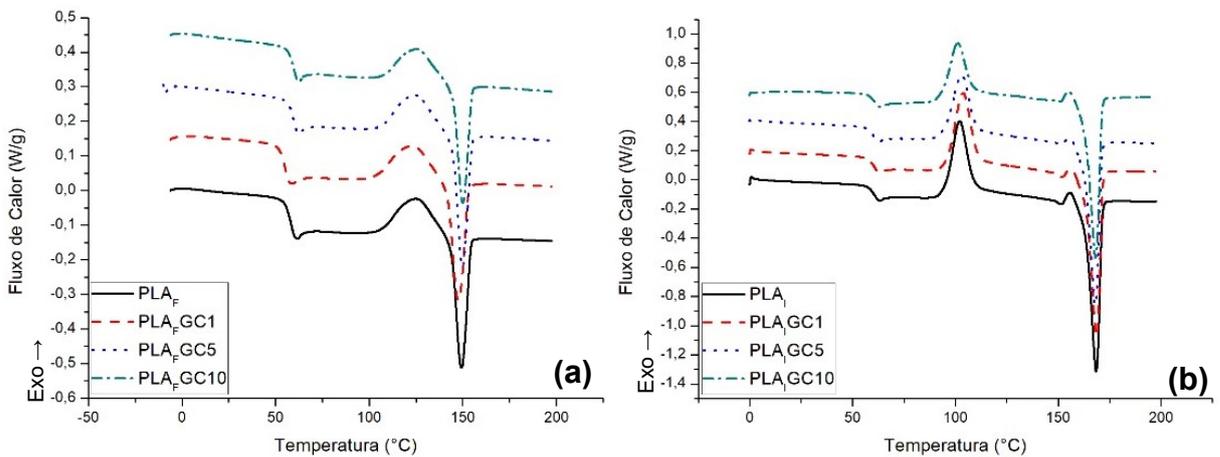
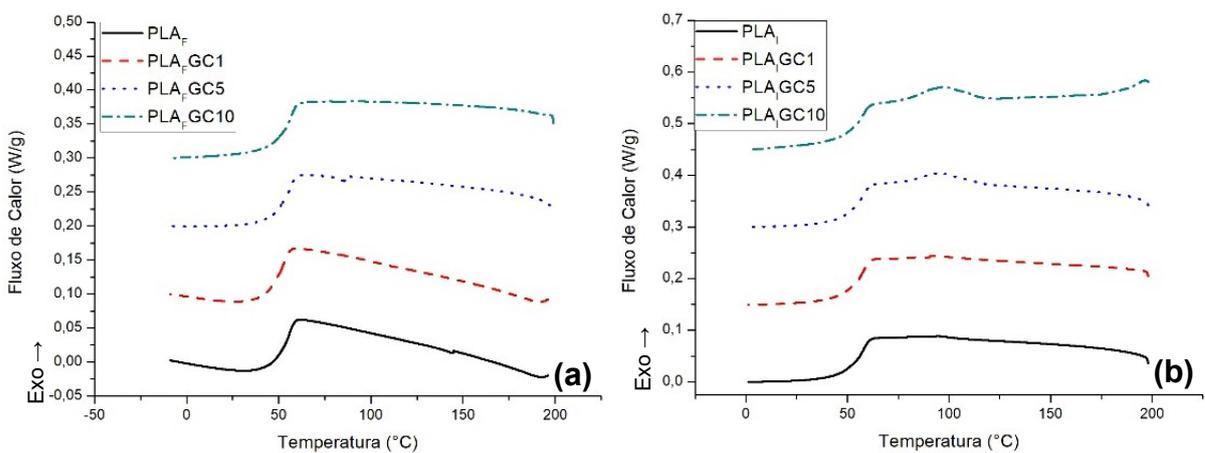


Figura 35: Curvas exotérmicas de DSC das amostras de PLA<sub>F</sub> (a) e PLA<sub>I</sub> (b) sem e com GC



Verifica-se que as amostras PLA<sub>F</sub> e PLA<sub>I</sub> apresentam comportamentos diferentes, conforme já esperado, uma vez que são tipos de PLA diferentes, um para produção de filmes e outro para produtos de injeção, com diferentes graus de

cristalinidade e propriedades mecânicas. Tais diferenças entre as amostras não serão avaliadas, mas sim as diferenças entre suas curvas da 1ª e 2ª corridas e exotérmica. As curvas endotérmicas da 1ª corrida (Fig. 33) e 2ª corrida (Fig. 34) não são coincidentes em ambos PLA. Os filmes tal qual preparados não apresentam picos de cristalização a frio, uma vez que neste o polímero já cristalizou durante a evaporação do solvente. Nas curvas endotérmicas da 2ª corrida as amostras não cristalizaram totalmente, ocorrendo cristalização a frio. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que quando há cristalização a partir de uma solução há maior mobilidade das cadeias poliméricas em temperaturas mais baixas, quando a formação de núcleos é favorecida, o que permite que ocorra uma maior cristalização. No segundo aquecimento, o processo de fusão seguido do resfriamento a uma taxa constante de 10 °C/min não permitiu a cristalização total do polímero, tendo agora a amostra uma história térmica diferente. A taxa de resfriamento não permitiu a formação de núcleos estáveis em temperaturas superiores e, assim, o crescimento dos cristalitos, ocorrendo neste caso cristalização a frio durante o aquecimento quando a taxa de nucleação é favorecida. Tal comportamento é semelhante ao do poli(tereftalato de etileno) (PET), que apresenta cristalização a frio quando taxas de resfriamento altas são utilizadas no resfriamento do material [117]. A não cristalização do PET, por ter taxa de cristalização lenta quando resfriado, é explorado comercialmente na fabricação de garrafas, as quais são transparentes apesar do PET ser um polímero semicristalino. No segundo aquecimento (2ª corrida), é possível identificar a  $T_g$  das amostras não observada de forma clara no primeiro aquecimento.

Nas curvas endotérmicas da 2ª corrida (Fig. 34 - b) pode-se observar a existência de um pequeno ombro próximo ao início do pico de fusão para o PLA<sub>i</sub> sem e com GC. Tal ombro, também foi observado e comentado por Tábi, Hajba & Kovács [118] como associado à transição de fase cristalina  $\alpha'$  para a fase cristalina  $\alpha$  do PLA no estado sólido. A fase cristalina  $\alpha$  se forma em temperaturas acima de 120 °C enquanto a fase  $\alpha'$  se forma em temperaturas inferiores a 100 °C [119]. No segundo aquecimento da amostra PLA<sub>F</sub> (Fig. 34 - a) se verifica que a cristalização a frio e a fusão do polímero ocorrem muito próximas, podendo haver concomitantemente cristalização-fusão na faixa de temperatura entre 130 e 140 °C.

Com relação as curvas exotérmicas ou de resfriamento (Fig. 35), verifica-se uma variação abrupta na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em torno de 60 °C para todas as amostras avaliadas. Para as amostras PLA<sub>F</sub> não se observou evento

exotérmico em nenhuma curva das amostras. No entanto, para a amostra PLA<sub>i</sub>, de maior cristalinidade, foi possível se observar variações na linha de base relativas a pequenos eventos exotérmicos quanto maior o percentual de GC na amostra (PLA<sub>i</sub>GC10 e PLA<sub>i</sub>GC5), ou seja, para teores de 5 e 10% em massa de GC. Tais eventos mostram que há efeito da goma de cajueiro como agente de nucleação no intervalo de temperatura de 120 a 70 °C. Pode-se inferir que a não observância destes eventos nas demais curvas não significa que a GC não tenha atuado como agente de nucleação. Maior teor de agente de nucleação implica em maior número de núcleos estáveis para o crescimento dos cristalitos, o que faz com que seja possível observar eventos de cristalização quando maiores teores de nucleante são adicionados ao PLA<sub>i</sub>. Sendo a tendência à cristalização do PLAF muito menor que a do PLA<sub>i</sub>, principalmente devido ao maior teor de D-ácido láctico no PLAF, é coerente que não se observe eventos exotérmicos no seu resfriamento mesmo após a adição do nucleante.

A Tabela 6 apresenta comparativamente os valores da temperatura ( $T_{f1}$ ) e entalpia de fusão e o grau de cristalinidade ( $X_{c1}$ ) do PLA, cristalizado sob as condições de preparação dos filmes, os valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), e a temperatura ( $T_{cc}$ ) e entalpia ( $\Delta H_{cc}$ ) de cristalização a frio, a temperatura e entalpia de fusão, e o grau de cristalinidade ( $X_{c2}$ ) do PLA cristalizado sob as condições da análise no DSC. O grau de cristalinidade ( $X_{c'}$ ) foi calculado para avaliar o grau de cristalinidade induzido pela GC durante o resfriamento com taxa constante, para isso, subtrai-se a entalpia de cristalização a frio da entalpia de fusão da 2ª corrida de aquecimento.

Não houve mudança significativa nos valores da temperatura do pico de fusão ( $T_f$ ) nas amostras de PLA com goma de cajueiro, bem como nos valores de  $T_g$  e  $T_c$ . As diferenças significativas foram nos valores de entalpias, o que reflete variação no grau de cristalinidade, ou seja, na cristalização ou não das amostras. Para o PLA<sub>i</sub> sem e com GC há uma pequena variação no  $X_c$  determinado no primeiro aquecimento com a adição de GC independente do teor de GC na amostra, mas esta variação está dentro do erro da análise. No segundo aquecimento, a entalpia  $\Delta H_{cc}$  reduziu com o aumento no teor de GC no PLA<sub>i</sub>, uma vez que a GC propiciou cristalização do polímero no resfriamento da amostra. Assim, houve um conseqüente aumento de  $X_{c'}$  para maiores teores de GC, enquanto  $X_{c2}$  se manteve aproximadamente constante, exceto na amostra com 10% de GC em que houve um aumento.

Tabela 6: Valores de temperatura e entalpia de fusão, e grau de cristalinidade (1 e 2ª corridas),  $T_g$ , temperatura e entalpia de cristalização, e grau de cristalinidade induzido ( $X_c'$ ) pela GC no PLA<sub>F</sub> e PLA<sub>I</sub>

Amostra	1° Aquecimento			2° Aquecimento						
	$T_{f1}$ (°C)	$\Delta H_{f1}$ (J/g)	$X_{c1}$ (%)	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$T_{f2}$ (°C)	$\Delta H_{f2}$ (J/g)	$X_{c2}$ (%)	$X_c'$ (%)
PLA <sub>F</sub>	148	33,9	36,2	58	125	12,5	149	14,6	15,6	2,2
PLA <sub>F</sub> GC1	147	33,0	35,6	55	123	11,9	148	14,6	15,7	2,9
PLA <sub>F</sub> GC5	150	24,6	27,7	60	125	11,6	150	14,8	16,7	3,6
PLA <sub>F</sub> GC10	149	19,0	22,6	60	125	10,1	150	13,0	15,4	3,4
PLA <sub>I</sub>	169	37,7	40,3	61	102	26,2	168	40,6	43,4	15,4
PLA <sub>I</sub> GC1	169	39,5	42,5	61	104	26,9	169	39,1	42,2	13,2
PLA <sub>I</sub> GC5	168	37,4	42,0	60	103	23,3	168	38,8	43,6	17,4
PLA <sub>I</sub> GC10	169	35,8	42,5	61	101	19,6	168	39,0	46,2	23,0

Um maior  $X_c'$  indica que o PLA cristaliza durante o resfriamento com taxa constante pelo efeito da GC. O PLA<sub>F</sub> e PLA<sub>I</sub> sem e com GC apresentam comportamento térmico diferente no primeiro aquecimento uma vez que a cristalização ocorreu a partir de uma solução. No entanto, no segundo aquecimento apresentam comportamento análogo já que ambos cristalizaram a partir do estado fundido sob igual taxa de resfriamento. No primeiro caso, a presença do solvente pode inibir a ação do agente de nucleação, sendo a viscosidade das soluções de PLA<sub>F</sub> maior que a das soluções de PLA<sub>I</sub>, fato este pode ter corroborado na organização das cadeias em direção a um estado cristalino mais ordenado. Diferentemente no resfriamento a partir do estado fundido, no qual a mobilidade das macromoléculas é menor ou de curto alcance em função dos entrelaçamentos, poderá já haver domínios mais ou menos organizados em função dos domínios da fração amorfa e cristalina. Neste caso, pode-se constatar uma facilidade do polímero em cristalizar com a GC como agente de nucleação durante o resfriamento do PLA a partir do estado fundido independentemente do tipo de PLA. No caso do PLA<sub>F</sub>, existe uma diferença significativa entre os valores de  $X_c$  obtidos no primeiro e no segundo aquecimentos. Esse fato deve-se principalmente ao formato das curvas ser muito distinto, sendo que no primeiro aquecimento não se observou uma linha de base bem definida e no segundo aquecimento a cristalização a frio e a fusão se sobrepuseram. Ainda assim, ao comparar as amostras no segundo aquecimento, pode-se verificar um pequeno

efeito nucleante da GC no processo de resfriamento a partir do estado fundido, que é normalmente a situação a que os materiais estarão sujeitos no processamento em escala industrial.

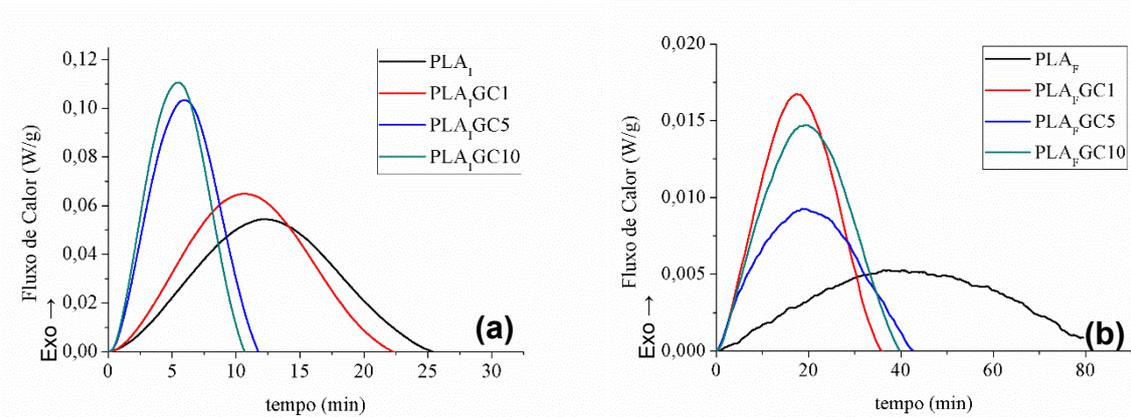
O aumento no  $X_c'$  também foi observado por Qin et al. [71] após a adição de um plastificante ao PLA e por Li & Dou [120] ao adicionar o agente de nucleação hexa-hidroftálico di-lítio ao PLA, indicando que tanto o aumento da mobilidade que o plastificante proporciona quanto a presença de núcleos heterogêneos podem acelerar a cristalização do PLA. As diferenças observadas entre as propriedades térmicas do PLA<sub>I</sub> e do PLA<sub>F</sub> podem ser atribuídas às diferenças na proporção de D-ácido láctico nos materiais assim como de sua massa molar, que afetam diretamente as propriedades térmicas dos polímeros [119], pois o PLA<sub>F</sub> não só possui maior teor de D-ácido láctico mas também sua massa molar é 4 vezes a massa molar do PLA<sub>I</sub>, o que também dificulta a organização das cadeias na cristalização.

#### 5.4 Avaliação da Cinética de Cristalização Isotérmica do PLA por DSC

A taxa de cristalização em condição isotérmica é classicamente avaliada com base na equação de Avrami (Eq. 1). A escolha das isotermas é feita a partir do termograma da amostra obtido sob taxa de aquecimento e resfriamento constante. Assim as isotermas para cristalização das amostras PLA<sub>I</sub> e PLA<sub>F</sub> foram escolhidas de modo que nenhuma cristalização ocorresse antes de se atingir a temperatura da isoterma, a fim de minimizar erros na análise [86].

A Figura 36 mostra as curvas de cristalização ou de fluxo de calor *versus* tempo nas isotermas de 130 °C e 110 °C, respectivamente, para o do PLA<sub>I</sub> e PLA<sub>F</sub> sem e com GC. Os picos de cristalização nas demais isotermas, a 135 °C e 140 °C (PLA<sub>I</sub>), e 102 °C e 106 °C (PLA<sub>F</sub>), apresentaram comportamento semelhante. A adição de 5 e 10% de GC (Fig. 36 - a) causou um estreitamento do pico de cristalização do PLA<sub>I</sub> à 130 °C, enquanto a adição de 1% de GC teve pouco efeito. A cristalização isotérmica do PLA<sub>F</sub> à 110 °C (Fig. 36 - b), teve comportamento semelhante após a adição da GC, independente do percentual adicionado. Também pode-se observar a partir da Fig. 36 que a entalpia envolvida no processo de cristalização isotérmica do PLA<sub>I</sub> é muito maior que aquela envolvida no processo de cristalização isotérmica do PLA<sub>F</sub>, uma vez que a escala do gráfico do PLA<sub>I</sub> (Fig. 36 - a) é aproximadamente 6 vezes a escala do gráfico do PLA<sub>F</sub> (Fig. 36 - b).

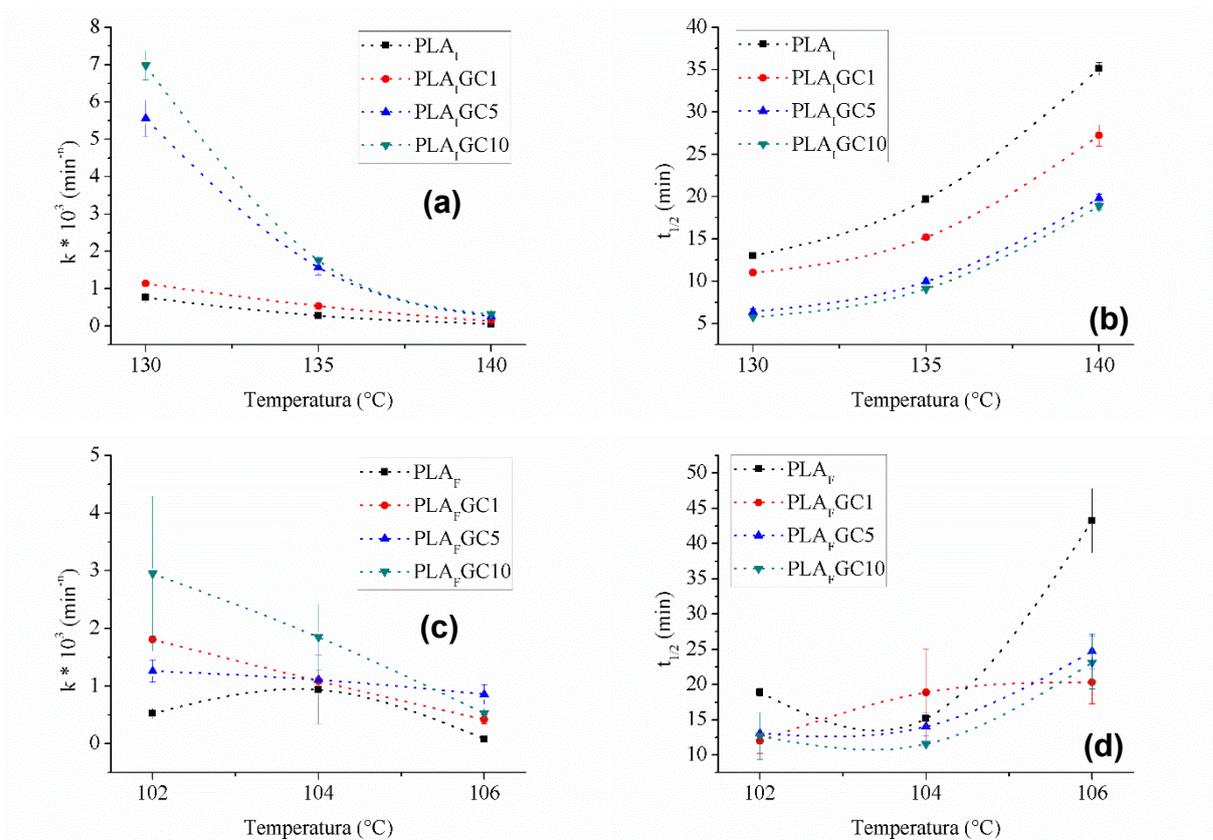
Figura 36: Picos de cristalização isotérmica (a) do PLA<sub>I</sub> e suas misturas com GC à 130 °C e (b) do PLA<sub>F</sub> e suas misturas com GC à 110 °C



Se observa que 1% de GC não modifica de forma significativa a velocidade de cristalização isotérmica do PLA<sub>I</sub>, mas tem efeito drástico no PLA<sub>F</sub>, possivelmente por este ser menos cristalino. Para o PLA<sub>I</sub>, de menor massa molar e com menor teor de D-ácido láctico, o efeito significativo do agente de nucleação é observado quando maiores teores do nucleante são adicionados (5 e 10%), ou seja, quando existe uma maior concentração de núcleos estáveis para o crescimento dos cristalitos, o que acelera o processo de cristalização. Tal resultado indica que 1% de GC não proporcionou núcleos suficientes para acelerar a cristalização do PLA<sub>I</sub>. Para o PLA<sub>F</sub>, 1% de GC já representa uma quantidade de núcleos suficiente para acelerar o processo de cristalização do polímero e teores superiores, apesar de proporcionarem mais núcleos, mostraram efeito análogo à adição de 1%, indicando que 1% em massa de GC já é o máximo para o PLA<sub>F</sub>. Para que o crescimento dos cristalitos ocorra é preciso que um núcleo seja formado e a partir dele as cadeias se dobrem fazendo com que o cristalito cresça, portanto, ao adicionar o agente de nucleação, acelera-se o processo de nucleação, mas não se atua no processo de crescimento do cristalito. O PLA<sub>F</sub>, por ter maior massa molar e maior teor de D-ácido láctico que o PLA<sub>I</sub>, tem maior dificuldade para organizar suas cadeias de modo a formar os cristalitos. Essas diferenças entre os *grades* de PLA fazem com que diferentes teores de nucleante sejam necessários para modificar seu comportamento.

A variação da constante cinética de cristalização ( $k$ ) (Eq. 1) e do tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) (Eq. 3) em função da isoterma de cristalização, determinados a partir dos picos de cristalização, pode ser acompanhada na Figura 37. Apesar das escalas dos gráficos serem diferentes tanto para a constante cinética de cristalização ( $k$ ) quanto para o tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ), a tendência observada é a mesma.

Figura 37: Dependência da constante cinética de cristalização ( $k$ ) e tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) do PLA<sub>I</sub> (a, b) e do PLA<sub>F</sub> (c, d) em função da temperatura



A amostra PLA<sub>F</sub>, conforme mencionado, apresenta uma menor entalpia envolvida em seu processo de cristalização, o que acarreta maiores erros na detecção do evento pelo equipamento de DSC e, conseqüentemente, um maior desvio padrão nos seus resultados. Em temperaturas elevadas as cadeias poliméricas possuem alta mobilidade, de modo que os cristalitos são formados e destruídos rapidamente, não sendo estável para as cadeias ficarem conformadas de maneira organizada nos cristalitos. Por isso, para ambos *grades* de PLA, observa-se menores valores de  $k$  nas maiores temperaturas de isoterma avaliadas. Essa dificuldade de estabilizar os cristalitos também faz com que um maior tempo seja necessário até que os cristalitos atinjam sua capacidade total de cristalização em temperaturas elevadas e, conseqüentemente, maiores  $t_{1/2}$  são observados nessas temperaturas. Ao reduzir a temperatura das isotermas, a flexibilidade das cadeias diminui, tornando os cristalitos estáveis mais rapidamente, com conseqüente aumento nos valores de  $k$  e redução nos valores de  $t_{1/2}$ . Como já foi mencionado, a adição do nucleante faz com que o processo de cristalização seja acelerado pois núcleos estáveis já estão presentes em temperaturas elevadas, fazendo com que a constante cinética de cristalização ( $k$ )

apresente valores maiores e o tempo necessário para o crescimento dos cristalitos seja reduzido, assim como o  $t_{1/2}$ .

Pela análise de variância (ANOVA) dos valores de  $k$  e  $t_{1/2}$  para o PLA<sub>I</sub> (Fig. 37 a e b) foi constatado que conforme o teor de GC aumenta, o valor de  $k$  aumenta e o  $t_{1/2}$  diminui. Este comportamento comprova o efeito da GC como agente de nucleação para o PLA<sub>I</sub>, uma vez que maior quantidade de GC implica em maior quantidade de núcleos heterogêneos para a cristalização, acelerando sua cristalização isotérmica [62, 63]. Segundo a ANOVA, tanto o percentual de GC quanto a temperatura da isoterma afetam  $k$  e  $t_{1/2}$ .

A adição de 1% de GC ao PLA<sub>I</sub> não teve efeito significativo na constante de velocidade  $k$  a 130°C mas teve efeito significativo no tempo de meia vida  $t_{1/2}$ , o qual foi reduzido. A adição de 5% de GC teve efeito significativo em ambos os parâmetros quando comparado à amostra PLA<sub>I</sub>GC1 a 130 °C. Ao comparar as amostras PLA<sub>I</sub>GC5 e PLA<sub>I</sub>GC10 a 130 °C, houve efeito significativo na constante  $k$  com o aumento no teor de GC, mas não houve efeito significativo no tempo  $t_{1/2}$ . Nas isotermas a 135 °C, houve diferença significativa no parâmetro  $k$  apenas entre as amostras com 1 e 5% de GC, enquanto a 140 °C as amostras não apresentaram diferença significativa entre si para o fator  $k$ . Analisando o  $t_{1/2}$ , a adição de 1% de GC ao PLA<sub>I</sub> alterou significativamente os resultados para todas as temperaturas avaliadas, assim como a adição de 5% em comparação a amostra PLA<sub>I</sub>GC1. Já a adição de 10% de GC não apresentou diferença significativa nos valores de  $t_{1/2}$  em relação a amostra PLA<sub>I</sub>GC5. Para todas as amostras, conforme a temperatura de isoterma aumenta,  $k$  diminui e  $t_{1/2}$  aumenta. Esse comportamento é devido a alta energia térmica do sistema e consequente maior mobilidade das cadeias em temperaturas elevadas, o que dificulta a formação de núcleos estáveis e posterior crescimento dos cristalitos, diminuindo a velocidade de cristalização e, portanto, aumentando o  $t_{1/2}$  [86].

Pela análise de variância ANOVA do PLA<sub>F</sub> (Fig. 37 c e d) verificou-se que o percentual de GC e a temperatura também afetam  $k$  e  $t_{1/2}$ . O fato da temperatura de cristalização e de fusão estarem muito próximos, conforme discutido no item 5.2, faz com que os resultados de  $k$  e  $t_{1/2}$  tenham um comportamento diferente para o PLA<sub>F</sub>, já que neste há um equilíbrio entre os fenômenos de cristalização e fusão na mesma faixa de temperatura. Apesar do comportamento diferenciado, a eficácia da GC como agente de nucleação no PLA<sub>F</sub> é confirmada pela diferença significativa da constante  $k$  a 102 °C, quando 10% de GC é adicionada na amostra, e no tempo de meia vida  $t_{1/2}$

na temperatura de 110 °C. Não se observou diferença significativa para os demais teores de GC. Tabelas ANOVA e o comparativo das múltiplas de médias relativas aos experimentos podem ser observadas no ANEXO II.

## **5.5 Morfologia do PLA Aditivado com Goma de Cajueiro**

Ao se aditivar um polímero é importante verificar quais as modificações que o novo componente pode causar na morfologia do material. O efeito de um agente de nucleação na morfologia de um polímero semicristalino é melhor observado quando se avalia o tamanho e forma final dos cristalitos por Microscopia Óptica com *Hot Stage* (MO-HOS) A análise da superfície de fratura por MEV permite indagar sobre a integridade do material com relação a uma possível falha futura, se o aspecto da fratura é alterado ou não.

### **5.5.1 Morfologia MO-HOS de cristalitos obtidos a partir do estado fundido**

O crescimento dos cristalitos a partir do estado fundido para as amostras PLA<sub>I</sub> e PLA<sub>F</sub> sem e com GC foi acompanhado, respectivamente, nas isothermas de 130 °C e 110 °C, tendo sido essas as temperaturas mais elevadas em que foi possível observar o crescimento dos cristalitos por MO-HOS. As Tabelas 7 e 8 mostram comparativamente imagens de micrografias de MO-HOS tomadas no início (zero) e após 150, 300 e 600 s da cristalização isotérmica a 130 °C e 110 °C, respectivamente, do PLA<sub>I</sub> e PLA<sub>F</sub> sem e com GC. Para ambos PLA<sub>I</sub> e PLA<sub>F</sub> se observa que há uma diferença visível entre as micrografias das amostras sem e com GC iniciais e tomadas nos tempos subsequentes de 150 a 600 s.

Para o PLA<sub>I</sub> puro ou sem CG se observa o aparecimento de alguns esferulitos totalmente radiais a partir da imagem tomada em 150 s, os quais continuam crescendo, no entanto, após 600 s ainda não se observa uma imagem densa ou totalmente tomada por estes. No tempo de 300 s não se observa deformação da forma dos esferulitos, mas sobreposição destes devido a profundidade do campo. No tempo de 600 s, se observa a existência de choque entre os cristalitos, apesar da opacidade do filme. Para o PLA<sub>I</sub> com a GC se observa que houve uma redução no tamanho final dos cristalitos do PLA, em consequência de um maior número de núcleos presentes. Também se observa que a cristalização foi acelerada, uma vez que a imagem tomada no tempo zero do PLA<sub>I</sub> com 1% de GC já mostra cristalização significativa.

Tabela 7: Micrografias de MO-HOS do PLA<sub>i</sub> sem e com GC durante a cristalização isotérmica tomadas no início e após 150 s, 300 s e 600 s da a 130 °C (Barra de escala = 100 µm)

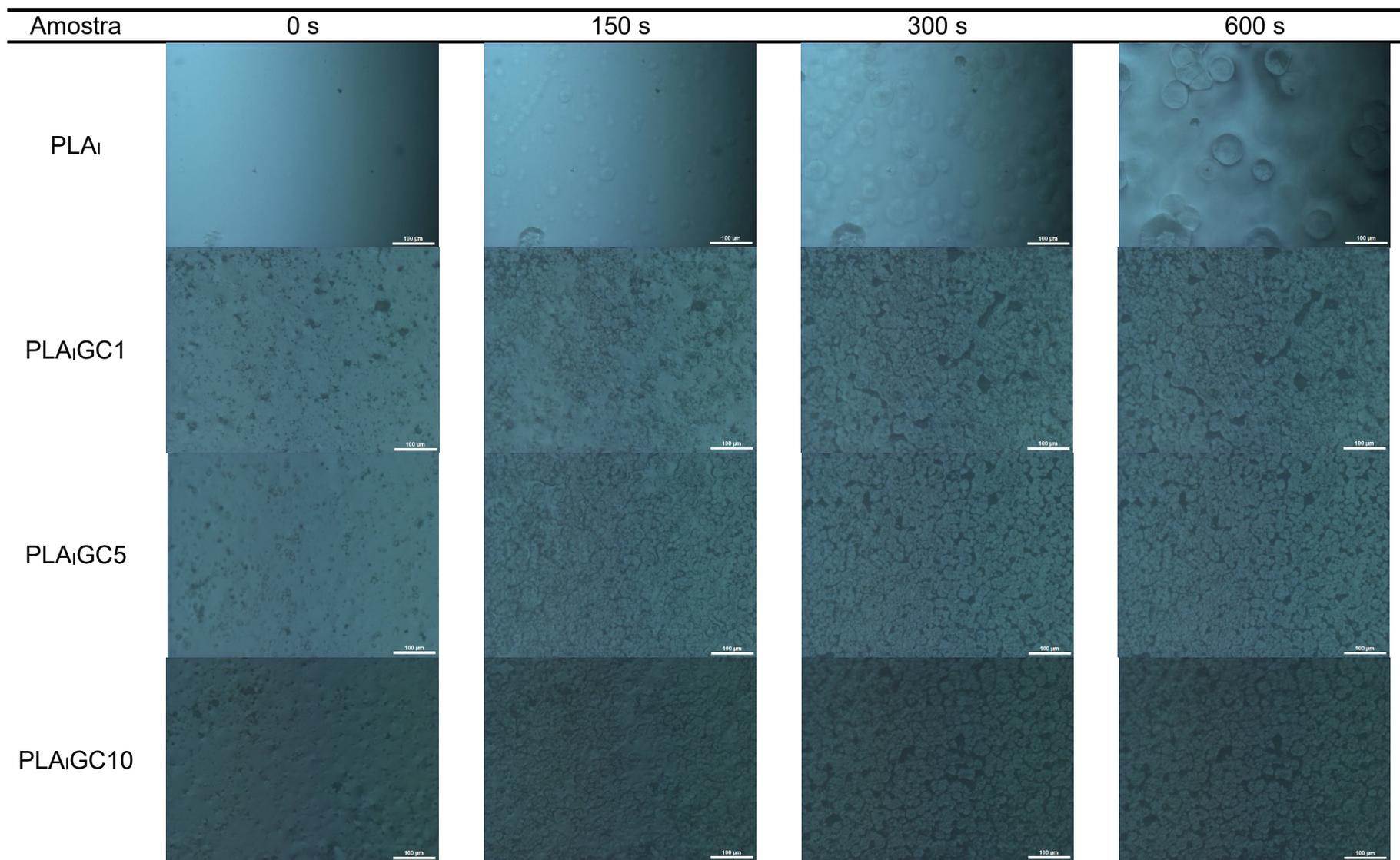
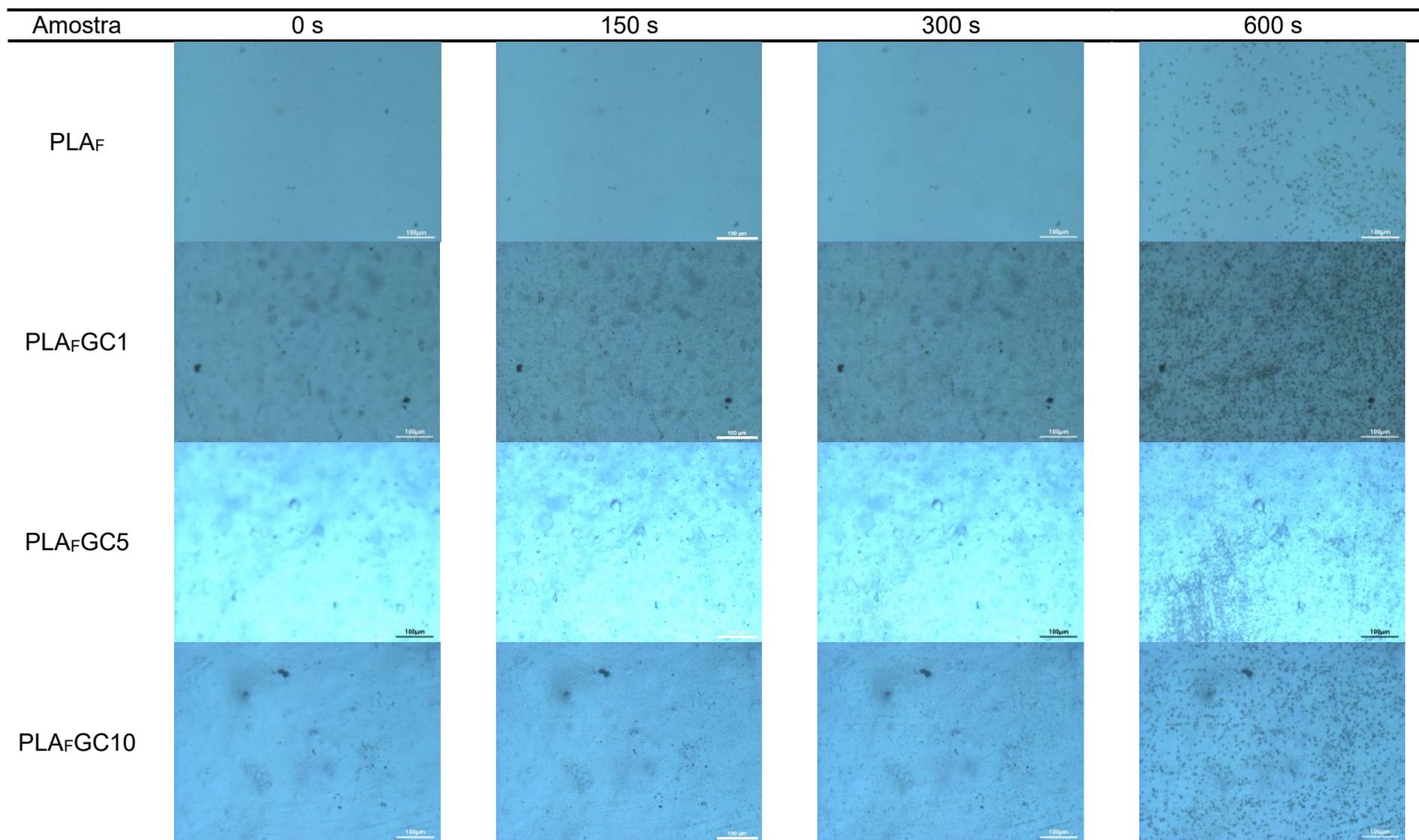


Tabela 8: Micrografias de MO-HOS do PLA<sub>F</sub> sem e com GC durante a cristalização isotérmica a 110 °C tomadas no início e após 150, 300 e 600 s da (Barra de escala = 100 µm)



Nas amostras com GC, se observa pouca ou nenhuma diferença entre as imagens capturadas após 300 s e 600 s, enquanto há uma diferença visível entre as micrografias do PLA<sub>I</sub> puro. O aparecimento de cristalitos em tempos inferiores e a redução do tamanho destes mostra o efeito da GC como agente de nucleação na cristalização heterogênea do PLA [13, 119 – 121]. Tal comportamento corrobora os resultados observados na cinética de cristalização isotérmica por DSC. Teores superiores a 1% de GC não causam diferença visível significativa no tamanho dos cristalitos, e o uso de 1% de GC já terá efeito na cristalização com redução do tempo de indução e do tamanho dos cristalitos do PLA. Para a amostra de PLA<sub>F</sub> de aplicação em filmes (Tab. 8), também se observa que 1% de GC já induz a cristalização assim que a temperatura da isoterma de 110 °C é alcançada (tempo zero). Para o PLA<sub>F</sub> se observa que as imagens não estão densamente povoadas de cristalitos uma vez que este tem menor cristalinidade que o PLA<sub>I</sub>. Apesar de haver uma maior população de cristalitos devido a GC atuar como nucleante do PLA, não é possível constatar diferença significativa com o aumento do percentual desta no polímero. O efeito da GC como nucleante também está de acordo com os resultados de cinética de cristalização isotérmica do PLA<sub>F</sub> por DSC.

A diferença nas imagens de micrografias entre ambos PLAs é devido ao fato de que a morfologia resulta da maior ou menor cristalinidade destes, com diferença em número e tamanho dos cristalitos formados. Em geral, é desejável que filmes sejam transparentes para visualização do produto [122], o que faz com que os polímeros sejam aditivados ou contenham aditivos na sua formulação que garantam maior transparência. A transparência em filmes de polímeros semicristalinos de uma maneira geral está relacionada ao baixo percentual de cristalinidade da amostra. Por outro lado, cristalitos menores asseguram ao filme maior transparência ou menor opacidade. O uso de um agente de nucleação favorece o controle do número e tamanho dos cristalitos e, portanto, das propriedades do filme. No caso do PLA, quanto maior o percentual de D-lactídeo presente na macromolécula menor a habilidade do polímero em cristalizar, sendo este para o PLA<sub>F</sub> em torno de 4,2 %, e para o PLA<sub>I</sub> da ordem de 1,4 % [53, 55].

### **5.5.2 Análise da superfície de fratura dos filmes de PLA/GC (MEV)**

As micrografias de MEV da superfície de fratura dos filmes do PLA<sub>I</sub> e PLA<sub>F</sub> sem e com GC, obtidas com aumento 800X, podem ser observadas, respectivamente, nas Figuras 38 e 39.

Figura 38: Micrografias de MEV da superfície de fratura dos filmes do PLA<sub>I</sub> (a), PLA<sub>I</sub>GC1 (b), PLA<sub>I</sub>GC5 (c), PLA<sub>I</sub>GC10 (d) (Aumento de 800X)

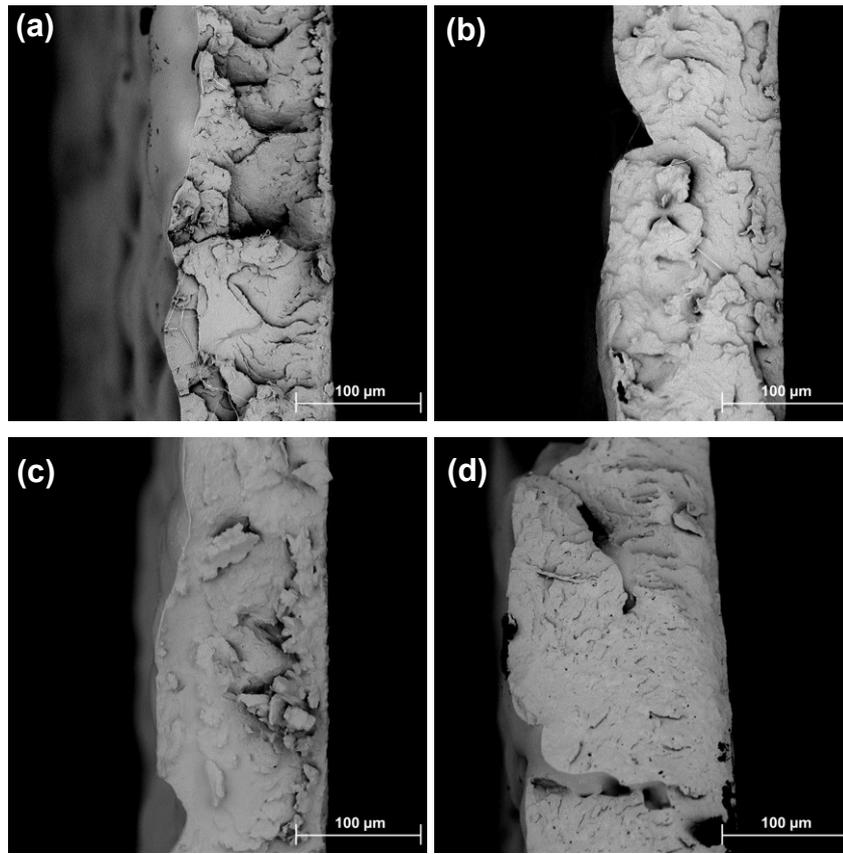
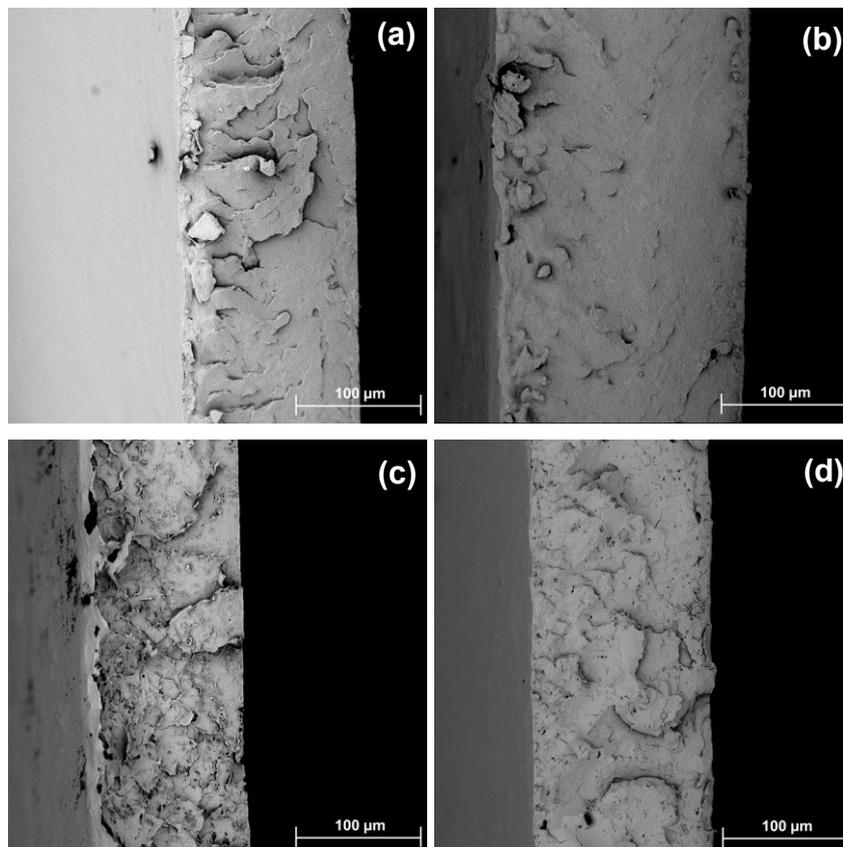


Figura 39: Micrografias de MEV da superfície de fratura dos filmes do PLA<sub>F</sub> (a), PLAFGC1 (b), PLAFGC5 (c), PLAFGC10 (d) (Aumento de 800X)



Se observa que os filmes produzidos com o PLA<sub>I</sub> possuem uma superfície mais irregular (lado esquerdo das imagens) comparados aos filmes produzidos com o PLA<sub>F</sub>. O maior grau de cristalinidade, assim como o maior tamanho dos cristalitos, do PLA<sub>I</sub> em comparação com o PLA<sub>F</sub> pode fazer com que a contração do PLA<sub>I</sub> seja maior, resultando em irregularidade da superfície. Além disso, pode-se observar que os filmes possuem em torno de 100 µm para todas as amostras. Para ambas amostras, a adição de GC não alterou significativamente o aspecto da superfície de fratura do PLA, sendo a superfície de fratura predominantemente frágil [123]. Para a amostra PLA<sub>F</sub>GC5 (Fig. 39 - c) se observa que a superfície apresenta um aspecto de fratura dúctil [51]. Como o tempo de resfriamento em nitrogênio não foi uma variável controlada, é possível que o tempo que esta amostra ficou imersa em nitrogênio não tenha sido suficiente para permitir a fratura frágil do material, como ocorreu com as demais amostras.

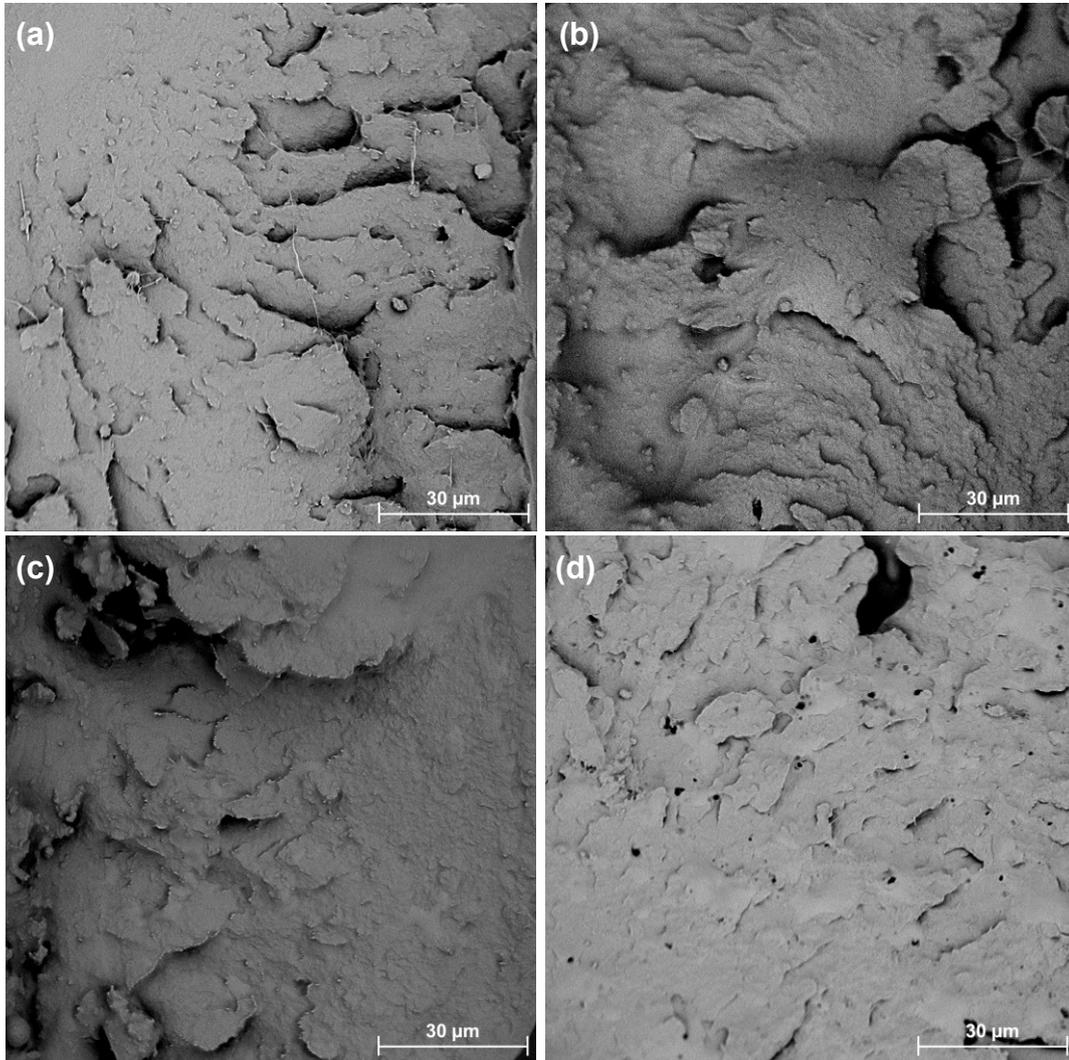
As micrografias de MEV da superfície de fratura dos filmes do PLA<sub>I</sub> e PLA<sub>F</sub> sem e com GC obtidas com aumento de 2500X, para melhor exame da superfície de fratura das amostras, podem ser observadas, respectivamente nas Figuras 40 e 41. Apesar do maior aumento utilizado não foi possível observar domínios relativos a goma de cajueiro dispersos na matriz de PLA. Alguns poros são observados nas amostras PLA<sub>I</sub>GC10, PLA<sub>F</sub>GC5 e PLA<sub>F</sub>GC10, os quais podem ter sido formados durante a evaporação do solvente na produção dos filmes.

## 5.6 Variação da Permeabilidade a Oxigênio do PLA em Função da GC

A variação de permeabilidade a oxigênio foi avaliada apenas para o *grade* do PLA<sub>F</sub>, uma vez que este *grade* foi desenvolvido para a produção de filmes, onde a permeabilidade é uma das propriedades de maior importância [124]. Os valores de taxa de permeabilidade a oxigênio e de permeação a oxigênio obtidos podem ser observados na Tabela 9. A adição de GC teve como consequência o aumento na permeação do PLA<sub>F</sub>. Este comportamento está de acordo com os resultados de cristalinidade observados no primeiro aquecimento do DSC, onde a adição de GC ao PLA<sub>F</sub> gerou um pequeno decréscimo na cristalinidade. O aumento da porção amorfa no filme faz com que exista maior volume livre por onde o oxigênio pode passar e, conseqüentemente, maior permeabilidade. Nas imagens de MEV (Fig. 41), observa-se a presença de porosidades nos filmes produzidos com o PLA<sub>F</sub>, estando os poros

em maior quantidade nas amostras com GC, o que também contribui para uma maior permeação dos filmes.

Figura 40: Micrografias de MEV da superfície de fratura dos filmes do PLA<sub>f</sub> (a), PLA<sub>f</sub>GC1 (b), PLA<sub>f</sub>GC5 (c), PLA<sub>f</sub>GC10 (d) (Aumento de 2500X)



Ao comparar os resultados de permeação das amostras com GC com o PLA<sub>f</sub> puro, tem-se um aumento de no máximo 20% na permeação para a amostra PLA<sub>f</sub>GC5, o que pode ser considerado um aumento pequeno ou até mesmo que não existiu aumento se considerado o erro da análise. Como o efeito da GC no PLA<sub>f</sub> mostrou-se mais efetivo quando o material é cristalizado a partir do estado fundido, onde se observou um aumento na cristalinidade do material, é possível que filmes produzidos por extrusão apresentem melhores resultados de permeabilidade, mas tais amostras não foram produzidas neste trabalho. Ainda que não consiga atingir o patamar do poli(tereftalato de etileno), cuja permeabilidade a oxigênio apresenta

valores entre 1 e 5  $\text{cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \text{ dia atm})$ , e que tenha sido observada uma maior permeabilidade nas amostras com GC, os valores de permeação do PLA<sub>F</sub> e misturas com GC ainda são inferiores aos tipicamente observados para commodities como polipropileno (50 – 100  $\text{cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \text{ dia atm})$ ), polietileno (50 – 200  $\text{cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \text{ dia atm})$ ) e poliestireno (100 – 150  $\text{cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \text{ dia atm})$ ), indicando um melhor desempenho do PLA<sub>F</sub> na propriedade de barreira em relação a estes polímeros [125].

Figura 41: Micrografias de MEV da superfície de fratura dos filmes do PLA<sub>F</sub> (a), PLA<sub>F</sub>GC1 (b), PLA<sub>F</sub>GC5 (c), PLA<sub>F</sub>GC10 (d) (Aumento de 2500X)

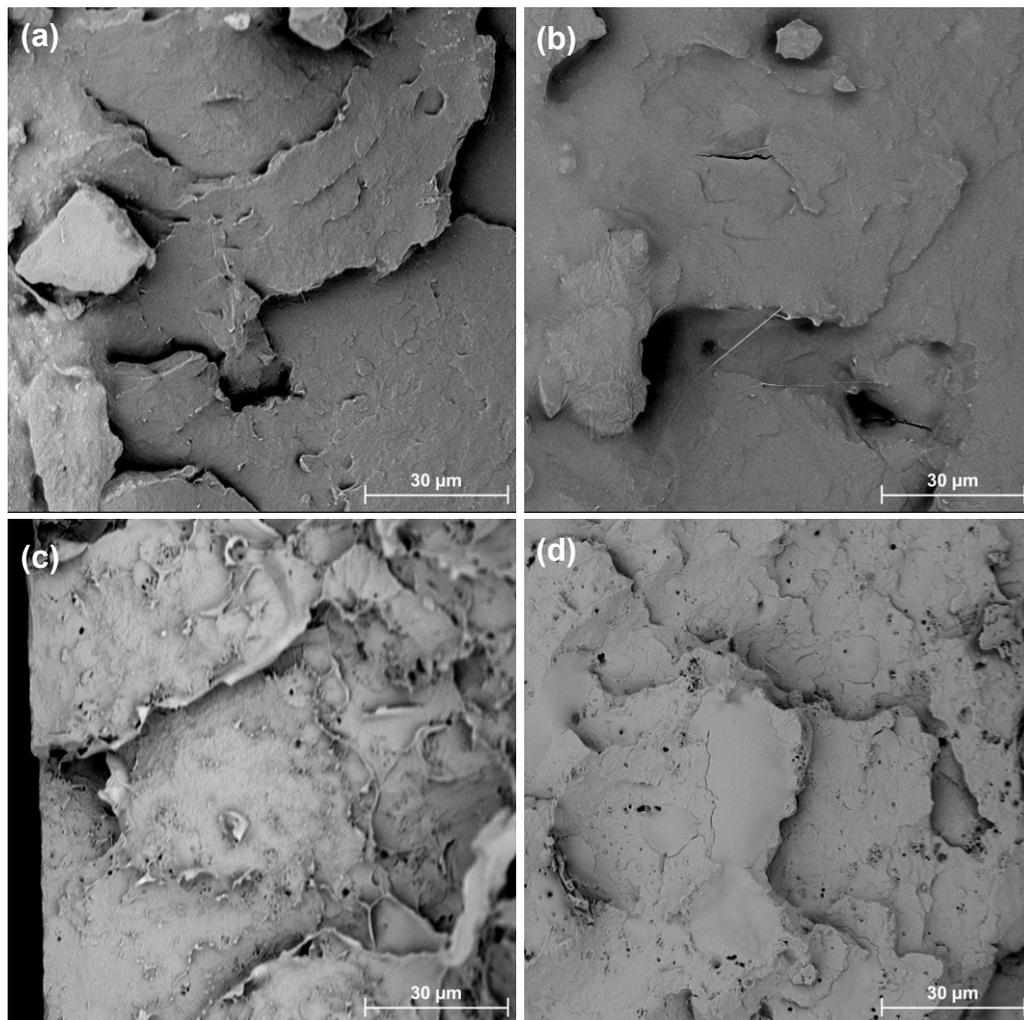


Tabela 9: Resultados de TPO<sub>2</sub> e permeação do PLA<sub>F</sub> e suas misturas com GC

Amostra	TPO <sub>2</sub> ( $\text{cm}^3 / [\text{m}^2 \text{ dia atm}]$ )	Permeação ( $\text{cm}^3 \text{ mm} / [\text{m}^2 \text{ dia atm}]$ )
PLA <sub>F</sub>	14,70 ± 1,60	3,58 ± 0,45
PLA <sub>F</sub> GC1	16,43 ± 0,78	3,84 ± 0,43
PLA <sub>F</sub> GC5	16,64 ± 2,47	4,33 ± 0,30
PLA <sub>F</sub> GC10	16,48 ± 0,00	4,15 ± 0,00

## 5.7 Variação das Propriedades Viscoelásticas do PLA em função da GC

O comportamento viscoelástico de polímeros semicristalinos é um reflexo da sua fração cristalina e amorfa. Para tal o teor de cristalinidade das amostras foi determinado por DSC a partir dos corpos de prova sólidos, e os valores relativos as transições térmicas e percentual de cristalinidade se encontram na Tabela 10. Nas amostras injetadas, o grau de cristalinidade das amostras PLA<sub>I</sub>GC1 e PLA<sub>I</sub>GC5 foi menor que o valor do PLA<sub>I</sub> puro, e a amostra PLA<sub>I</sub>GC10 apresentou valor igual. Para o PLA<sub>F</sub>, tem-se que a adição de GC aumentou o grau de cristalinidade de todas as amostras, especialmente da amostra PLA<sub>F</sub>GC1, cuja cristalinidade é aproximadamente 8 vezes a do PLA<sub>F</sub> puro.

Tabela 10: Entalpias de cristalização a frio e de fusão, e grau de cristalinidade dos corpos de prova das amostras de PLA<sub>I</sub> e PLA<sub>F</sub> sem e com GC

	PLA <sub>I</sub>	PLA <sub>I</sub> GC1	PLA <sub>I</sub> GC5	PLA <sub>I</sub> GC10	PLA <sub>F</sub>	PLA <sub>F</sub> GC1	PLA <sub>F</sub> GC5	PLA <sub>F</sub> GC10
$\Delta H_{cc}$ (J/g)	12,66	23,09	24,31	14,03	7,32	10,94	17,62	17,55
$\Delta H_f$ (J/g)	49,89	49,91	51,34	48,29	9,77	27,61	25,11	23,97
$X_c'$ (%)	39,73	28,91	30,37	40,63	2,61	17,97	8,41	7,61

O comportamento viscoelástico das amostras de PLA com e sem GC pode ser analisado pelas curvas dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) e perda ( $E''$ ), e Tan delta ( $\tan \delta$ ) mostradas nas Figuras 42 e 43, respectivamente, para o PLA<sub>I</sub> e para o PLA<sub>F</sub>. A análise foi feita com os corpos de prova sólidos obtidos por injeção das amostras dos filmes produzidos por *casting* e deverão ser interpretadas conforme o grau de cristalinidade das mesmas (Tab.10). O módulo de armazenamento reflete a rigidez do material e no caso de polímeros semicristalinos pode ser relacionado com o grau de cristalinidade. O módulo de perda é sensível à movimentação molecular o que reflete na curva de  $\tan \delta$ , e pode deslocar o pico representativo da  $T_g$  do polímero [126]. Para todas as amostras, tanto do PLA<sub>I</sub> quanto do PLA<sub>F</sub>, ocorre uma queda brusca do módulo de armazenamento próximo aos 60 °C (Fig. 42 – a e Fig. 43 – a). Essa queda corresponde à  $T_g$  do PLA e, sendo ambas amostras predominantemente amorfas, o valor do módulo fica próximo de zero acima da  $T_g$ . A adição de GC ao PLA<sub>I</sub> causou um decréscimo no módulo de armazenamento (Fig. 42 a), um deslocamento do pico do módulo de perda para valores menores (Fig. 42 b) e uma leve redução no valor da  $T_g$ , avaliada no máximo do pico da curva de Tan  $\delta$  (Fig. 42 c).

Figura 42: Curvas do módulos de armazenamento (a) e perda (b), e Tan delta (c) das amostras do PLA<sub>I</sub> sem e com GC (DMA)

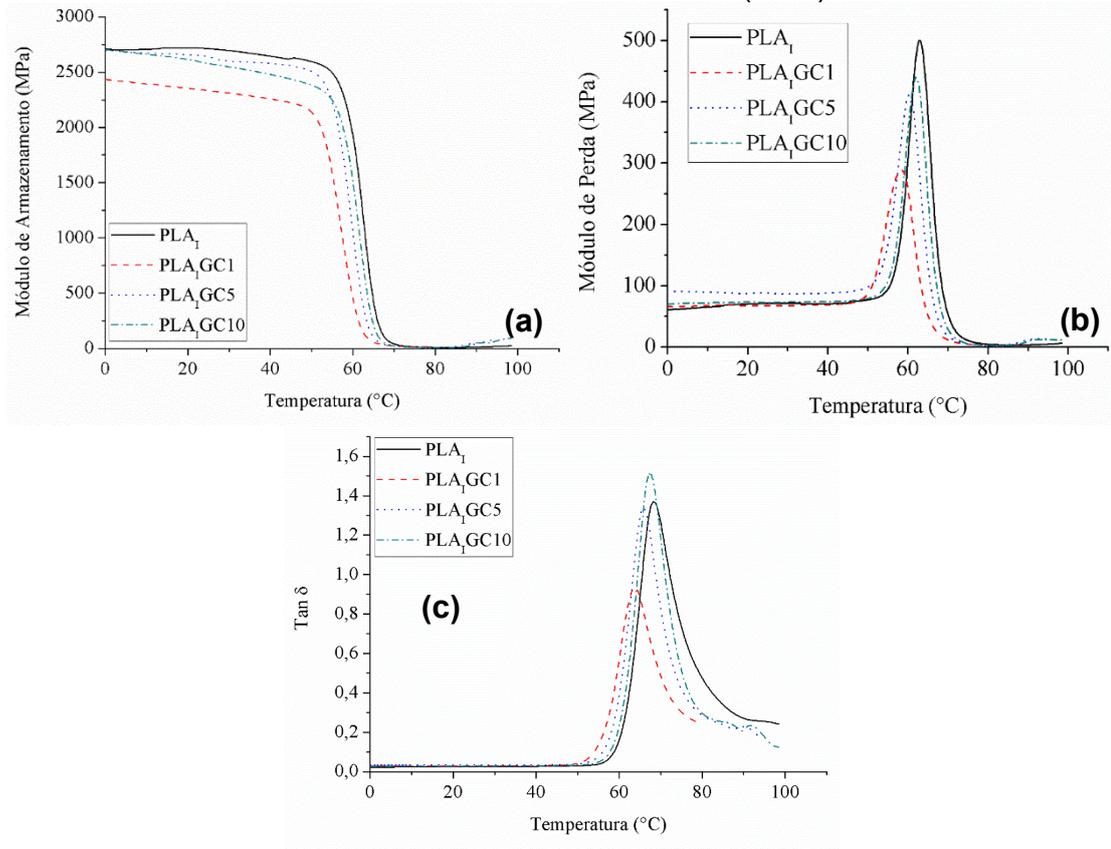
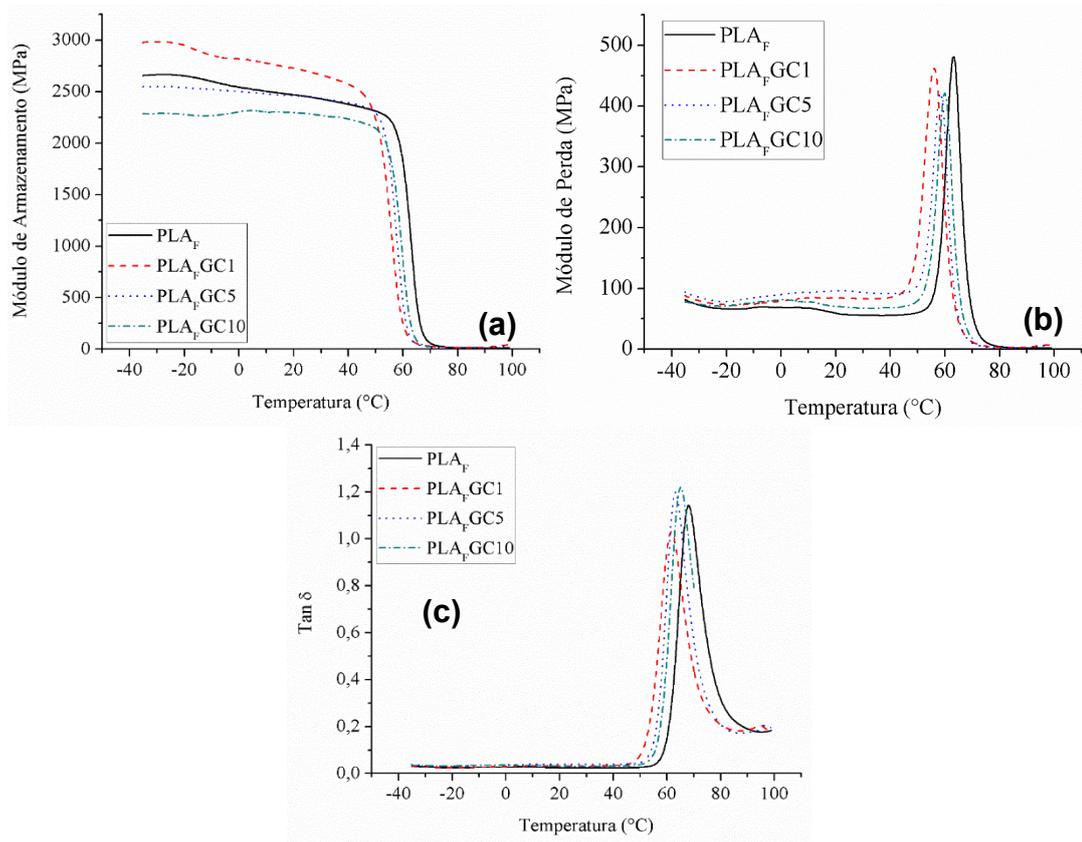


Figura 43: Curvas dos módulos de armazenamento (a) e perda (b), e Tan delta (c) das amostras do PLA<sub>F</sub> sem e com GC (DMA)



Tal comportamento pode ser associado a variação no grau de cristalinidade e consequente morfologia da amostra. No entanto, esta variação foi significativa somente para a amostra PLA<sub>I</sub>GC1, observando-se um decréscimo do módulo elástico de aproximadamente 10%, e maior deslocamento da T<sub>g</sub>. Neste caso, a GC pode ter apresentado um efeito plastificante, com redução do módulo e temperatura do pico da curva de tan  $\delta$  em comparação com as demais amostras de PLA<sub>I</sub>.

O grau de cristalinidade da amostra PLA<sub>I</sub>GC1 é menor que do PLA<sub>I</sub> puro, podendo-se atribuir seu comportamento ao seu menor grau de cristalinidade. Por outro lado, a adição de 5 e 10% de GC ao PLA<sub>I</sub> teve um efeito menor no decréscimo do módulo de armazenamento até a temperatura de 40 °C. A amostra PLA<sub>I</sub>GC5 tem grau de cristalinidade próximo ao da amostra PLA<sub>I</sub>GC1, enquanto a amostra PLA<sub>I</sub>GC10 tem grau de cristalinidade próximo do PLA<sub>I</sub> puro. Apesar de a amostra PLA<sub>I</sub>GC5 ter menor grau de cristalinidade que o PLA<sub>I</sub> puro, o maior teor de agente de nucleação representa uma maior concentração de núcleos, distribuindo os cristalitos em tamanhos menores que no PLA<sub>I</sub> puro, o que proporciona um maior número de pontos de amarração os quais conferem maior resistência ao material [89, 126]. O PLA<sub>F</sub> apresentou comportamento viscoelástico diferente (Fig. 43) da amostra de PLA com maior cristalinidade. A amostra PLA<sub>F</sub>GC1 apresenta o maior grau de cristalinidade dentre as amostras produzidas a partir do PLA<sub>F</sub> e, conseqüentemente, apresenta o maior módulo entre as amostras. As amostras com 5 e 10% de GC, apesar de possuírem maior grau de cristalinidade que o PLA<sub>F</sub> puro, apresentaram módulo menor ou igual ao do PLA<sub>F</sub> puro. É possível que ao aumentar o teor de GC ocorra uma maior contribuição desta para o resultado do módulo, o que resulta em um decréscimo desta propriedade. Observando o módulo de perda abaixo da T<sub>g</sub> (Fig. 43 – b), tem-se que a adição de GC acarretou maiores valores de E'' o que representa uma maior resistência ao escoamento desses materiais na temperatura de uso.

## **5.8 Variação da Cor e Brilho pelo uso da GC no PLA**

A adição de um agente de nucleação em um polímero pode afetar a aparência do produto, devido a mudança na coloração ou até mesmo tornar o polímero menos transparente pelo aumento na cristalinidade. Outro fator que pode afetar as propriedades óticas é a espessura dos filmes. Para evitar o efeito da espessura, foram analisados filmes com espessura de aproximadamente 100  $\mu$ m e as medidas foram realizadas na parte superior do filme, ou seja, a superfície que não estava em contato

com a placa de Petry. Os valores dos parâmetros de cor do espaço CIELab, brilho e a diferença de cor entre o PLA puro e com GC estão listados na Tabela 11.

Tabela 11: Valores dos parâmetros de cor do espaço CIELab (L, a e b), brilho (g) e variação da cor ( $\Delta E$ ) do PLA<sub>I</sub> e do PLA<sub>F</sub> sem e com GC

Amostra	L	a	b	g	$\Delta E^*$
PLA <sub>I</sub>	37,0 ± 0,77	-0,31 ± 0,14	-2,35 ± 0,38	4,13 ± 1,66	-
PLA <sub>I</sub> GC1	39,2 ± 1,52	-0,31 ± 0,39	-2,70 ± 0,35	4,57 ± 1,09	2,18
PLA <sub>I</sub> GC5	45,4 ± 1,48	-0,72 ± 0,30	-3,36 ± 0,45	3,05 ± 0,64	8,41
PLA <sub>I</sub> GC10	52,4 ± 3,42	-1,03 ± 0,11	-3,17 ± 0,61	2,46 ± 0,31	15,39
PLA <sub>F</sub>	35,5 ± 0,17	-0,08 ± 0,02	-1,20 ± 0,10	84,8 ± 10,10	-
PLA <sub>F</sub> GC1	36,1 ± 0,31	-0,13 ± 0,06	-1,43 ± 0,14	72,2 ± 17,91	0,63
PLA <sub>F</sub> GC5	39,8 ± 0,93	-0,47 ± 0,07	-2,30 ± 0,19	24,3 ± 3,65	4,43
PLA <sub>F</sub> GC10	44,7 ± 2,30	-0,76 ± 0,16	-2,94 ± 0,30	68,4 ± 3,94	9,35

\*calculado em relação ao PLA puro.

Pela análise de variância (ANOVA) dos resultados de cor e brilho, verificou-se que o % de GC possui efeito significativo em todos os parâmetros de propriedades óticas avaliados. Os valores de L de ambas as amostras são positivos, ou seja, encontram-se na região da cor branca do espaço CIELab [127]. Os valores negativos de a e b indicam que as amostras possuem maior tendência ao verde e ao azul, respectivamente. Para todas as amostras, foi observada uma diferença significativa no brilho (g) conforme GC foi adicionada. A análise ANOVA estão no ANEXO III.

Ao observar os resultados do PLA<sub>I</sub>, não houve diferença significativa no parâmetro a nem no parâmetro b entre as amostras PLA<sub>I</sub> e PLA<sub>I</sub>GC1. Para o parâmetro b também não se observou diferença significativa entre as amostras PLA<sub>I</sub>GC5 e PLA<sub>I</sub>GC10. O parâmetro L apresentou diferença significativa entre todas as amostras, indicando que conforme GC é adicionada as amostras ficam mais brancas. Os valores de  $\Delta E$  indicam que a cor das amostras com até 5% de GC são similares ao PLA<sub>I</sub> puro, mas a amostra de 10% possui uma diferença de cor perceptível a olho nu a ponto de se considerar cores diferentes [111].

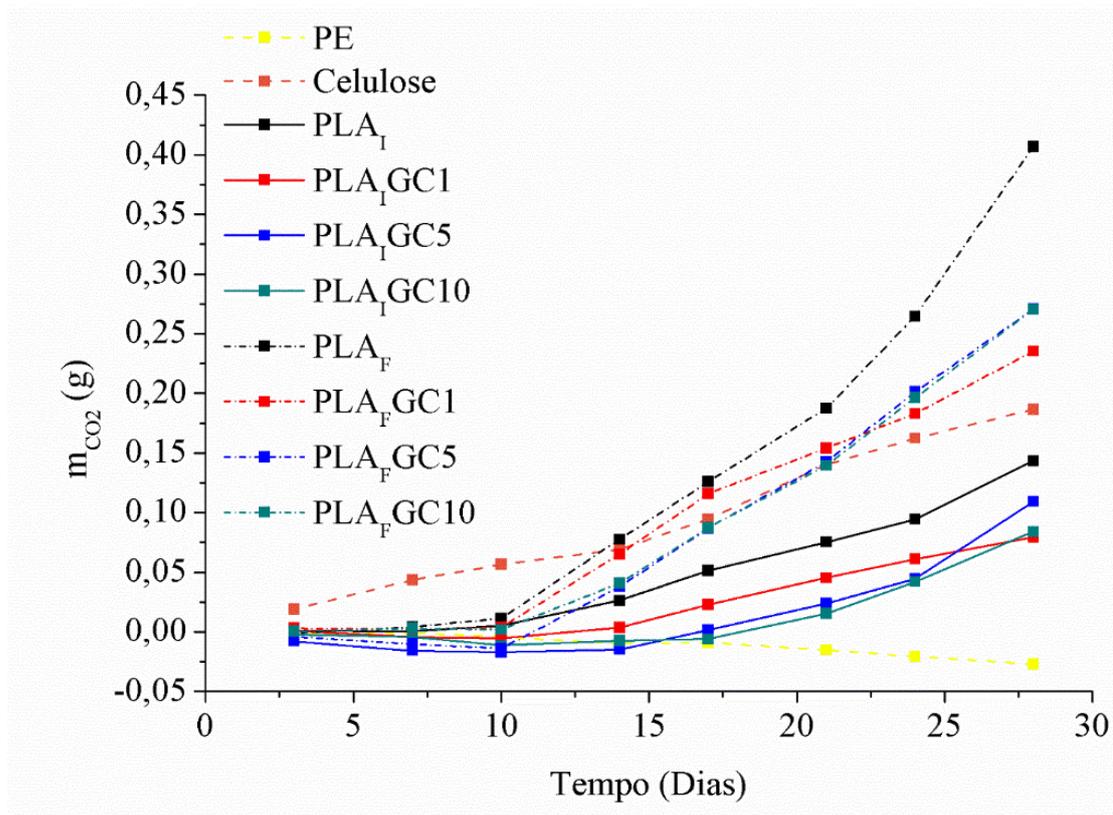
Para o PLA<sub>F</sub> a adição de 1% de GC mostrou diferença significativa no parâmetro b em relação ao PLA<sub>F</sub> puro, mas não mostrou diferença significativa nos parâmetros a e L. Este resultado está de acordo com o resultado de  $\Delta E$  entre o PLA<sub>F</sub> e o PLA<sub>F</sub>GC1, que mostra que não há diferença perceptível a olho nu entre as

amostras. Já para teores maiores de GC, a diferença é perceptível a olho nu, mas as cores são consideradas similares [111]. O aumento na coloração branca dos filmes não é uma propriedade desejada, especialmente no  $PLA_F$  cuja aplicação é voltada para embalagens de alimentos onde a transparência da embalagem é importante para que o consumidor possa ver os produtos que está adquirindo [122]. Apesar do aumento na coloração branca, conforme pode ser observado nas fotos das amostras (Fig. 28), apenas a amostra  $PLA_FGC10$  é opaca a ponto de comprometer a visualização do produto embalado.

### 5.9 Avaliação da Biodegradação do PLA Modificado com GC

O comportamento do PLA após adição de GC com relação ao processo de degradação em solo, foi conduzida por análise de biodegradação em câmara respirométrica onde a emissão de  $CO_2$  das amostras foi monitorada ao longo de 120 dias. A emissão de  $CO_2$  em massa (g) das amostras de PLA sem e com GC e dos controles negativo (polietileno) e positivo (celulose) no período de 28 dias pode ser observada na Figura 44.

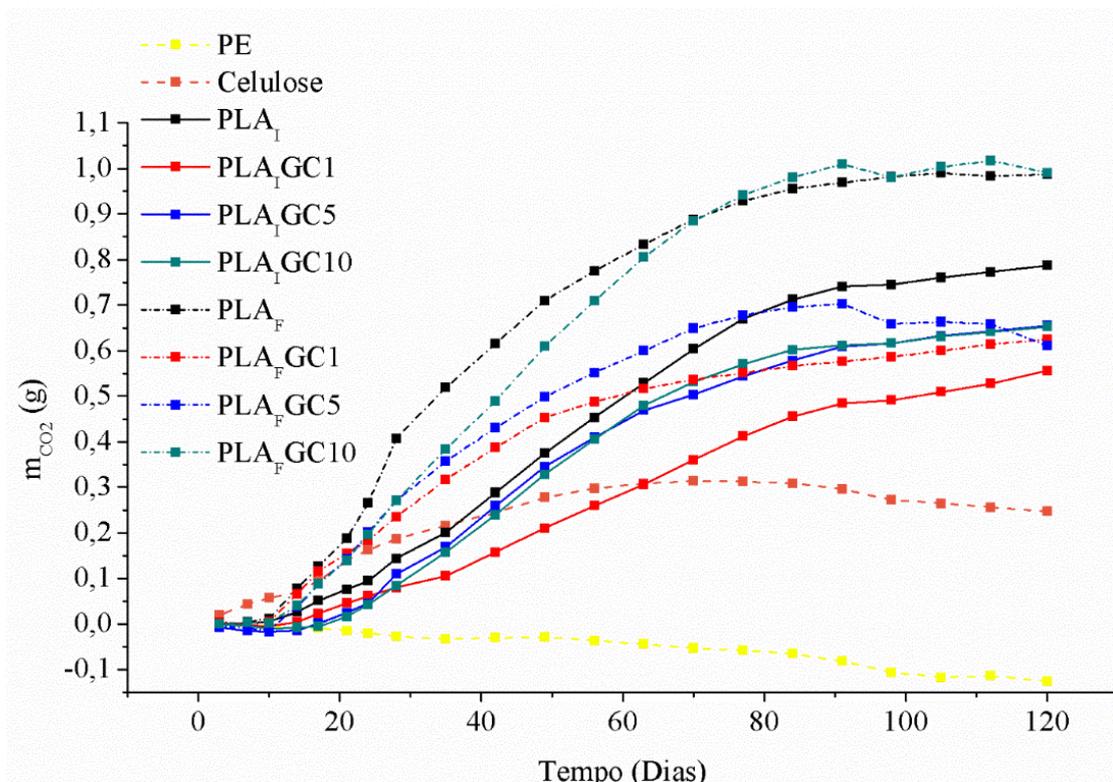
Figura 44: Geração de dióxido de carbono (massa) pelas amostras do  $PLA_I$  e do  $PLA_F$  sem e com GC e controles positivo (celulose) e negativo (polietileno) no período de 28 dias



Observa-se que antes dos primeiros 10 dias de biodegradação, a emissão de  $\text{CO}_2$  pela celulose foi significativamente maior que das demais amostras e, entre o décimo e o vigésimo dia, as amostras de PLA e PLA/GC apresentaram uma emissão de  $\text{CO}_2$  acelerada, ultrapassando a emissão da celulose. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de a biodegradação do PLA ocorrer em duas etapas, conforme mencionado no item 2.4.2, sendo o primeiro estágio a degradação por hidrólise e o segundo o ataque de microrganismos. Como o ataque da água ao PLA não libera  $\text{CO}_2$ , no início do processo de degradação a emissão é menor, aumentando conforme a cisão de cadeias ocorre por hidrólise e cadeias de menor massa molar são formadas, as quais passam a ser atacadas e digeridas pelos microrganismos [57].

A Figura 45 mostra a curva de massa de  $\text{CO}_2$  liberada em função do tempo (dias) no período de 120 dias. Constatou-se que as amostras  $\text{PLA}_F$  e  $\text{PLA}_F\text{GC10}$  apresentaram maior emissão de  $\text{CO}_2$  ao final do ensaio, seguidas pelo  $\text{PLA}_I$ .

Figura 45: Geração de dióxido de carbono (massa) pelas amostras do  $\text{PLA}_I$  e do  $\text{PLA}_F$  sem e com GC, e controles positivo (celulose) e negativo (polietileno) no período de 120 dias



As amostras  $\text{PLA}_I\text{GC5}$ ,  $\text{PLA}_I\text{GC10}$  e  $\text{PLA}_F\text{GC5}$  apresentaram emissão de  $\text{CO}_2$  próxima e pouco inferior à do  $\text{PLA}_I$  enquanto a amostra  $\text{PLA}_I\text{GC1}$  apresentou a menor emissão de  $\text{CO}_2$  acumulado de todas as amostras. Conforme discutido anteriormente,

o ataque dos microrganismos ocorre primeiramente na fase amorfa do polímero. Assim, é compreensível que as amostras com maior emissão de CO<sub>2</sub> tenham sido produzidas com o PLA<sub>F</sub>, o qual possui grau de cristalinidade consideravelmente menor que o PLA<sub>I</sub> [57, 101]. Após 120 dias da colocação das amostras no solo, este foi remexido a fim de recuperar fragmentos das amostras, entretanto só foram encontrados os corpos de prova do controle negativo (polietileno), indicando que o controle positivo, assim como as amostras de PLA e misturas de PLA/GC, foram desintegrados no período de análise.

De modo geral, a adição de GC ao PLA reduziu a emissão de CO<sub>2</sub> das amostras, apesar disso, a emissão de CO<sub>2</sub> tanto dos PLAs puros quanto nas misturas com GC foi maior que a da celulose, que é o controle positivo do ensaio. Apesar da redução na emissão de CO<sub>2</sub> com a adição de GC, as amostras com GC ainda sofrem biodegradação nas condições de ensaio utilizadas. A redução na emissão de CO<sub>2</sub> pode ser justificada pela maior cristalinidade das amostras com GC. A exceção é a amostra PLA<sub>F</sub>GC10, que apresenta emissão de CO<sub>2</sub> próxima à do PLA<sub>F</sub> puro. Como a biodegradação não ocorre de maneira isolada no experimento, é possível que outros mecanismos de degradação tenham colaborado para os resultados observados, além disso a biodegradação da GC também irá gerar CO<sub>2</sub>, ou seja, a emissão de CO<sub>2</sub> medida não corresponde apenas ao PLA, mas também à GC nas amostras onde essa está presente. É importante ressaltar que neste experimento a temperatura de análise não era a temperatura ambiente, tendo sido mantida uma temperatura constante de 60 °C, o que pode ter acelerado o processo de degradação do PLA. Em estudos anteriores foi relatado que o PLA sofre biodegradação muito lentamente em condições de aterro em temperatura ambiente [57, 99], mas biodegrada de modo mais acelerado em condições de compostagem com temperatura elevada [57]. Aqui, mais uma vez, constata-se que em temperaturas elevadas o PLA biodegrada rapidamente em solo, mas não se pode garantir que ele biodegradaria em um aterro na temperatura ambiente, sendo necessárias análises de campo para avaliar seu comportamento em aterros.

Para complementar o estudo de biodegradação em câmara respirométrica, foi realizada a análise de carbono orgânico total (COT) das amostras a fim de determinar o percentual de degradação das amostras. A Tabela 12 apresenta os valores de carbono orgânico total (COT), CO<sub>2</sub> teórico e CO<sub>2</sub> emitido durante a análise de biodegradação em câmara respirométrica após 120 dias.

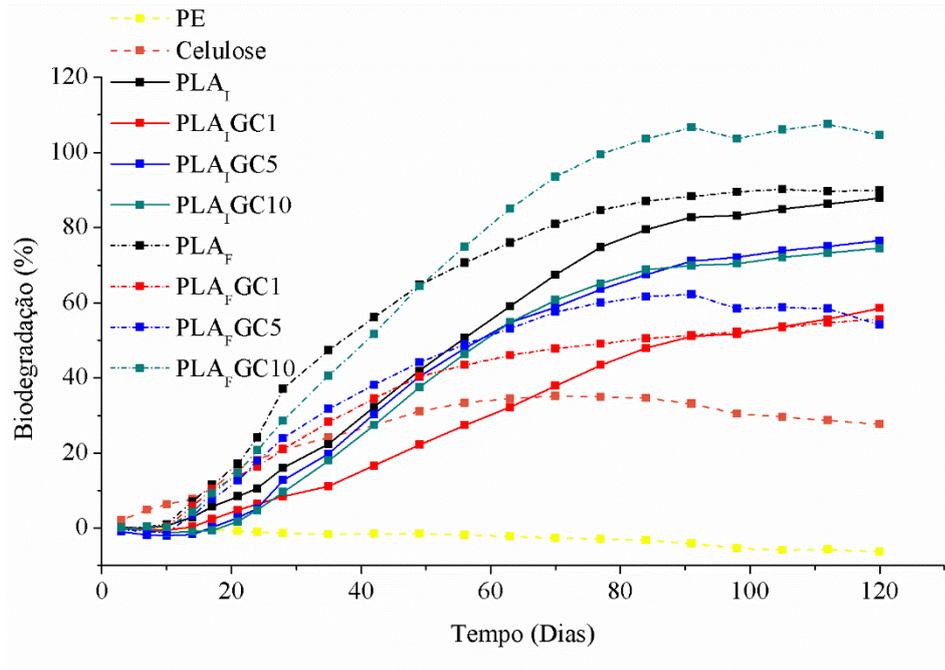
Tabela 12: Valores de COT, CO<sub>2</sub> teórico e emitido após 120 dias das amostras PLA/GC

Amostra	Carbono Orgânico Total (%)	CO <sub>2</sub> (g)	
		Teórico	Após 120 dias*
Controle negativo (Polietileno)	100	1,9991	-0,1258 ± 0,0022
Controle Positivo (Celulose)	46,5	0,8931	0,2469 ± 0,0134
PLA <sub>I</sub>	49,1	0,8956	0,7872 ± 0,0064
PLA <sub>I</sub> GC1	49,8	0,9494	0,5558 ± 0,0177
PLA <sub>I</sub> GC5	47,9	0,8558	0,6552 ± 0,0298
PLA <sub>I</sub> GC10	48,2	0,8753	0,6525 ± 0,0150
PLA <sub>F</sub>	58,1	1,0970	0,9871 ± 0,0166
PLA <sub>F</sub> GC1	61,3	1,1229	0,6245 ± 0,0299
PLA <sub>F</sub> GC5	58,5	1,1282	0,6107 ± 0,0161
PLA <sub>F</sub> GC10	50,9	0,9464	0,9909 ± 0,0019

\* descontando a emissão de CO<sub>2</sub> do branco (apenas solo, sem amostra).

O carbono orgânico total (COT) do controle negativo é de 100% enquanto do controle positivo é de 46,5%. O menor valor de COT da celulose ocorre devido aos átomos de oxigênio presentes em sua cadeia, o que faz com que um percentual menor de sua massa seja composto de carbono, o mesmo se aplica ao PLA e suas misturas com GC. Entre as amostras produzidas com o PLA<sub>I</sub> e o PLA<sub>F</sub>, observa-se uma diferença de aproximadamente 10%. Segundo dados do fabricante, ambas amostras são aditivadas com agente lubrificante. É possível que haja uma diferença no teor ou no tipo de lubrificante utilizado nas resinas, com consequente diferença no teor de carbono orgânico nos materiais finais. Com exceção da amostra PLA<sub>F</sub>GC10, nas demais formulações com goma a diferença entre o PLA puro e as misturas com GC não é significativa. A proporção de oxigênio na GC é maior que no PLA e, portanto, sua adição deve reduzir o teor de carbono orgânico total. Sendo a massa de amostra utilizada no ensaio muito pequena (~2 mg), é possível que uma região não homogênea tenha sido analisada, mostrando um comportamento diferente do das demais amostras para o PLA<sub>F</sub>GC10. A partir dos resultados de COT foi possível plotar a curva da Figura 46, que mostra o percentual degradado de cada amostra ao longo do ensaio com base na emissão de CO<sub>2</sub> medida.

Figura 46: Biodegradação (%) das amostras em câmara respirométrica



De acordo com a norma ASTM D6400 – 12, para que um polímero seja considerado biodegradável, é preciso que atinja 90% do total de biodegradação do controle positivo utilizado no ensaio em até 180 dias quando utilizados os métodos de análise: ASTM D5338, ISO 14855 – 1 ou ISO 14855 – 2 [100, 128]. Com base nessa definição, todas as amostras podem ser consideradas biodegradáveis, uma vez que todas apresentam percentual de biodegradação superior ao da celulose. O fato de não terem sido encontrados vestígios das amostras no solo após o término do período de análise confirma mais uma vez a capacidade das amostras em sofrer biodegradação nas condições utilizadas.

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- A Goma de Cajueiro (GC) pode ser usada como um agente de nucleação efetivo para o PLA quando cristalizado a partir do estado fundido, mesmo para o PLA de menor cristalinidade (PLA<sub>F</sub>) ou para filme;
- A cinética de cristalização isotérmica do PLA por DSC sofreu modificação com a presença da GC, sendo mais significativa para o PLA de maior cristalinidade (PLA<sub>I</sub>) ou para injeção;
- Teores de 5 e 10% de GC aumentaram o grau de cristalinidade do PLA mais cristalino (PLA<sub>I</sub>) e tiveram pouca influência no PLA menos cristalino usado para filmes (PLA<sub>F</sub>);
- O tamanho médio dos cristalitos do PLA mais cristalino (PLA<sub>I</sub>) foi reduzido após a adição de GC, enquanto no PLA para filmes (PLA<sub>F</sub>), menos cristalino, não houve variação, mas houve um aumento na população de cristalitos induzidos pela GC;
- A morfologia da superfície da fratura de filmes, observada por MEV, foi mais irregular no filme produzido com o PLA<sub>I</sub> mais cristalino, enquanto na amostra de PLA<sub>F</sub> esta foi mais homogênea. Para ambos tipos de PLA, não se observou diferença no aspecto da superfície de fratura dos filmes contendo GC;
- Verificou-se que o comportamento viscoelástico (por DMA) de ambos tipos de PLA variou em função do teor da goma de cajueiro. A adição de 1% de GC no PLA<sub>I</sub> mais cristalino teve um efeito plastificante enquanto a adição de 5 e 10% manteve o módulo aproximadamente igual ao do PLA<sub>I</sub> puro. Já para o PLA<sub>F</sub>, a adição de 1% de GC aumentou o módulo, enquanto a adição de 5% não o modificou e a adição de 10% de GC causou uma redução no módulo;
- A adição de GC ao PLA não teve impacto positivo na energia de degradação determinada por TGA, tendo se mantido aproximadamente igual ou sido reduzida no caso da amostra PLA<sub>F</sub>GC10;
- A adição de GC ao PLA<sub>F</sub> aumentou sua permeabilidade ao oxigênio, mas essa ainda se mostrou superior em comparação com commodities como PE, PP e PS;
- A adição de GC gerou diferença de cor perceptível a olho nu quando teores de 5 e 10% foram adicionados a ambos tipos de PLA, tornando as amostras mais esbranquiçadas. A adição de 1% de GC não gerou diferença perceptível a olho nu na cor das amostras em comparação com o PLA puro;

- Ao final do ensaio de biodegradação, tem-se que todas as amostras de PLA e misturas com GC emitiram mais CO<sub>2</sub> que a celulose, o que caracteriza todas as amostras como materiais biodegradáveis. A adição de GC, no entanto, reduziu a emissão de CO<sub>2</sub> das amostras em comparação com o PLA puro, exceto pela amostra PLA<sub>F</sub>GC10, a qual emitiu aproximadamente o mesmo teor de CO<sub>2</sub> que o PLA<sub>F</sub> puro;
- O teor de 5% se mostrou o melhor para ser adicionado a ambos PLA, uma vez que acelera o processo de cristalização sem comprometer as propriedades do PLA.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Comparar a GC com outros agentes de nucleação de fonte renovável para o PLA e outros poliésteres biodegradáveis;
- Avaliar a adição de GC ao PLA para produção de fibras com maior resistência mecânica.
- Avaliar o comportamento de degradação dos materiais desenvolvidos em meio aquoso;
- Avaliar a GC em sistemas de liberação controlada de fármacos

## Bibliografia

1. Europe, Plastics. *Plastics – the Facts 2017*. s.l. : Plastics Europe, 2017.
2. ABIPLAST. *Perfil 2016*. s.l. : Associação Brasileira da Indústria do Plástico, 2016.
3. Aplicada, Instituto de Pesquisa. Instituto de Pesquisa Aplicada. *ipea.gov.br*. [Online] Instituto de Pesquisa Aplicada, 25 de 01 de 2017. [Citado em: 17 de 04 de 2018.] [http://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com\\_content&view=article&id=29296&catid=1&Itemid=7](http://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=29296&catid=1&Itemid=7).
4. Franchetti SMM, Marconato JC. Polímeros Biodegradáveis - Uma Solução Parcial para Diminuir a Quantidade dos Resíduos Plásticos. *Química Nova*. N° 4, 2006, Vol. 29, pp. 811-816.
5. Liu H, Zhang J. Research Progress in Toughening Modification of Poly(lactic acid). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2011, Vol. 49, pp. 1051 - 1083.
6. American Society for Testing and Materials. Standard Terminology Relating to Plastics: ASTM D883 - 17. *ASTM International (ASTM)*. Philadelphia : s.n., 2017.
7. Thomas S, Durand D, Chassenieux C, Jyotishkumar P. *Handbook of biopolymer-based materials : from blends and composites to gels and complex networks*. Weinheim : Wiley, 2013. 352732884X, 9783527328840.
8. Avérous L, Boquillon N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*. 2004, Vol. 56, pp. 111 – 122.
9. Zhang, X. *Science and Principles of Biodegradable and Bioresorbable Medical Polymers*. s.l. : Woodhead Publishing, 2016. eBook ISBN: 9780081003930.
10. Trovatti E, Ferreira AM, Carvalho AJF, Ribeiro SJL, Gandini A. Sleeving nanocelluloses by admicellar polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013, Vol. 408, pp. 256 - 258.
11. Yu L, Dean K, Li L. Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*. 2006, Vol. 31, pp. 576 – 602.
12. Arrieta MP, Fortunati E, Dominici F, Rayón E, López J, Kenny JM. PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties. *Polymer Degradation and Stability*. 2014, Vol. 107, pp. 139 - 149.
13. Ding WD, Raymond KM, Chu RKM, Mark LH, Park CB, Sain M. Non-isothermal crystallization behaviors of poly(lactic acid)/cellulose nanofiber composites in the presence of CO<sub>2</sub>. *European Polymer Journal*. 2015, Vol. 71, pp. 231 – 247.

14. Huang J, Xu C, Wu D, Lv Q. Transcrystallization of polypropylene in the presence of polyester/cellulose nanocrystal composite fibers. *Carbohydrate Polymers*. 1, 2017, Vol. 167, pp. 105 - 114.
15. Surov OV, Voronova MI, Afineevskii AV, Zakharov AG. Polyethylene oxide films reinforced by cellulose nanocrystals: Microstructure-properties relationship. *Carbohydrate Polymers*. 1, 2018, Vol. 181, pp. 489 - 498.
16. Bergel, BF. ESPUMAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM RECOBRIMENTOS DE QUITOSANA E POLIÁCIDO LÁCTICO. *Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre : s.n., 2017.
17. Avella M, De Vlieger JJ, Errico ME, Fischer S, Vacca P, Volpe MG. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*. 3, 2005, Vol. 93, pp. 467 - 474.
18. Maiti S, Ray D, Mitra D. Role of Crosslinker on the Biodegradation Behavior of Starch/Polyvinylalcohol Blend Films. *Journal of Polymers and the Environment*. 3, 2012, Vol. 20, pp. 749 – 759.
19. Pessoa PFAP, Bandeira CT. Goma do cajueiro: nova alternativa de renda para a cajucultura nordestina. *Embrapa Agroindústria Tropical - Comunicado Técnico (INFOTECA-E)*. 1993, pp. 10 - 11.
20. Prajapati VD, Mashru KH, Solanki HK, Jani GK. Development of modified release gliclazide biological macromolecules using natural biodegradable polymers. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2013, Vol. 55, pp. 6 - 14.
21. de Paula RCM, Rodrigues JF. Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. *Carbohydrate Polymers*. 1995, Vol. 26, pp. 177 - 181.
22. Andrade KCS, de Carvalho CWP, Takeiti CY, de Azeredo HMC, Corrêa JS, Caldas CM. Goma de Cajueiro (*Anacardium occidentale*): Avaliação das Modificações Químicas e Físicas por Extrusão Termoplástica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 5, 2013, Vol. 23, pp. 667 - 671.
23. Anderson DMW, Bell PC. Structural Analysis of the Gum Polysaccharide from *Anacardium Occidentale*. *Analytica Chimica Acta*. 1975, Vol. 79, pp. 185 - 197.
24. Guilherme MR, Reis AV, Takahashi SH, Rubira AF, Feitosa JPA, Muniz EC. Synthesis of a novel superabsorbent hydrogel by copolymerization of acrylamide and

cashew gum modified with glycidyl methacrylate. *Carbohydrate Polymers*. 2005, Vol. 61, pp. 464 – 471.

25. Maciel JS, Silva DA, Paula HCB, de Paula RCM. Chitosan/carboxymethyl cashew gum polyelectrolyte complex: synthesis and thermal stability. *European Polymer Journal*. 2005, Vol. 41, pp. 2726 – 2733.

26. Maciel JS, Kosaka PM, de Paula RCM, Feitosa JPA, Petri DFS. Formation of cashew gum thin films onto silicon wafers or amino-terminated surfaces and the immobilization of Concanavalin A on them. *Carbohydrate Polymers*. 2007, Vol. 69, pp. 522 – 529.

27. da Silva DA, Feitosa JPA, Paula HCB, de Paula RCM. Synthesis and characterization of cashew gum/acrylic acid nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C*. 2009, Vol. 29, pp. 437 – 441.

28. Klein JM, de Lima VS, Feira JMC, Camassola M, Brandalise RN, Forte MMC. Preparation of cashew gum-based flocculants by microwave- and ultrasound-assisted methods. *International Journal of Biological Macromolecules*. Part B, 2018, Vol. 107, pp. 1550 - 1558.

29. Silva MCC, Silva RAO, Marques LGA, de Freitas RM, dos Santos MSF, da Silva Filho EC, Pessoa C, Santos MRMC. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA: APLICAÇÃO DA GOMA DO CAJUEIRO (*Anacardium occidentale*) EM NANOTECNOLOGIA. *Revista GEINTEC*. 4, 2013, Vol. 3, pp. 55 - 69.

30. ACV, Seniuk. Caracterização Físico-Química de Materiais Baseados em Celulose. *Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear*. Belo Horizonte : s.n., 2008.

31. Bucci DZ, Tavares LBB, Sell I. PHB packaging for the storage of food products. *Polymer Testing*. 2005, Vol. 24, pp. 564 – 571.

32. Luo S, Grubb DT, Netravali AN. The effect of molecular weight on the lamellar structure, thermal and mechanical properties of poly(hydroxybutyrate-co-valerates). *Polymer*. 2002, Vol. 43, pp. 4159 - 4166.

33. Pratt GJ, Smith MJA. Dielectric relaxation spectroscopy of a commercial poly[b-hydroxybutyrate-co-b-hydroxyvalerate]. *European Polymer Journal*. 1999, Vol. 35, pp. 909 - 914.

34. Achilias DS, Panayotidou E, Zuburtikudis I. Thermal degradation kinetics and isoconversional analysis of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/organomodified montmorillonite nanocomposites. *Thermochimica Acta*. 2011, Vol. 514, pp. 58 – 66.
35. Hong SG, Gau TK, Huang SC. Enhancement of the crystallization and thermal stability of polyhydroxybutyrate by polymeric additives. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*. 2011, Vol. 103, pp. 967 – 975.
36. El-Hadi, AM. Investigation of the effect of nano-clay type on the non-isothermal crystallization kinetics and morphology of poly(3(R)-hydroxybutyrate) PHB/clay nanocomposites. *Polym. Bull.* 2014, Vol. 71, pp. 1449–1470.
37. Tao D, Higaki Y, Ma W, Wu H, Shinohara T, Yano T, Takahara A. Chain orientation in poly(glycolic acid)/halloysite nanotube hybrid electrospun fibers. *Polymer*. 2015, Vol. 60, pp. 284 - 291.
38. Generali M, Kehl D, Capulli AK, Parker KK, Hoerstrup SP, Weber B. Comparative analysis of poly-glycolic acid-based hybrid polymer starter matrices for in vitro tissue engineering. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2017, Vol. 158, pp. 203 – 212.
39. Saravanan S, Malathi S, Sesh PSL, Selvasubramanian S, Balasubramanian S, Pandiyan V. Hydrophilic poly (ethylene glycol) capped poly (lactic-co-glycolic) acid nanoparticles for subcutaneous delivery of insulin in diabetic rats. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017, Vol. 95, pp. 1190 – 1198.
40. Zhang LO, Dou S, Li Y, Yuan Y, Ji Y, Wang Y, Yang Y. Degradation and compatibility behaviors of poly(glycolic acid) grafted chitosan. *Materials Science and Engineering C*. 2013, Vol. 33, pp. 2626 – 2631.
41. Nomura T, Routh AF. Benign preparation of aqueous core poly lactic-co-glycolic acid (PLGA) microcapsules. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018, Vol. 513, pp. 1 - 9.
42. Liu X, Nielsen LH, Kłodzińska SN, Nielsen HM, Qu H, Christensen LP, Rantanen J, Yang M. Ciprofloxacin-loaded sodium alginate/poly (lactic-co-glycolic acid) electrospun fibrous mats for wound healing. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2018, Vol. 123, pp. 42 - 49.
43. Gu Z, Yin H, Wang J, Ma L, Morsi Y, Mo X. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2018, Vol. 161, pp. 331 – 338.
44. Chen K-C, Hsieh M-S, Li Y-R, Lin Y-C, Lai H-S, Shieh M-J, Chen J-S, Young T-H. Study of poly- 3-caprolactone membranes for pleurodesis. *Journal of the Formosan Medical Association*. 2017, Vol. 116, pp. 880 - 887.

45. Balakrishnan PB, Gardella L, Forouharshad M, Pellegrino T, Monticelli O. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2018, Vol. 161, pp. 488 - 496.
46. Samanta A, Takkar S, Kulshreshtha R, Nandan B, Srivastava RK. Hydroxyapatite stabilized pickering emulsions of poly( $\epsilon$ -caprolactone) and their composite electrospun scaffolds. *Colloids and Surfaces A*. 2017, Vol. 533, pp. 224 - 230.
47. Sun Y, Luo Y, Dong Y, Fu Y. Shape memory and mechanical properties of silk fibroin/poly( $\epsilon$ -caprolactone) composites. *Materials Letters*. 2017, Vol. 193, pp. 26 - 29.
48. Chen, S., Ma, C. e Zhang, G. Biodegradable polymers for marine antibiofouling: Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/poly(butylene succinate) blend as controlled release system of organic antifoulant. *Polymer*. 2016, Vol. 90, pp. 215 - 221.
49. Mofokeng JP, Luyt AS. Morphology and thermal degradation studies of melt-mixed poly(lactic acid) (PLA)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO<sub>2</sub> as filler. *Polymer Testing*. 2015, Vol. 45, pp. 93 - 100.
50. da Silva D, Kaduri M, Poley M, Adir O, Krinsky N, Shainsky-Roitman J, Schroeder A. Biocompatibility, biodegradation and excretion of polylactic acid (PLA) in medical implants and theranostic systems. *Chemical Engineering Journal*. 2018, Vol. 340, pp. 9 - 14.
51. Arrieta MP, Samper MD, López J, Jiménez A. Combined Effect of Poly(hydroxybutyrate) and Plasticizers on Polylactic acid Properties for Film Intended for Food Packaging. *Journal of Polymers and the Environment*. 4, 2014, Vol. 22, pp. 460 - 470.
52. Saeidlou S, Huneault MA, Li H, Park CB. Poly(lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science*. 2012, Vol. 37, pp. 1657 – 1677.
53. De Santis F, Pantani R, Titomanlio G. Nucleation and crystallization kinetics of poly(lactic acid). *Thermochimica Acta*. 2011, Vol. 522, pp. 128– 134.
54. Dorgan JR, Lehermeier HJ, Palade L-I, Cicero J. Polylactides: Properties and Prospects of an Environmentally Benign Plastic from Renewable Resources. *Macromolecular Symposia*. 2001, Vol. 175, pp. 55 - 66.
55. Qi X, Ren Y, Wang X. New advances in the biodegradation of Poly(lactic) acid. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2017, Vol. 117, pp. 215 - 223.
56. Plastics Insight. [Online] [Citado em: 30 de 11 de 2018.] <https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polylactic-acid/>.

57. Karamanlioglu M, Preziosi R, Robson GD. Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly(lactic acid): A review. *Polymer Degradation and Stability*. 2017, Vol. 137, pp. 122 - 130.
58. NatureWorks LLC. [Online] NatureWorks. [Citado em: 14 de 02 de 2018.] <https://www.natureworkslc.com/>.
59. Nofar M, Zhu W, Park CB. Effect of dissolved CO<sub>2</sub> on the crystallization behavior of linear and branched PLA. *Polymer*. 2012, Vol. 53, pp. 3341 - 3353.
60. Auras R, Singh SP, Singh J. Performance Evaluation of PLA against Existing PET and PS Containers. *Journal of Testing and Evaluation*. 2006, Vol. 34, pp. 1- 7.
61. Tsujimoto T, Nishio S, Uyama H. Bio-based Branched Polymer Bearing Castor Oil Core as a Nucleating Agent for Poly(L-Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*. 2015, Vol. 23, pp. 559 - 565.
62. Xu T, Zhang A, Zhao Y, Han Z, Xue L. Crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(lactic acid) with a hydrazide nucleating agent. *Polymer Testing*. 2015, Vol. 45, pp. 101 - 106.
63. Rashmi BJ, Prashantha K, Lacrampe M-F, Krawczak P. Toughening of poly(lactic acid) without sacrificing stiffness and strength by melt-blending with polyamide 11 and selective localization of halloysite nanotubes. *eXPRESS Polymer Letters*. 2015, Vol. 9, 8, pp. 721 – 735.
64. Yokohara T, Yamaguchi M. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS. *European Polymer Journal*. 2008, Vol. 44, pp. 677 – 685.
65. Arruda LC, Magaton M, Bretas RES, Ueki MM. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. *Polymer Testing*. 2015, Vol. 43, pp. 27 - 37.
66. Wang S, Li Y, Xiang H, Zhou Z, Chang T, Zhu M. Low cost carbon fibers from bio-renewable Lignin/Poly(lactic acid) (PLA) blends. *Composites Science and Technology*. 2015, Vol. 119, pp. 20 - 25.
67. Zhang S, Feng X, Zhu S, Huan Q, Han K, Ma Y, Yu M. Novel toughening mechanism for polylactic acid (PLA)/starch blends with layer-like microstructure via pressure-induced flow (PIF) processing. *Materials Letters*. 2013, Vol. 98, pp. 238 – 241.
68. Hao X, Kaschta J, Pan Y, Liu X, Schubert DW. Intermolecular cooperativity and entanglement network in a miscible PLA/PMMA blend in the presence of nanosilica. *Polymer*. 2016, Vol. 82, pp. 57 - 65.

69. Arrieta MP, López J, Hernández A, Rayón E. Ternary PLA–PHB–Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. *European Polymer Journal*. 2014, Vol. 50, pp. 255 - 270.
70. Li L, Huang W, Wang B, Wei W, Gu Q, Chen P. Properties and structure of polylactide/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PLA/PHBV) blend fibers. *Polymer*. 2015, Vol. 68, pp. 183 - 194.
71. Qin Y, Wang Y, Wu Y, Zhang Y, Li H, Yuan M. Effect of Hexadecyl Lactate as Plasticizer on the Properties of Poly(L-lactide) Films for Food Packaging Applications. *J Polym Environ*. 2015, Vol. 23, pp. 374–382.
72. Lai WC, Liao WB, Lin TT. The effect of end groups of PEG on the crystallization behaviors of binary crystalline polymer blends PEG/PLLA. *Polymer*. 2004, Vol. 45, pp. 3073 – 3080.
73. Kulinski Z, Piorkowska E. Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-lactide). *Polymer*. 2005, Vol. 46, pp. 10290 – 10300.
74. Fortunati E, Luzi F, Puglia D, Dominici F, Santulli C, Kenny JM, Torre L. Investigation of thermo-mechanical, chemical and degradative properties of PLA-limonene films reinforced with cellulose nanocrystals extracted from Phormium tenax leaves. *European Polymer Journal*. 2014, Vol. 56, pp. 77 – 91.
75. Wang Y, Qin Y, Zhang Y, Yuan M, Li H, Yuan M. Effects of N-octyl lactate as plasticizer on the thermal and functional properties of extruded PLA-based films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2014, Vol. 67, pp. 58 – 63.
76. D'Amico DA, Montes MLI, Manfredi LB, Cyras VP. Fully bio-based and biodegradable polylactic acid/poly(3-hydroxybutyrate) blends: Use of a common plasticizer as performance improvement strategy. *Polymer Testing*. 2016, Vol. 49, pp. 22 - 28.
77. Yang Y, Xiong Z, Zhang L, Tang Z, Zhang R, Zhu J. Isosorbide dioctoate as a “green” plasticizer for poly(lactic acid). *Materials and Design*. 2016, Vol. 91, pp. 262 – 268.
78. Cowie JMG, Arrighi V. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. 3<sup>a</sup>. s.l. : Taylor & Francis Group, 2007. ISBN: 13: 978-1-4200-0987-3.
79. de Rosa C, Auricemma F. *Crystals and Crystallinity in Polymers: Diffraction Analysis of Ordered and Disordered Crystals*. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2014. ISBN 978-0-470-17576-7.

80. Oktay HE, Gürses E. Modeling of spherulite microstructures in semicrystalline polymers. *Mechanics of Materials*. 2015, Vol. 90, pp. 83 - 101.
81. Ferreira CI, Dal Castel C, Oviedo MAS, Mauler RS. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites. *Thermochimica Acta*. 2013, Vol. 553, pp. 40 - 48.
82. Abreu FOMS, Forte MMC & Liberman SA. SBS and SEBS Block Copolymers as Impact Modifiers for Polypropylene Compounds. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005, Vol. 95, pp. 254 - 263.
83. Feng Y, Ma P, Xu P, Wang R, Dong W, Chen M, Joziasse C. The crystallization behavior of poly(lactic acid) with different types of nucleating agents. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018, Vol. 106, pp. 955 - 962.
84. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics*. 1939, Vol. 7, pp. 1103 - 1112.
85. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *The Journal of Chemical Physics*. 1940, Vol. 8, pp. 212 - 224.
86. Lorenzo AT, Arnal ML, Albuerne J, Müller AJ. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems. *Polymer Testing*. 2007, Vol. 26, pp. 222 – 231.
87. Wang B, Wang W, Wang H, Hu G. Isothermal crystallization kinetics and melting behavior of in situ compatibilized polyamide 6/Polyethylene-octene blends. *Journal of Polymer Research*. 2010, Vol. 17, pp. 429 - 437.
88. Meng X, Gong W, Chen W, Shi Y, Sheng Y, Zhu S, Xin Z. Isothermal and non-isothermal crystallization of isotactic polypropylene in the presence of an  $\alpha$  nucleating agent and zeolite 13X. *Thermochimica Acta*. 2018, Vol. 667, pp. 9 – 18.
89. Yang T-C, Hung K-C, Wu T-L, Wu T-M, Wu J-H. A comparison of annealing process and nucleating agent (zinc phenylphosphonate) on the crystallization, viscoelasticity, and creep behavior of compression-molded poly(lactic acid) blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2015, Vol. 121, pp. 230 - 237.
90. Singh B, Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*. 2008, Vol. 93, pp. 561 - 584.
91. Rosa DS, Pantano Filho R. *Biodegradação: um ensaio com polímeros*. Bragança Paulista - Itatiba : Universidade São Francisco Editora - Moara Editora, 2003. ISBN: 85-86965-67-7.

92. De Paoli, M-A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. [ed.] J. C. de Andrade. São Carlos : Chemkeys, 2008.
93. Cuadri AA, Martín-Alfonso JE. Thermal, thermo-oxidative and thermomechanical degradation of PLA: A comparative study based on rheological, chemical and thermal properties. *Polymer Degradation and Stability*. 2018, Vol. ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO.
94. Ye Q, Huang Z, Hao Y, Wang J, Yang X, Fan X. Kinetic study of thermal degradation of poly(L-lactide) filled with b-zeolite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016, Vol. 124, pp. 1471 - 1484.
95. Therias S, Murariu M, Dubois P. Bionanocomposites based on PLA and halloysite nanotubes: From key properties to photooxidative degradation. *Polymer Degradation and Stability*. 2017, Vol. 145, pp. 60 - 69.
96. Elsayy MA, Kim K-H, Park J-W, Deep A. Hydrolytic Degradation of Polylactic Acid (PLA) and its Composites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, Vol. 79, pp. 1346 - 1352.
97. Li X, Qi C, Han L, Chu C, Bai J, Guo C, Xue F, Shen B, Chu PK. Influence of dynamic compressive loading on the in vitro degradation behavior of pure PLA and Mg/PLA composites. *Acta Biomaterialia*. 2017, Vol. 64, pp. 269 - 278.
98. Emadian SM, Onay TT, Demirel B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste Management*. 2017, Vol. 59, pp. 526 - 536.
99. Rudnik E, Briassoulis D. Degradation behaviour of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing. *Industrial Crops and Products*. 2011, Vol. 33, pp. 648 - 658.
100. Cadar O, Paul M, Roman C, Miclean M, Majdik C. Biodegradation behaviour of poly(lactic acid) and (lactic acid-ethylene glycol-malonic or succinic acid) copolymers under controlled composting conditions in a laboratory test system. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, Vol. 97, pp. 354 - 357.
101. Lipsa R, Tudorachi N, Darie-Nita RN, Opricã L, Vasile C, Chiriac A. Biodegradation of poly(lactic acid) and some of its based systems with *Trichoderma viride*. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016, Vol. 88, pp. 515 - 526.
102. Levenhagen NP, Dadmun MD. Bimodal molecular weight samples improve the isotropy of 3D printed polymeric samples. *Polymer*. 2017, Vol. 122, pp. 232 - 241.

103. Zhang K, Nagarajan V, Misra M, Mohanty AK. Supertoughened Renewable PLA Reactive Multiphase Blends System: Phase Morphology and Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014, Vol. 6, p. 12436 – 12448.
104. de Paula RCM, Heatley F, Budd PM. Characterization of *Anacardium occidentale* Exudate Polysaccharide. *Polymer International*. 1, 1998, Vol. 45, pp. 27 - 35.
105. Costa SMO, Rodrigues JF, de Paula RCM. Monitorização do Processo de Purificação de Gomas Naturais: Goma do Cajueiro. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 1996, Vol. 6, pp. 49 - 55 .
106. Klein, JM. POLÍMERO ELETRÓLITO DERIVADO DE GOMA DE CAJUEIRO PARA USO COMO FLOCULANTE NO TRATAMENTO DE EFLUENTES. *Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul*. 2015.
107. Rodrigues JF, de Paula RCM, Costa SMO. Métodos de Isolamento de Gomas Naturais: Comparação Através da Goma do Cajueiro (*Anacardium occidentale* L). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 1993, Vol. 3, pp. 31 - 36.
108. Roese PB, da Silva FOM, Forte MMC. EFEITO DA ADIÇÃO DE COPOLÍMEROS EM BLOCO TIPO SBS E SEBS NA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DO POLIPROPILENO ISOTÁTICO. *IX Simposio Latino Americano de Polimeros*. 2004.
109. Scharnesky, CC. Influência de Nanocargas na Degradação de Artefatos de Borracha Natural. *Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Materiais*. Porto Alegre - RS : Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
110. Khan MAI, Ueno K, Horimoto S, Komai F, Someya T, Inoue K, Tanaka K, Ono Y. CIELAB color variables as indicators of compost stability. *Waste Management*. 12, 2009, Vol. 29, pp. 2969 - 2975.
111. Gómez-Polo C, Muñoz MP, Luengo MCL, Vicente P, Galindo P, Casado AMM. Comparison of the CIELab and CIEDE2000 color difference formulas. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 1, 2016, Vol. 115, pp. 65 - 70.
112. Basiak E, Lenart A, Debeaufort F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017, Vol. 98, pp. 348 – 356.
113. Rheinheimer DS, Campos BHC, Giacomini SJ, Conceição PC, Bortoluzzi EC. Comparação de métodos de determinação de carbono orgânico total do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 2008, Vol. 32, pp. 435 - 440.

114. Chen D, Zhou J, Zhang Q. Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. *Bioresource Technology*. 2014, Vol. 169, pp. 313 - 319.
115. Behera K, Sivanjineyulu V, Chang Y-H, Chiu F-C. Thermal properties, phase morphology and stability of biodegradable PLA/PBSL/HAp composites. *Polymer Degradation and Stability*. 2018, Vol. 154, pp. 248 - 260.
116. Ramesan MT, Surya K. Studies on Electrical, Thermal and Corrosion Behaviour of Cashew Tree Gum Grafted Poly(acrylamide). *Polymers from Renewable Resources*. 2016, Vol. 7, pp. 81 - 100.
117. Wellen RMR, Rabello MS. Redução da velocidade de cristalização a frio do PET na presença de poliestireno. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. n° 2, 2007, Vol. 17, pp. 113 - 122.
118. Tábi T, Hajba S, Kovács JG. Effect of crystalline forms ( $\alpha'$  and  $\alpha$ ) of poly(lactic acid) on its mechanical, thermo-mechanical, heat deflection temperature and creep properties. *European Polymer Journal*. 2016, Vol. 82, pp. 232 - 243.
119. Refaa Z, Boutaous M, Xin S, Siginer DA. Thermophysical analysis and modeling of the crystallization and melting behavior of PLA with talc. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2, 2017, Vol. 128, pp. 687 – 698.
120. Li C, Dou Q. Non-isothermal crystallization kinetics and spherulitic morphology of nucleated poly(lactic acid): Effect of dilithium hexahydrophthalate as a novel nucleating agent. *Thermochimica Acta*. 2014, Vol. 594, pp. 31 - 38.
121. Nofar M, Tabatabaei A, Park CB. Effects of nano-/micro-sized additives on the crystallization behaviors of PLA and PLA/CO<sub>2</sub> mixtures. *Polymer*. 2013, Vol. 54, pp. 2382 - 2391.
122. Guerrini LM, Paulin F<sup>o</sup>PI, Bretas RES. Correlação Entre as Propriedades Reológicas, Óticas e a Morfologia de Filmes Soprados de LLDPE/LDPE. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2004, Vol. 14, pp. 38 - 45.
123. Joseph S, Deenadayalan E, Mahanwar PA. Studies on Melt Processable Biocomposites of Polylactic Acid. *Journal of Polymers and the Environment*. 2015, Vol. 23, pp. 321 – 333.
124. Flodberg G, Helland I, Thomsson L, Fredriksen SB. Barrier properties of polypropylene carbonate and poly(lactic acid) cast films. *European Polymer Journal*. 2015, Vol. 63, pp. 217 - 226.

125. Lange J, Wyser Y. Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging — a review. *Packaging Technology and Science*. 2003, Vol. 16, pp. 149 - 158.
126. Yu F, Liu T, Zhao X, Yu X, Lu A, Wang J. Effects of Talc on the Mechanical and Thermal Properties of Polylactide. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, Vol. 125, pp. E99 – E109.
127. Gutiérrez TJ, Tapia MS, Pérez E, Famá L. Structural and mechanical properties of edible films made from native and modified cush-cush yam and cassava starch. *Food Hydrocolloids*. 2015, Vol. 45, pp. 211 - 217.
128. American Society for Testing and Materials. Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities: ASTM D6400 - 12. *ASTM International (ASTM)*. West Conshohocken : s.n., 2012.

## ANEXO I: Termogramas de TGA das amostras.

Figura AI - 1: Termogramas de perda de massa (a) e derivada (b) do PLA<sub>1</sub>

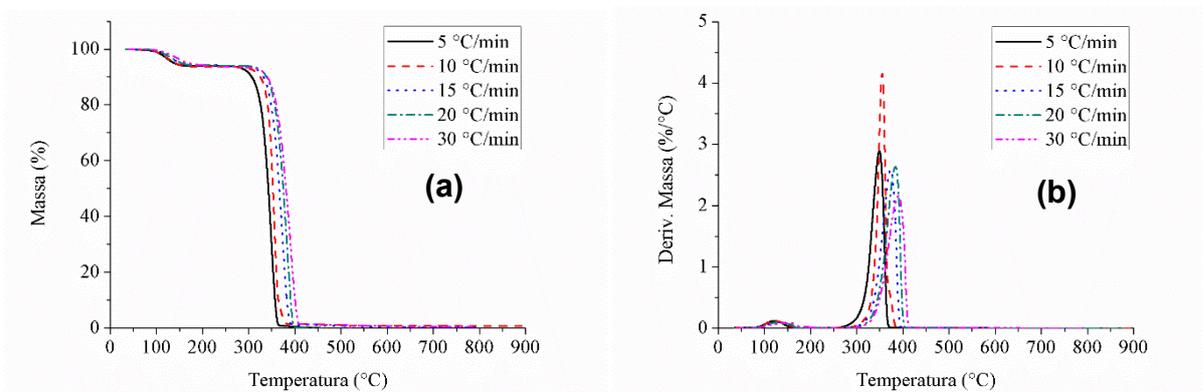


Figura AI - 2: Termogramas de perda de massa (a) e derivada (b) do PLA<sub>1</sub>GC1

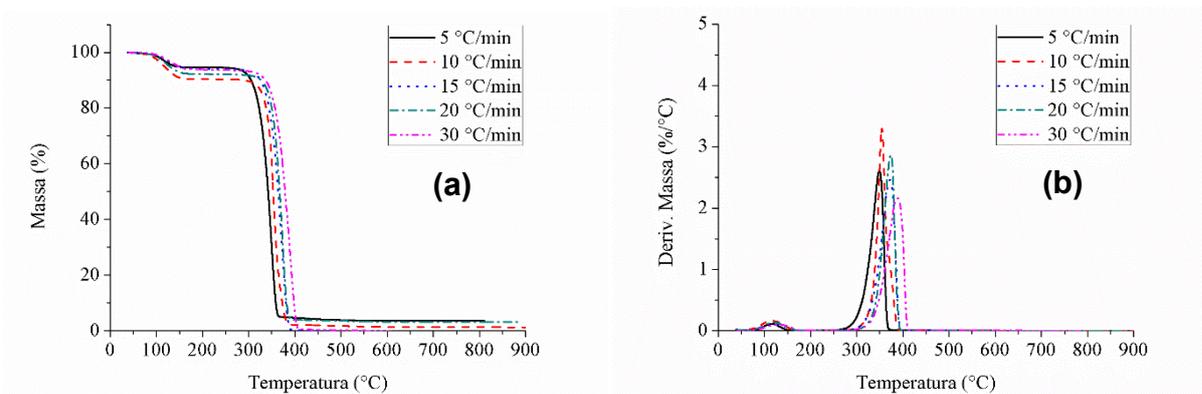


Figura AI - 3: Termogramas de perda de massa (a) e derivada (b) do PLA<sub>1</sub>GC5

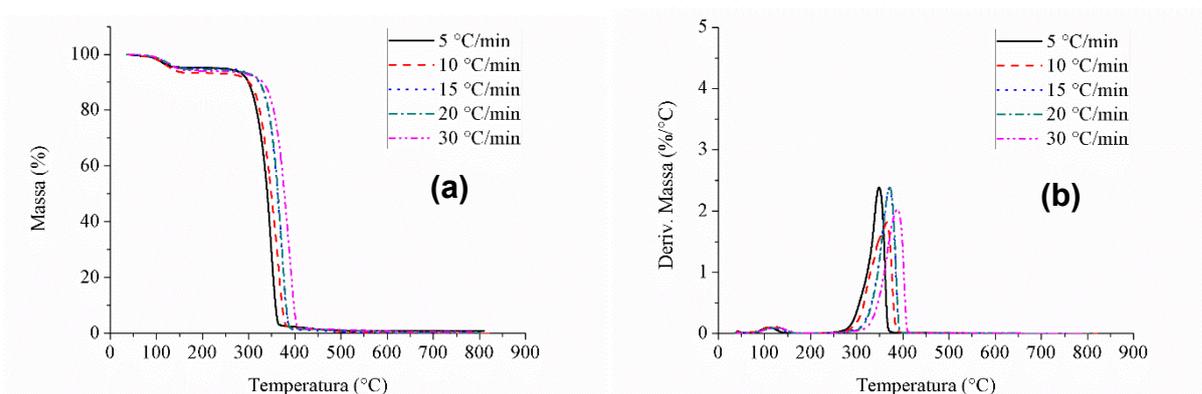


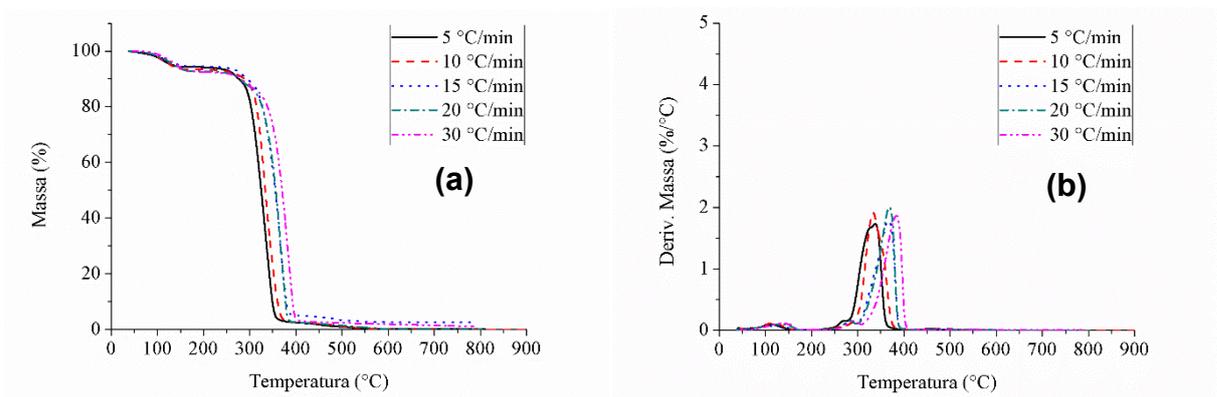
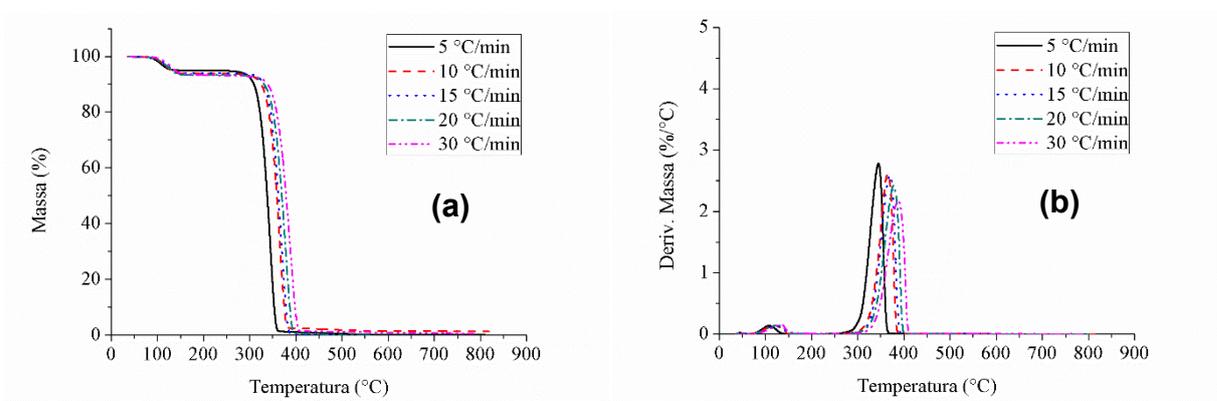
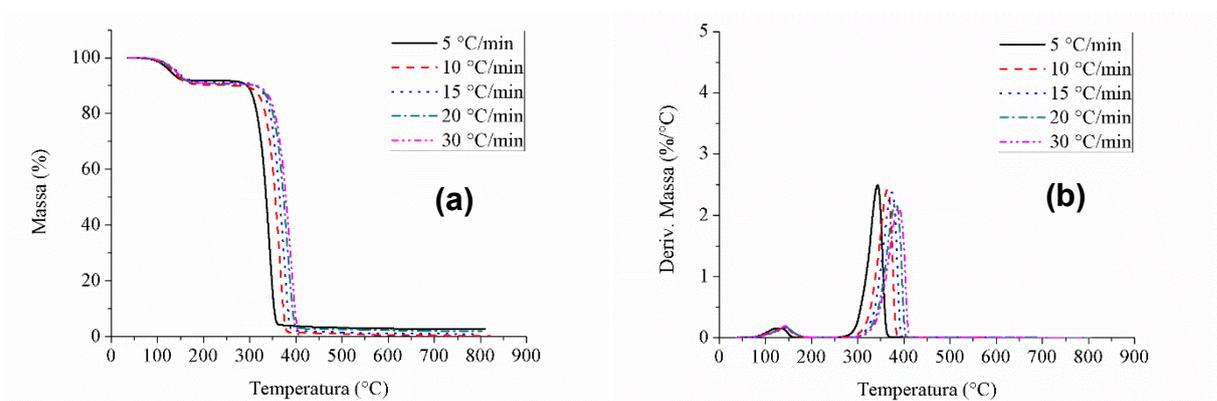
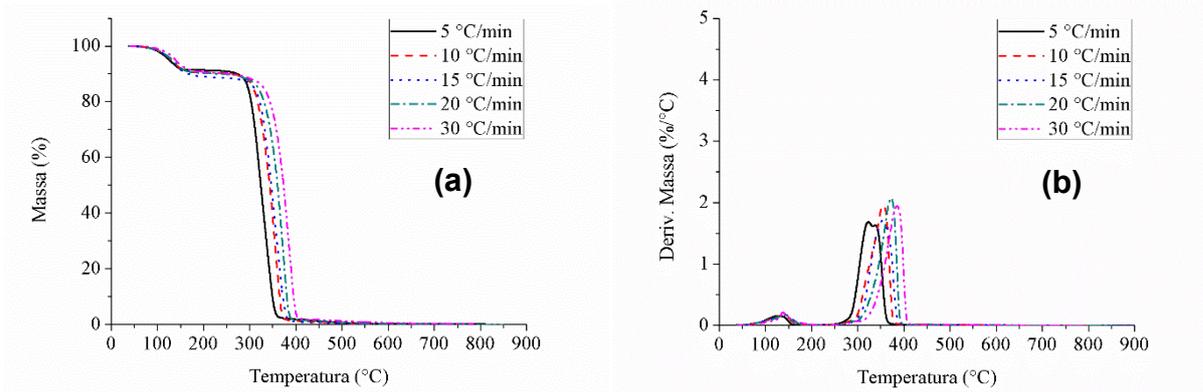
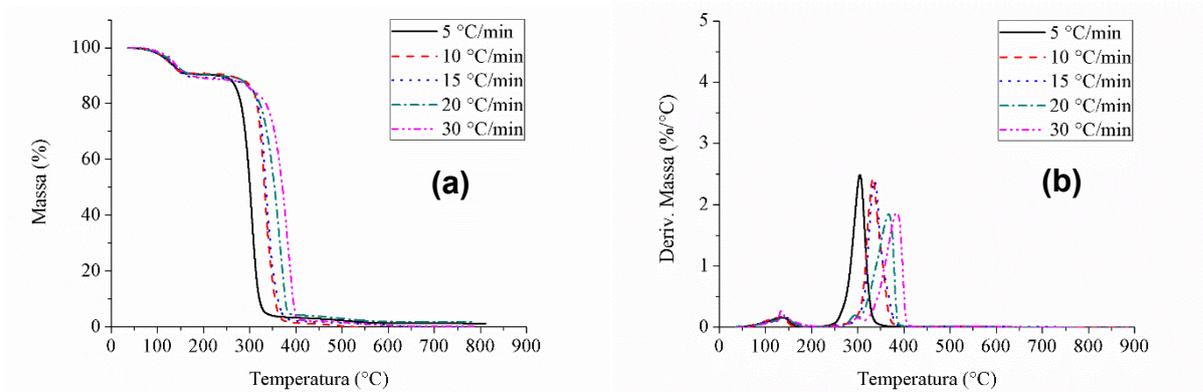
Figura AI - 4: Termogramas de perda de massa (a) e derivada (b) do PLA<sub>F</sub>GC10Figura AI - 5: Termogramas de perda de massa (a) e derivada (b) do PLA<sub>F</sub>Figura AI - 6: Termogramas de perda de massa (a) e derivada (b) do PLA<sub>F</sub>GC1

Figura AI - 7: Termogramas de perda de massa (a) e derivada (b) do PLA<sub>F</sub>GC5Figura AI - 8: Termogramas de perda de massa (a) e derivada (b) do PLA<sub>F</sub>GC10

ANEXO II: Análise ANOVA da cristalização isotérmica do PLA<sub>I</sub> e do PLA<sub>F</sub>

Tabela AII - 1: Tabela ANOVA do PLA<sub>I</sub> referente ao parâmetro k

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	Teste F	F Tabelado
% de GC	0,00003162	3	0,00001054	274,12	3,49
Temperatura	0,00005081	2	0,00002541	660,82	3,89
Interações	0,00003039	6	0,00000507	131,74	3,00
Erro (AB)	0,00000046	12	0,00000004		
Total	0,00011328	23			

Tabela AII - 2: Tabela ANOVA do PLA<sub>I</sub> referente ao t<sub>1/2</sub>

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	Teste F	F Tabelado
% de GC	509,37	3	169,79	646,92	3,49
Temperatura	1122,37	2	561,18	2138,18	3,89
Interações	53,73	6	8,96	34,12	3,00
Erro (AB)	3,15	12	0,26		
Total	1688,62	23			

Tabela AII - 3: Tabela ANOVA do PLA<sub>F</sub> referente ao parâmetro k

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	Teste F	F Tabelado
% de GC	0,00000478	3	0,00000159	7,48	3,49
Temperatura	0,00000563	2	0,00000282	13,23	3,89
Interações	0,00000311	6	0,00000052	2,43	3,00
Erro (AB)	0,00000256	12	0,00000021		
Total	0,00001608	23			

Tabela AII - 4: Tabela ANOVA do PLA<sub>F</sub> referente ao t<sub>1/2</sub>

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	Teste F	F Tabelado
% de GC	378,27	3	126,09	12,36	3,49
Temperatura	946,96	2	473,48	46,42	3,89
Interações	390,77	6	65,13	6,39	3,00
Erro (AB)	122,40	12	10,20		
Total	1838,40	23			

Figura AII - 1: Comparação Múltipla de Médias do PLA<sub>i</sub> sem e com GC: a 130 °C do fator k (a) e do  $t_{1/2}$  (b); a 135 °C do fator k (c) e do  $t_{1/2}$  (d); e a 140 °C do fator k (e) e do  $t_{1/2}$  (f).

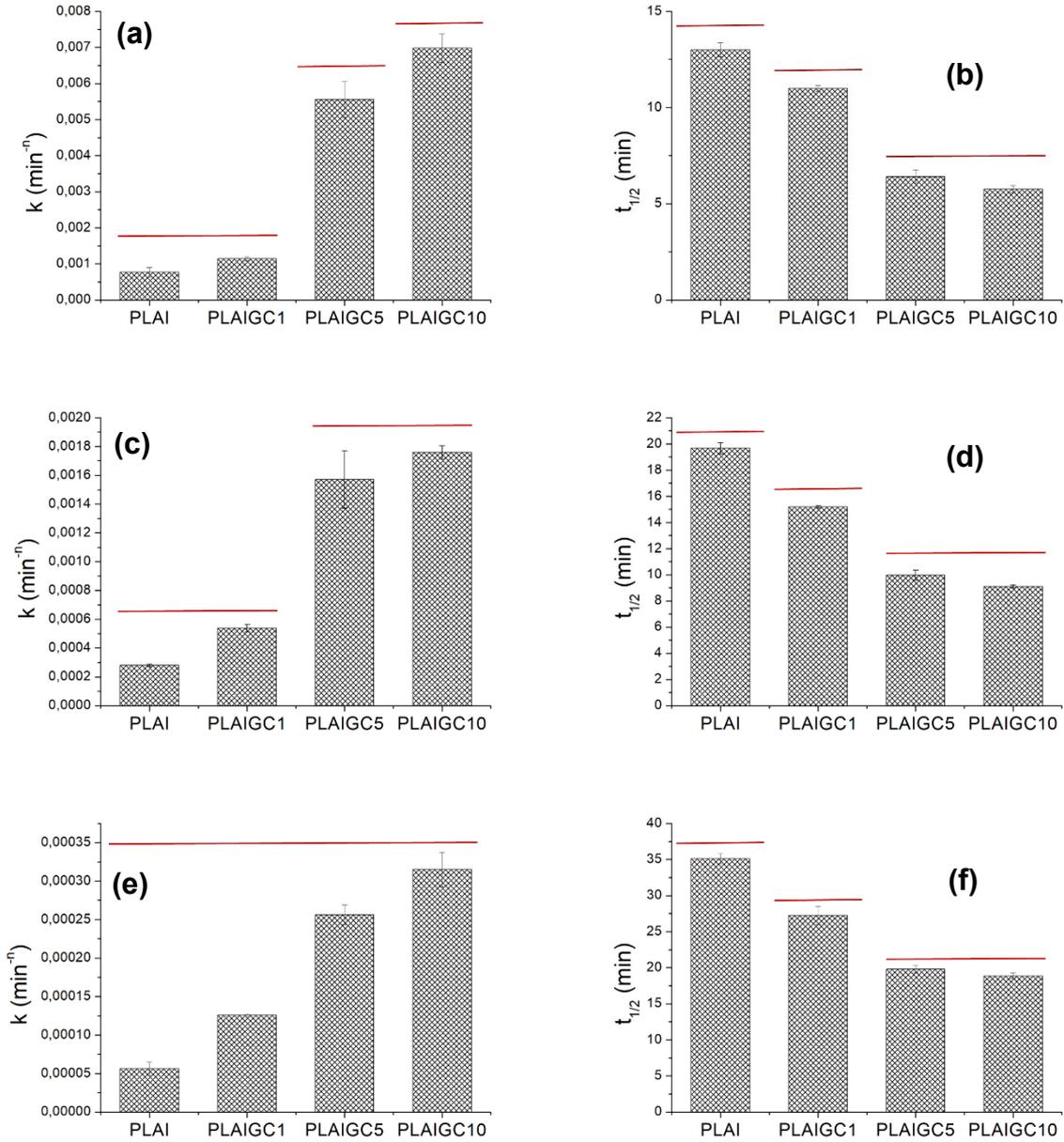
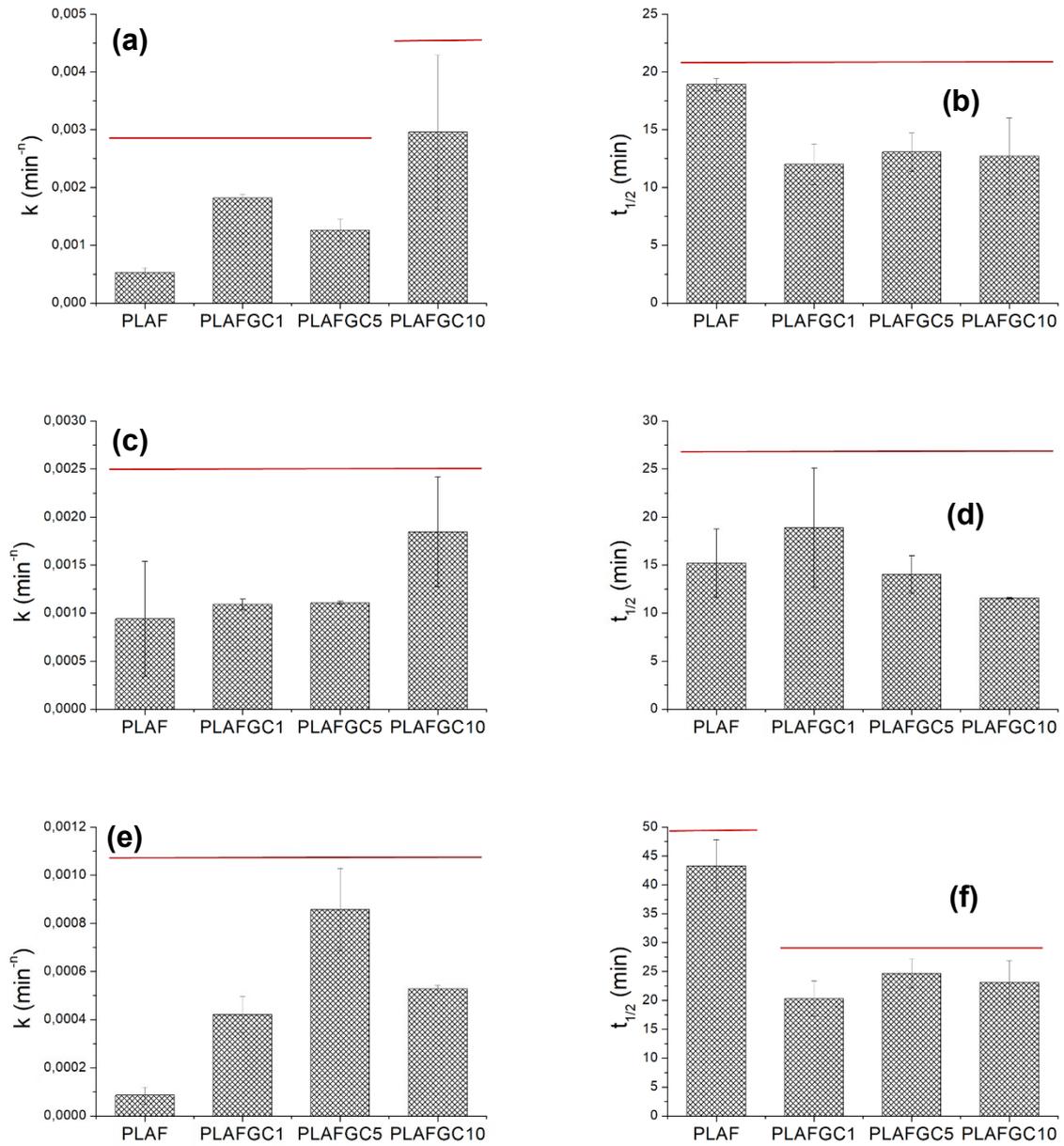


Figura AII- 2: Comparação Múltipla de Médias do  $PLA_F$  sem e com GC: a 102 °C do fator k (a) e do  $t_{1/2}$  (b); a 104 °C do fator k (c) e do  $t_{1/2}$  (d); e a 106 °C do fator k (e) e do  $t_{1/2}$  (f)



ANEXO III: Análise ANOVA das propriedades óticas do PLA<sub>I</sub> e do PLA<sub>F</sub>.

Tabela AIII - 1: Tabela ANOVA do PLA<sub>I</sub> referente ao parâmetro L das propriedades óticas quanto a significância da variação do teor de GC

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	Teste F	F Tabelado
Entre Grupos	1428,11	3	476,04	113,34	2,87
Dentro dos Grupos	151,20	36	4,20		
Total	1579,31	39			

Tabela AIII - 2: Tabela ANOVA do PLA<sub>I</sub> referente ao parâmetro a das propriedades óticas quanto a significância da variação do teor de GC

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	Teste F	F Tabelado
Entre Grupos	3,69	3	1,23	17,99	2,87
Dentro dos Grupos	2,46	36	0,07		
Total	6,15	39			

Tabela AIII - 3: Tabela ANOVA do PLA<sub>I</sub> referente ao parâmetro b das propriedades óticas quanto a significância da variação do teor de GC

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	Teste F	F Tabelado
Entre Grupos	6,26	3	2,09	9,92	2,87
Dentro dos Grupos	7,57	36	0,21		
Total	13,82	39			

Tabela AIII - 4: Tabela ANOVA do PLA<sub>I</sub> referente ao parâmetro g das propriedades óticas quanto a significância da variação do teor de GC

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	Teste F	F Tabelado
Entre Grupos	28,15	3	9,38	8,47	2,87
Dentro dos Grupos	39,89	36	1,11		
Total	68,04	39			

Tabela AIII - 5: Tabela ANOVA do  $PLA_F$  referente ao parâmetro L das propriedades óticas quanto a significância da variação do teor de GC

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	Teste F	F Tabelado
Entre Grupos	533,76	3	177,92	113,27	2,87
Dentro dos Grupos	56,55	36	1,57		
Total	590,31	39			

Tabela AIII - 6: Tabela ANOVA do  $PLA_F$  referente ao parâmetro a das propriedades óticas quanto a significância da variação do teor de GC

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	Teste F	F Tabelado
Entre Grupos	3,03	3	1,01	115,80	2,87
Dentro dos Grupos	0,31	36	0,01		
Total	3,34	39			

Tabela AIII - 7: Tabela ANOVA do  $PLA_F$  referente ao parâmetro b das propriedades óticas quanto a significância da variação do teor de GC

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	Teste F	F Tabelado
Entre Grupos	19,23	3	6,41	167,06	2,87
Dentro dos Grupos	1,38	36	0,04		
Total	20,61	39			

Tabela AIII - 8: Tabela ANOVA do  $PLA_F$  referente ao parâmetro g das propriedades óticas quanto a significância da variação do teor de GC

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	Teste F	F Tabelado
Entre Grupos	20878,62	3	6959,54	61,66	2,87
Dentro dos Grupos	4063,37	36	112,87		
Total	24941,99	39			

Figura AIII- 1: Comparação Múltipla de Médias do PLA<sub>I</sub> e suas misturas com GC quanto às propriedades óticas L (a); a (b); b (c) e g (d)

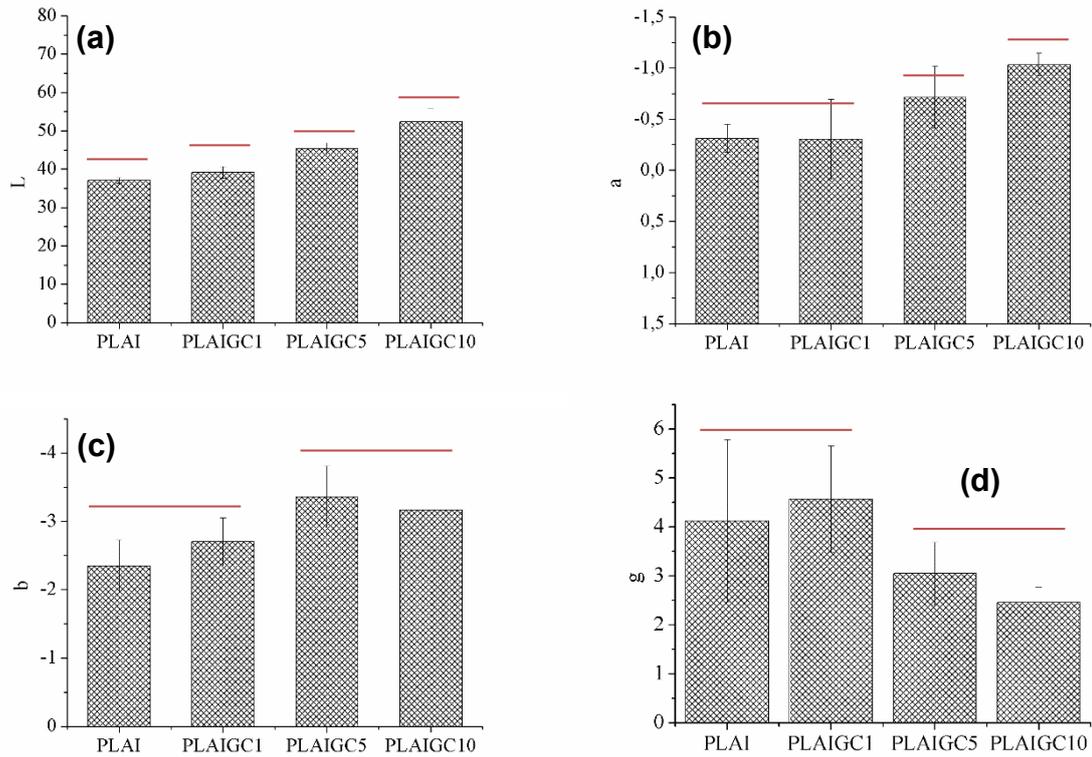


Figura AIII- 2: Comparação Múltipla de Médias do PLA<sub>F</sub> e suas misturas com GC quanto às propriedades óticas L (a); a (b); b (c) e g (d)

