CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

ANA LÚCIA PERRONE DE LIMA FREITAS

AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA E DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E DE BIODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS DE PLA/PBAT CONTENDO ARGILA MONTMORILONITA E/OU EXTENSORES DE CADEIA

São Bernardo do Campo

2014

ANA LÚCIA PERRONE DE LIMA FREITAS

AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA E DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E DE BIODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS DE PLA/PBAT CONTENDO ARGILA MONTMORILONITA E/OU EXTENSORES DE CADEIA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário da FEI para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica de Materiais e Processos, orientada pela Prof. Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza.

São Bernardo do Campo

2014

Freitas, Ana Lúcia Perrone de Lima
Avaliação da morfologia e das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação de compostos de PLA/PBAT contendo argila montmorilonita e/ou extensores de cadeia / Ana Lúcia Perrone de Lima Freitas. São Bernardo do Campo, 2014.
95 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário da FEI.
Orientadora: Prof. Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza.

1. Blenda polimérica biodegradável. 2. Nanocompósito. 3. Extensor de cadeia. I. Souza, Adriana Martinelli Catelli de, orient. II. Título.

CDU 678.7

Centro Universitário da **FEI**

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA JULGADORA

PGM-10

Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: Ana Lúcia Perrone de Lima Freitas **Matrícula:** 212120-0

Título do Trabalho: Avaliação da Morfologia e das Propriedades Mecânicas, Térmicas e de Biodegradação de Compostos de PLA/PBAT Contendo Argila Montmorilonita e/ou Extensores de Cadeia

Área de Concentração: Materiais e Processos

ORIGINAL ASSINADA

Orientador: Prof.ª Dr.ª Adriana Martinelli Catelli de Souza

Data da realização da defesa: 07/02/2014

A Banca Julgadora abaixo-assinada atribuiu ao aluno o seguinte:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

São Bernardo do Campo, 07 de Fevereiro de 2014.

MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof.ª Dr.ª Adriana Martinelli Catelli de Souza

Ass.: _____

Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse

Ass.: _____

Prof.ª Dr.ª Silvia Helena Prado Bettini

Ass.: _____

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

Aos meus pais, pelo apoio incondicional e exemplo de amor e dedicação.

Às minhas irmãs e ao meu noivo, pelo incentivo e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por essa oportunidade em minha vida, a qual direcionou meu caminho profissional com a paixão que eu tanto buscava.

À minha professora orientadora Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza pela confiança depositada, pelos apontamentos sempre pertinentes em sua orientação, por estar sempre tão presente e vibrar comigo a cada etapa deste trabalho.

Aos técnicos do Centro de Laboratórios de Materiais, Mirom, Geleci, Fabricio, Gustavo, Vlamir e Ricardo, por serem tão prestativos e atenciosos ao me ajudar a manusear todos os equipamentos para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos professores, principalmente Patrícia e Baltus, pelos questionamentos e sugestões no Exame de Qualificação, e aos funcionários e amigos do Centro Universitário da FEI, cujos nomes são muitos e o número de colaborações maior ainda.

Ao Centro Universitário da FEI pela estrutura, apoio institucional e por sempre fazer "sentir-me em casa".

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudo de mestrado.

À BASF e a Buntech Tecnologia de Insumos pela doação dos materiais utilizados para o processamento, e à GM por fazer os entalhes nos corpos de prova para impacto.

E aos meus pais, Dorival e Silvia, às minhas irmãs, Paula e Carolina, e ao meu noivo, Felipe, pelo apoio, incentivo e por estarem sempre presentes em minha vida.

Todos vocês fazem parte de cada linha deste trabalho, o qual me enche de orgulho e felicidade.

RESUMO

O presente trabalho apresenta a avaliação da morfologia e das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação de compostos de PLA/PBAT (ECOVIO® F Blend C2224) contendo argila montmorilonita (MMT) (Cloisite® 20A) e/ou extensores de cadeia (Joncryl® 4368 e 4300). O processamento foi realizado a partir de mistura no estado fundido em extrusora corrotacional de dupla rosca. Os grânulos processados foram avaliados, injetados e prensados em corpos de prova. A morfologia dos compostos avaliados foi verificada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se superfícies de fratura de corpos de prova provenientes dos ensaios de impacto. O grau de esfoliação da argila na matriz polimérica foi comprovado pelo ensaio de difração de raios X (DRX) e a efetividade dos extensores de cadeia por índice de fluidez (IF). As propriedades mecânicas foram verificadas através de ensaios de resistência à tração, flexão e impacto, e as propriedades térmicas a partir da análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria (TGA) e ensaio de temperatura de deflexão térmica (HDT). Para o ensaio de biodegradação corpos de provas foram enterrados em solo simulado com temperatura e umidade controladas, e de tempos em tempos analisou-se a perda de massa dos mesmos. A análise morfológica indicou que as blendas obtidas estão em forma de dispersão em gotas. Observou-se que para todas as composições analisadas houve segregação da fase dispersa para o centro do corpo de prova injetado. A argila MMT favoreceu a coalescência das partículas no centro dos corpos de prova. Os resultados dos ensaios de raios X indicaram que o tipo de processamento para a obtenção dos corpos de prova afetou a esfoliação da argila na matriz das blendas: a argila apresentou-se esfoliada em corpos de prova prensados e intercalada em corpos de prova injetados. A adição de MMT resultou num decréscimo das propriedades mecânicas. Todavia, a adição de MMT estimulou a biodegradação do material, além de retardar a sua degradação térmica. Os extensores de cadeia promoveram recuperação de parte das propriedades mecânicas em flexão e impacto perdidas com o processamento e com a inclusão da argila e retardaram a degradação térmica dos compostos. Dentre os extensores o de estrutura ramificada (Joncryl® 4368) mostrou-se mais eficiente que o de estrutura linear (Joncryl® 4300) no aumento da massa molar.

Palavras-chave: Blenda polimérica biodegradável. Nanocompósito. Extensor de cadeia.

ABSTRACT

This thesis presents the evaluation of the morphology, as well as mechanical, thermal and biodegradation properties of PLA/PBAT (Ecovio® F Blend C2224) compounds containing montmorillonite clay (MMT) (Cloisite® 20A) and/or chain extenders (Joncryl® 4368 and 4300). Processing was carried out by melt mixing by means of a co-rotating twin-screw extruder. The processed granules were evaluated, injected and pressed into specimens. The morphology of the evaluated compounds was checked via scanning electron microscopy (SEM), using surfaces of fractured Charpy impact test specimens. Exfoliation of the clay in the polymer matrix was confirmed by X-ray diffraction (XRD) and the effectiveness of the chain extenders by melt flow rate (MFR). The mechanical properties were verified by tensile, flexural and impact strength tests; thermal properties by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA) and heat deflection temperature analysis (HDT). For biodegradation, specimens were buried under simulated soil with controlled temperature and humidity, and their mass loss was analyzed on a frequent basis. Morphological analysis revealed the presence of a droplet-like dispersed phase. All investigations showed segregation of the dispersed phase to the center of the injected specimens. MMT clay favored coalescence of particles in the center of the specimens. XRD tests indicated that the type of processing affected exfoliation of the clay matrix in the blends: in the pressed specimens the clay showed to be exfoliated and intercalated in the injected specimens. Addition of MMT resulted in a decrease in mechanical properties. However, addition of MMT stimulated biodegradation of the material and retarded its thermal degradation. The chain extenders partially promoted recovery of the mechanical properties in flexural and impact that had been lost due to processing and incorporation of the clay, in addition to slowing down the thermal degradation of the compounds. Furthermore, the extenders of the branched structure (Joncryl ® 4368) were more efficient than the linear structure (Joncryl ® 4300) in increasing molar weight.

Keywords: Biodegradable polymer blend. Nanocomposite. Chain extender.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do PLA..... 24
Tabela 2 – Propriedades físicas do PBAT..... 26
Tabela 3 – Informações técnicas dos materiais..... 45
Tabela 4 – Perfil de temperaturas para extrusão..... 46
Tabela 5 – Composição de cada componente utilizado nos diferentes compostos..... 47
Tabela 6 – Condições de processamento para injeção..... 48
Tabela 7 – Índice de Fluidez dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 55
Tabela 8 – Valores dos ângulos 2θ (referentes ao plano 001) e espaçamentos basais calculados da argila MMT pura e da MMT presente nos nanocompósitos injetados de PLA/PBAT sem ou com extensores de cadeia..... 59
Tabela 9 – Relação entre o diâmetro volumétrico médio e o diâmetro numérico médio das partículas da fase dispersa dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 65
Tabela 10 – Propriedades mecânicas de resistência à tração dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 67
Tabela 11 – Propriedades mecânicas de resistência à flexão dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 70
Tabela 12 – Propriedades mecânicas de resistência ao impacto dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 73
Tabela 13 – Temperatura de transição vítrea (Tg) dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 75
Tabela 14 – Variação das entalpias (ΔH) dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 75
Tabela 15 – Análise Termogravimétrica dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 78
Tabela 16 – Porcentagem de resíduos inorgânicos presentes nos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 79
Tabela 17 – Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 79

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Relação de alguns polímeros biodegradáveis e compostáveis e alguns não biodegradáveis de acordo com a matéria-prima..... 20
Figura 2 – Ciclo de vida de biopolímero biodegradável..... 21
Figura 3 – Rotas de síntese de poli(L-ácido lático)..... 23
Figura 4 – Estrutura química do poli(tereftalato-co-butileno adipato)..... 25
Figura 5 – Representação da estrutura dos argilominerais do grupo das esmectitas..... 31
Figura 6 – Esquema da modificação química da argila montmorilonita..... 33
Figura 7 – Estrutura molecular do sal de amônio quartenário..... 34
Figura 8 – Esquema dos diferentes tipos de estruturas dos compósitos polímero/silicato..... 35
Figura 9 – Hidrólise do PLA..... 38
Figura 10 – Hidrólise autocatalítica do PLA..... 39
Figura 11 – Estrutura geral dos extensores de cadeia multi-funcionais de estireno-acrilato..... 41
Figura 12 – Esquema da reação do extensor de cadeia com o termoplástico degradado.. 42
Figura 13 – Esquema da reação Joncryl® - grupos finais do PLA e possível cadeia longa ramificada..... 42
Figura 14 – Difratogramas de raios X da argila MMT e dos nanocompósitos prensados de PLA/PBAT sem ou com extensor de cadeia..... 57
Figura 15 – Difratogramas de raios X da argila MMT e dos nanocompósitos injetados de PLA/PBAT com ou sem extensores de cadeia..... 58
Figura 16 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): ampliação 25 X..... 60
Figura 17 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): ampliação 3000 X – superfície..... 61
Figura 18 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): ampliação 3000 X – centro..... 62
Figura 19 – Diâmetro médio das partículas da fase dispersa..... 63
Figura 20 – Distribuição da fase dispersa na superfície dos corpos de prova de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 64

Figura 21 – Distribuição da fase dispersa no centro dos corpos de prova de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 64
Figura 22 – Fratura do corpo de prova submetido ao ensaio de tração: taça-cone..... 66
Figura 23 – Representação gráfica do módulo de elasticidade em tração dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 67
Figura 24 – Representação gráfica da resistência à tração dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 68
Figura 25 – Representação gráfica da deformação na ruptura dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 68
Figura 26 – Representação gráfica do módulo de elasticidade em flexão dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 71
Figura 27 – Representação gráfica da deformação na máxima tensão dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 71
Figura 28 – Representação gráfica da resistência à flexão dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 72
Figura 29 – Representação gráfica da resistência ao impacto de compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 73
Figura 30 – Curvas da análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia 74
Figura 31 – Variação da temperatura de degradação dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 77
Figura 32 – Derivadas das curvas de TGA para os compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 77
Figura 33 – Representação gráfica das temperaturas de deflexão térmica dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia 80
Figura 34 – Taxa de perda de massa devido a biodegradação de compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia..... 81
Figura 35 – Exemplo de modificação na superfície devido à biodegradação..... 83

LISTA DE ABREVIAÇÕES E LETRAS

Å	Angstrom
ABICOM	Associação Brasileira de Polímeros Biodegradáveis e Compostáveis
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
A_i	Amostra i
Al_2O_3	Óxido de alumínio
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
BA	Adipato de Butileno
BT	Tereftalato de Butileno
-C=O	Radical carbonila
Ca^{2+}	Cátion de cálcio
$C_{biomassa}$	Biomassa
-CH3	Radical metila
CH_4	Molécula de metano
-Cl	Radical cloro
CO_2	Molécula de dióxido de carbono
-COO-	Radical éster
-COOH	Radical ácido carboxílico
$C_{polímero}$	Cadeia carbônica polimérica
$C_{resíduo}$	Resíduo carbônico
CS	Coeficiente de Solubilidade
d	Distância interplanar
D	Diâmetro
Dn	Diâmetro Numérico Médio
Dv	Diâmetro Volumétrico Médio
DIN	*Deutsches Institut für Normung*
D-PLA	Poli(D-ácido lático)
DRX	Difração de Raios X
DSC	*Differential Scanning Calorimetry*
E	Módulo de Young
EC	Extensor de Cadeia
FTIR	*Fourier Transform Infrared Spectroscop*

GM	*General Motors*
GMA	Metacrilato de Glicidila
GPC	*Gel Permeation Chomatography*
H_2O	Molécula de água
HDT	*Heat Deflection Temperature*
HT	*Hydrogened Tallow*
I	Resistência ao impacto
IF	Índice de Fluidez
K^+	Cátion de potássio
L	Largura
L-PLA	Poli(L-ácido lático)
m_0	Massa da amostra antes de iniciar a biodegradação
m_t	Massa da amostra após tempo t de biodegradação
Meq	Miliequivalente
Mg^{2+}	Cátion de magnésio
MMT	Argila montmorilonita
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
n_i	Número de partículas da fase dispersa com diâmetro D_i
Na^+	Cátion de sódio
NBR	Normas Brasileiras
-NH2	Radical amino
O_2	Molécula de oxigênio
-OH	Radical hidroxila
PBAT	Poli(tereftalato-co-butileno adipato)
PCL	Policaprolactana
PE	Polietileno
PEG	Poli(etilenoglicol)
PEO	Poli(óxido de etileno)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Polihidroxibutirato
PHB-HV	Poli(hidroxibutirato-co-valerato)
PLA/PBAT	Blenda de PLA/PBAT (45% e 55% em massa, respectivamente) processada

PLA	Poli(ácido lático)
PP	Polipropileno
PVA	Poli(álcool vinílico)
SiO_2	Óxido de silício
T_c	Temperatura de cristalização a frio
T_f	Temperatura final de decomposição
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	*Thermogravimetric Analysis*
T_i	Temperatura inicial de decomposição
T_m	Temperatura de fusão
T_m^0	Equilíbrio da temperatura de fusão
T_{onset}	Temperatura inicial de degradação calculada
T_{pico}	Temperatura de degradação calculada
UV	Ultravioleta
u.a.	Unidade Arbitraria
WWF	*World Wide Fund*
ΔH_c	Entalpia de cristalização a frio
ΔH_i	Diferença entre entalpias de fusão e cristalização a frio
ΔH_m	Entalpia de fusão
ε	Porcentagem de alongamento
η	Ordem de difração
θ	Ângulo de incidência
λ	Comprimento de onda
ρ	Densidade
σ	Resistência à tração

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 17
2.1 Biopolímeros 17
2.2 Biodegradação 18
2.3 PLA 22
2.4 PBAT 25
2.5 Blendas poliméricas 26
2.5.1 Blenda PLA/PBAT 28
2.5.2 Biodegradação da blenda PLA/PBAT 29
2.6 Nanocompósitos de matriz polimérica biodegradável 30
2.6.1 Estrutura dos argilominerais 31
2.6.2 Estrutura dos nanocompósitos 34
2.6.2.1 Biodegradação de nanocompósitos de matriz polimérica biodegradável 36
2.7 Degradação termomecânica em polímeros biodegradáveis 37
2.7.1 Hidrólise 38
2.7.2 Cisão de cadeia 39
2.7.3 Transesterificação 40
2.8 Extensores de cadeia 40
2.9 Síntese da revisão bibliográfica 43
3 MATERIAIS E MÉTODOS 44
3.1 Materiais 44
3.2 Métodos 45
3.2.1 Processamento 46
3.2.1.1 Obtenção dos compostos: extrusão 46
3.2.1.2 Injeção dos corpos de prova 48
3.2.2 Caracterização da efetividade dos extensores de cadeia 48
3.2.2.1 Índice de Fluidez (IF) 48
3.2.3 Caracterização morfológica dos compostos 49
3.2.3.1 Difração de Raios X (DRX) 49
3.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 49
3.2.4 Caracterização das propriedades mecânicas dos compostos 50

3.2.4.1 Ensaios de Tração 50
3.2.4.2 Ensaios de Flexão 50
3.2.4.3 Ensaios de Impacto Charpy 51
3.2.5 Caracterização das propriedades térmicas dos compostos 51
3.2.5.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 51
3.2.5.2 Termogravimetria (TGA) 51
3.2.5.3 Ensaio de Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) 52
3.2.6 Biodegradação 52
3.2.6.1 Ensaio de perda de massa 52
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 54
4.1 Processamento 54
4.1.1 Obtenção dos compostos: extrusão 54
4.1.2 Injeção dos corpos de prova 54
4.2 Caracterização da efetividade dos extensores de cadeia 55
4.2.1 Índice de Fluidez (IF) 55
4.3 Caracterização morfológica dos compostos 56
4.3.1 Difração de Raios X (DRX) 56
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 59
4.4 Caracterização das propriedades mecânicas dos compostos 66
4.4.1 Ensaio de Tração 66
4.4.2 Ensaio de Flexão 70
4.4.3 Ensaio de Impacto Charpy 72
4.5 Caracterização das propriedades térmicas dos compostos 74
4.5.1 Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 74
4.5.2 Análises Termogravimétricas (TGA) 76
4.5.3 Ensaio de Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) 79
4.6 Biodegradação 80
5 CONCLUSÕES 84
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 86
REFERÊNCIAS 87

1 INTRODUÇÃO

Frente ao cenário mundial de preocupação com o meio ambiente, muitos estudos estão atrelados à sustentabilidade. Com o intuito de garantir os recursos naturais hoje existentes às gerações futuras, diferentes ações são tomadas em todo o mundo a fim de preservar o meio ambiente e garantir o crescimento social e econômico das nações.

Um exemplo de ação estimulada pela sustentabilidade é o desenvolvimento de materiais, produtos e processos, os quais utilizam fontes renováveis em sua composição e formam a base de um portfólio sustentável e ecoeficiente, que cada vez recebe mais atenção da indústria e da população consumidora, já que práticas de consumo de menor impacto ambiental estão mais presentes no comportamento e na consciência das pessoas.

Os materiais poliméricos são largamente utilizados em diversos campos e se destacam em determinadas aplicações, como: embalagens, peças automobilísticas, equipamentos esportivos, entre outras. Quando comparados a outros materiais, os polímeros possuem vantagens em relação à versatilidade de aplicações, riqueza de fontes de matéria-prima, produção em larga escala, processabilidade relativamente fácil e ao baixo peso; porém, os problemas atrelados ao descarte são inerentes ao material. Desta maneira, o desenvolvimento de possíveis soluções ou alternativas de menor impacto ambiental merece atenção.

A longa permanência dos polímeros no meio ambiente, a falta de espaço em aterros sanitários, o petróleo como fonte de matéria-prima, a preocupação com as emissões durante a incineração, ingestão de polímeros de embalagens por animais terrestres e aquáticos, têm estimulado o desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis e produzidos a partir de fonte renovável.

Esta nova geração de polímeros se baseia na produção de biopolímeros e biocompósitos, materiais que apresentam características interessantes para diversas aplicações, dentre elas, as biomédicas e as ambientalmente amigáveis (*environmentally friendly*). Por serem muitas vezes biocompatíveis e biodegradáveis seu impacto ambiental pode ser menor do que o dos polímeros derivados de petróleo comumente utilizados, quando comprovado por sua análise de ciclo de vida. A limitação de aplicações destes materiais está diretamente ligada ao seu desempenho mecânico e ao alto custo de produção envolvido, principalmente devido ao baixo volume de produção. Novas possíveis aplicações precisam ser desenvolvidas para aumentar o volume de produção, e é a partir deste objetivo que blendas e compósitos envolvendo esses biopolímeros são estudados em todo o mundo.

Desta maneira, esta pesquisa pretende contribuir com esses desenvolvimentos, avaliando a morfologia e as propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação de compostos de poli(ácido lático)/poli(terftalado-co-butileno adipato) (PLA/PBAT) contendo argila montmorilonita e/ou extensores de cadeia, produzidos por mistura no estado fundido em extrusora corrotacional de rosca dupla.

Estes compostos têm como matriz polimérica uma blenda de dois polímeros biodegradáveis, porém um de origem natural e outro de origem sintética, e se destacam devido à melhoria em algumas propriedades e no processamento quando a argila nanométrica é adicionada à matriz polimérica. Porém, esses materiais podem sofrer degradação (redução de massa molar) quando processados, o que resulta em perda de propriedades e desempenho.

A fim de recuperar e/ou aumentar a massa molar dos compostos em questão, extensores de cadeia, um com alta e outro com média concentração de grupos epóxi, são adicionados ao processo, proporcionando melhoria significativa nas características do material, viabilizando a sua produção e mantendo sua biodegradabilidade.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biopolímeros

Segundo a organização não governamental *World Wide Fund* (WWF) (2013) a definição mais aceita para desenvolvimento sustentável é “o desenvolvimento capaz de suprir as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade de atender às necessidades das futuras gerações. É o desenvolvimento que não esgota os recursos para o futuro”. Essa definição surgiu na Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, criada pelas Nações Unidas para discutir e propor meios de harmonizar o desenvolvimento socioeconômico e a conservação ambiental.

Esta é uma preocupação que atinge todas as áreas de Pesquisa e Desenvolvimento e Inovação, inclusive a de Ciência e Engenharia dos Materiais, onde a crescente valorização dos fatores ambientais e dos princípios de sustentabilidade pela indústria e pelos consumidores estimula o desenvolvimento de uma nova geração de materiais, produtos e processos.

Essa nova geração se baseia no desenvolvimento de um portfólio sustentável, ecoeficiente e de custo competitivo, capaz de substituir *commodities* derivadas de petróleo nas mais diversas aplicações, tais como, embalagens, indústria automotiva, produção de bens de consumo, entre outras (MOHANTY et al., 2005).

O tempo de permanência dos polímeros no meio ambiente, a falta de espaço nos aterros, o esgotamento das fontes de petróleo, a preocupação com as emissões durante a incineração e o sufocamento de peixes, aves e animais por ingestão de polímeros de embalagens têm estimulado esforços para o desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis e produzidos a partir de fonte renovável.

Segundo a ABNT NBR 15448-1 (2008) os biopolímeros são materiais fabricados a partir de fontes renováveis (milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, soro de leite, etc.) que têm importância estratégica para o futuro, principalmente quando utilizam energia renovável em todo o seu ciclo de vida. Estes polímeros ou copolímeros têm atrativos sustentáveis, ecológicos e econômicos e as fontes renováveis possuem ciclo de vida mais curto quando comparadas às fontes fósseis, as quais levam milhares de anos para se formar, logo, a preservação de matérias-primas fósseis já é um benefício atrelado a esses materiais, além, da biodegradabilidade, redução de dióxido de carbono na atmosfera e do incentivo à utilização

de novas fontes renováveis para o desenvolvimento de novos materiais (MOHANTY et al., 2005 e BRITO et al., 2011).

A limitação de aplicações dos biopolímeros está diretamente ligada ao seu desempenho e ao alto custo de produção envolvido, principalmente devido ao baixo volume de produção. Para isso, blendas, compósitos e nanocompósitos têm sido desenvolvidos, a fim de melhorar propriedades como: processabilidade, resistência térmica, propriedades mecânicas, propriedades reológicas, impermeabilidade a gases e taxa de degradação, e por consequência, o desenvolvimento de novas possíveis aplicações e aumento da demanda (BRITO et al., 2011).

Os principais exemplos de biopolímeros derivados de fontes renováveis são os polímeros de celulose, como o acetato de celulose; os polímeros de amido, tais como ésteres de amido e o próprio amido; e os derivados de milho, por exemplo, o poli(ácido lático) (PLA). A taxa de crescimento das vendas maior que 20-30% ao ano tem criado grandes expectativas de crescimento econômico e de produção. O desafio de substituir os polímeros convencionais por biopolímeros biodegradáveis é o desenvolvimento de materiais que exibem estrutura e funcionalidade estáveis e resistentes à degradação microbiana e ambiental durante o armazenamento e utilização. Após o descarte, o material deve ter nenhum ou o menor impacto ambiental possível (MOHANTY et al., 2005).

A não biodegradabilidade da maioria dos polímeros produzidos a partir do petróleo contribui para o acúmulo de lixo plástico, o qual levará dezenas a centenas de anos para ser degradado pela natureza. Alguns polímeros podem ser reciclados e/ou reutilizados, a fim de manter o meio ambiente limpo e sem desperdício de recursos naturais, energia e água, porém esse é um processo complexo e muitas vezes inviável, sendo assim, a cinética de biodegradação é um fator importante a ser considerado e valorizado no desenvolvimento desses novos materiais como uma alternativa favorável ao meio ambiente, à sociedade e à economia (BRITO et al., 2011).

2.2 Biodegradação

A biodegradação é definida como a decomposição de um material orgânico em dióxido de carbono, água, metano, compostos inorgânicos ou biomassa, causada por atividade biológica, principalmente pela ação enzimática de microrganismos. A biodegradação de um

polímero ocorre quando o mesmo é usado como nutriente por um determinado conjunto de microrganismos (bactérias, fungo, algas), os quais devem possuir enzimas adequadas para romper algumas das ligações químicas da cadeia principal do polímero, sendo necessárias condições favoráveis de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio, para a atuação dos microrganismos (BASTIOLI, 2005 e DE PAOLI, 2008). A biodegradação pode ocorrer tanto na presença como na ausência de oxigênio, biodegradação aeróbica e anaeróbica respectivamente, e são representadas pela Reação 1 e Reação 2:

Biodegradação Aeróbica

$$C_{POLÍMERO} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + C_{RESÍDUO} + C_{BIOMASSA} \quad (1)$$

Biodegradação Anaeróbica

$$C_{POLÍMERO} \rightarrow CO_2 + CH_4 + H_2O + C_{RESÍDUO} + C_{BIOMASSA} \quad (2)$$

Polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural, podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação (em geral 180 dias ou menos) (ASTM D 6400-12, 2012; DIN EN 13432, 2000 e MOHANTY et al., 2005). Eles podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico dando origem ao polihidroxibutirato (PHB) e ao poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHB-HV), respectivamente, ou até mesmo serem derivados de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas. Outros polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de fontes fósseis, petróleo, ou da mistura entre biomassa e petróleo, como a policaprolactana (PCL) (MOHANTY et al., 2005 e BRITO et al., 2011).

É importante ressaltar que um biopolímero pode não ser biodegradável, pois esta característica depende da estrutura e da composição de suas cadeias poliméricas, assim como do ambiente a que o material está exposto (MOHANTY et al., 2005 e IKADA; TSUJI, 2000). O polietileno verde (PE verde), por exemplo, é um biopolímero, já que possui matéria-prima 100% renovável, mas não é biodegradável e sim reciclável (BRASKEM, 2013).

A representação de alguns polímeros biodegradáveis e compostáveis e alguns não biodegradáveis de acordo com sua matéria-prima segue na Figura 1.

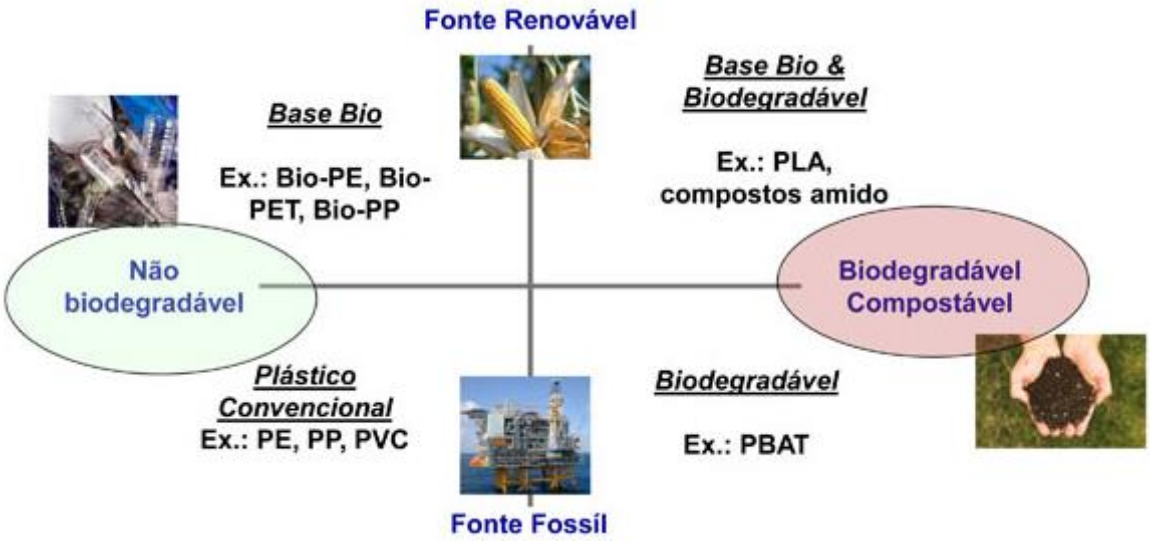


Figura 1 – Relação de alguns polímeros biodegradáveis e compostáveis e alguns não biodegradáveis de acordo com a matéria-prima
Fonte: ABICOM, 2013

A biodegradação está relacionada com a estrutura química, a massa molar, grau de cristalinidade, pureza, morfologia, composição do sistema, estabilizantes, tamanho e forma da superfície do sistema, local de implantação e mecanismos de hidrólise. A maior parte dos polímeros biodegradáveis descobertos durante os últimos vinte e cinco anos contém ligações hidrolisáveis de amida, éster, ureia, uretano em suas cadeias poliméricas; por isso, os polímeros biodegradáveis mais utilizados são os poliésteres que, por sua vez, podem ser divididos em dois grandes grupos, os alifáticos e os aromáticos (KOTEK et al., 2011).

Dentre os polímeros biodegradáveis, os que têm atraído mais atenção são os obtidos a partir de fontes renováveis, devido ao menor impacto ambiental causado com relação à sua origem, o balanço positivo de dióxido de carbono (CO_2) após compostagem, e a possibilidade de formação de um ciclo de vida fechado, como representado na Figura 2.

Deve-se ressaltar que outros polímeros provenientes de fonte renovável podem também apresentar ciclo de vida fechado, porém não são biodegradáveis, por exemplo, o PE verde.

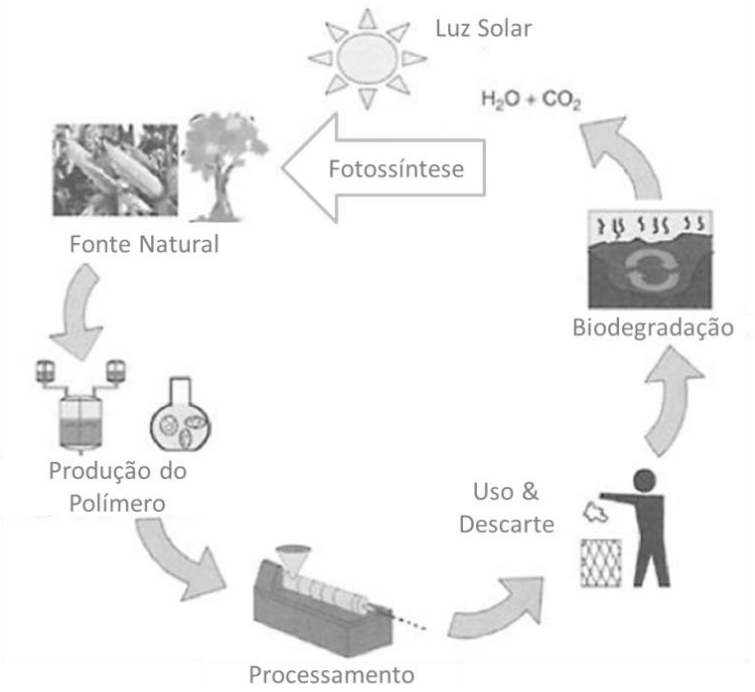


Figura 2 – Ciclo de vida de biopolímero biodegradável
Fonte: Autor, adaptado de Mohanty et al., 2005, p. 11

Biopolímeros biodegradáveis podem ser considerados uma importante alternativa para minimizar o problema associado à disposição dos resíduos sólidos, quando a reciclagem mecânica e/ou energética não for possível. Mas para ser uma alternativa é necessário demonstrar e comprovar que os impactos ambientais são mesmo minimizados e/ou evitados pela análise de ciclo de vida dos produtos. Este estudo é a relação produto/meio ambiente da extração dos recursos naturais, energia e água até sua disposição final como resíduo sólido, considerando as emissões geradas pelo ciclo e eliminadas no ar e na água (MOHANTY et al., 2005; BRITO et al., 2011 e ABCV, 2013).

Estes polímeros têm duas principais aplicações, a biomédica e a aplicação em indústria de embalagens e produtos de rápido descarte. A maioria dos biopolímeros biodegradáveis é utilizada para um dos propósitos, mas alguns são utilizados em ambas as aplicações, como o PLA, PCL e a quitina.

Na aplicação biomédica estes polímeros são utilizados em cirurgias (linhas de sutura e próteses, por exemplo), no uso farmacêutico e como tecidos de engenharia, estando sempre em contato com células e com o corpo humano. Como exigências governamentais, é necessário que esses materiais sejam não tóxicos, esterilizáveis e eficientes. É desejável, mas não indispensável, que sejam biocompatíveis, ou seja, não considerados corpos estranhos pelo

organismo humano. Devido a essas exigências e a alta tecnologia envolvida para uso atrelado à saúde, essa aplicação envolve altos custos e baixa produtividade (IKADA; TSUJI, 2000).

Na indústria de polímeros, os biopolímeros biodegradáveis são destinados principalmente às embalagens e aos produtos de rápido descarte devido à cinética de biodegradação. Alguns polímeros podem ser reciclados e/ou reutilizados, a fim de manter o meio ambiente limpo e sem desperdício de recursos naturais e energéticos, porém esse é um processo complexo e muitas vezes inviável. Em alguns casos é necessário descartar o material polimérico ou incinerá-lo, mas essas soluções poluem o meio ambiente. Se os polímeros utilizados forem biodegradáveis o seu descarte deixa de gerar algumas adversidades à fauna e à flora, logo, estes materiais podem ser considerados ambientalmente amigáveis (*environmentally friendly)*. O baixo custo de manufatura e o desempenho mecânico satisfatório são vantagens que se somadas ao quesito ambiental permitem uma maior aceitação do mercado consumidor (IKADA; TSUJI, 2000).

Os benefícios atrelados a esses materiais possibilitam vasta gama de aplicações, as quais inclui a agricultura, a pesca, a engenharia civil, embalagens de alimentos, cosméticos, entre outras.

Dentre os biopolímeros biodegradáveis, o PLA recebe uma especial atenção por ser um termoplástico de aspecto transparente que se preserva após processamento, além de propriedades mecânicas e térmicas interessantes para diversas aplicações (KRIKORIAN; POCHAN, 2003; KOPINKE; MACKENZIE, 1997 e MOHANTY et al, 2005).

2.3 PLA

De acordo com Mohanty et al. (2005) o PLA é um poliéster, termoplástico, rígido, alifático, linear que pode ser semicristalino ou totalmente amorfo dependendo da estereopureza do polímero de origem. O PLA pode ser classificado de acordo com sua estereoisomeria como poli(L-ácido lático) (L-PLA) que é a forma natural e mais comum do ácido, e poli(D-ácido lático) (D-PLA) que pode ser produzido por microrganismos ou através de racemização (KRIKORIAN e POCHAN, 2003). O D-PLA é muitas vezes incorporado ao L-PLA para otimizar a cinética de cristalização para processos e aplicações específicos.

O L-PLA pode ser preparado tanto por policondensação direta do ácido lático, quanto pela polimerização de abertura de anel de seu dímero cíclico na presença de catalisador, como

mostra a Figura 3, sendo a segunda forma de síntese a mais usual (MOHANTY et al. 2005 e NATURE WORKS, 2013).

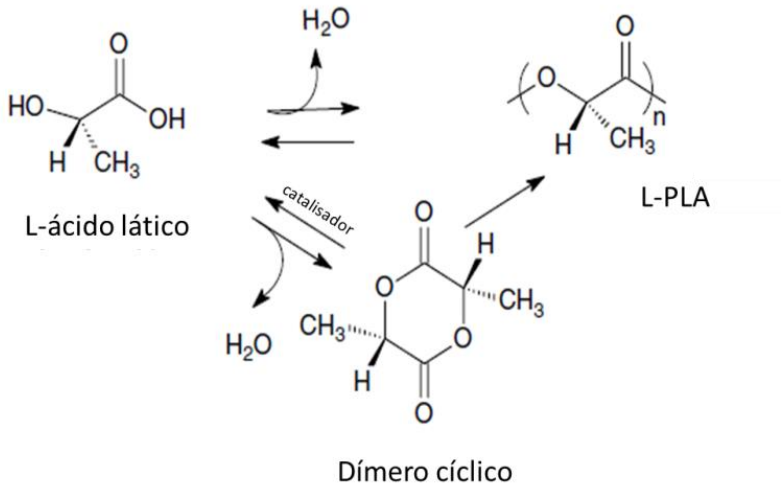


Figura 3 – Rotas de síntese de poli(L-ácido lático)
Fonte: Autor, adaptado de Mohanty et al., 2005, p. 529

O maior produtor de PLA no mundo é a empresa americana Nature Works. O PLA é comercializado como INGEO™ e é sintetizado a partir da dextrose, açúcar proveniente da fermentação do milho, mas pode ser feito a partir da batata, da cana-de-açúcar, da beterraba, além de outras fontes vegetais. Nos Estados Unidos o milho tem sido usado por ser um produto economicamente viável e destinado a inúmeros setores industriais e alimentício. Para a produção de PLA se usa menos do que 0,04% da produção global anual de milho, não havendo impacto no preço do alimento ou em sua cadeia de suprimentos. Este material não requer matéria-prima geneticamente modificada, e é um biopolímero biodegradável que pode sofrer degradação por hidrólise ou transesterificação (NATURE WORKS, 2013; KRIKORIAN; POCHAN, 2003 e KOPINKE; MACKENZIE, 1997).

Segundo a Nature Works (2013), futuramente o PLA poderá ser produzido a partir de matéria-prima celulósica, restos de produção agrícola e a partir de vegetais não consumidos em alimentos. A empresa ressalta que este biopolímero, ao ser utilizado como matéria-prima em substituição a outros de fonte sintética, pode reduzir em 75% os gases do efeito estufa produzidos em seu ciclo de vida, quando o produto final comparado é descartado em aterro sanitário.

Segundo Mohanty et al. (2005) o PLA é o único polímero que, em muitos aspectos, se comporta como o poli(tereftalato de etileno) (PET), o polipropileno (PP) e poliolefinas. Este

polímero pode ter uma ampla gama de aplicações devido à sua capacidade de ser cristalizado sob tensão e termicamente, às suas propriedades mecânicas satisfatórias e poder ser copolimerizado e processado em equipamentos comuns para termoplásticos. Além disso, tem capacidade de formar películas transparentes, fibras, ou ser moldado por injeção. O PLA também tem excelentes características organolépticas e é um potencial candidato para contato com alimentos e aplicações de embalagens. A Tabela 1, obtida a partir da literatura (IKADA; TSUJI, 2000 e KUMAR et al., 2010), ilustra as propriedades físicas do PLA.

Tabela 1 – Propriedades físicas do PLA

	PLA
Temperatura de fusão (T_m) / °C	140 – 190
Equilíbrio da temperatura de fusão (T_m^0) / °C	200 – 215
Temperatura de cristalização a frio (T_c) / °C	128,00
Temperatura de transição vítrea (T_g) / °C	50 – 66
Temperatura inicial de decomposição(T_i) / °C	293,96
Temperatura final de decomposição (T_f) / °C	462,62
Entalpia de fusão(ΔH_m) (x_c=100%) / J/g	93,70
Entalpia de cristalização a frio (ΔH_c) / J/g	9,12
Densidade (ρ) / g/cm^3	1,25 – 1,29
Coeficiente de solubilidade (CS) (25°C) / (J/cm^3)^{0,5}	21 – 23
Resistência à tração (σ) / MPa	12 – 230 / 4 – 5
Módulo de Young (E)/ MPa	700 – 1300 / 150 – 190
Porcentagem de alongamento (ε) / %	12 – 26 / 3 – 10
Resistência ao impacto (I)/ J/m	21,09

Fonte: Autor, adaptado de Ikada; Tsuji, 2000, p. 125 e Kumar et al., 2010, p. 8408, 8412 e 8413

Apesar desta combinação única de características, a viabilidade comercial historicamente tem sido limitada pelo custo de produção elevado. Até agora o PLA tem desfrutado de pouco sucesso na substituição de polímeros derivados de petróleo e aplicações de *commodities*, tendo seu principal uso nas aplicações biomédicas (MOHANTY et al., 2005) podendo ser usado em embalagens.

Com o intuito de aprimorar as propriedades do PLA, tais como estabilidade térmica, resistência mecânica, flexibilidade e permeabilidade a gases, e torná-lo mais competitivo em relação aos polímeros *commodities*, tem-se desenvolvido PLA modificado com bioplastificantes, como por exemplo, o poli(etilenoglicol) (PEG), copolímeros e blendas com

outros polímeros, biodegradáveis ou não, além de compósitos e nanocompósitos (KRIKORIAN; POCHAN, 2003; KOPINKE; MACKENZIE, 1997; MARTIN; AVÉROUS, 2001; CHANG et al., 2003; PILLA et al., 2010; KUMAR et al., 2010 e LEE et al., 2007).

As blendas de PLA com outros poliésteres biodegradáveis se destacam por produzir materiais mais flexíveis, mais resistentes e com larga gama de aplicações, sem deixar de ser biodegradável. Dentre elas a blenda de PLA com poli(tereftalato-co-butileno adipato) (PBAT) tem um notável lugar devido à efetiva melhoria nas propriedades mecânicas e na impermeabilidade aos gases, além da viabilidade de produção. Esta blenda em particular tem sido investigada por diversos autores (PILLA et al., 2010; KUMAR et al., 2010; YUAN; LIU e REN, 2009; YEH et al., 2009; SHAHLARI; LEE, 2012a; JIANG et al., 2006; WENG, 2013 e NAJAFI et al, 2011, 2012a e 2012b).

2.4 PBAT

O PBAT é uma resina polimérica de origem sintética comercialmente atraente, pois exibe propriedades úteis, além da biodegradabilidade total, sob condições ideais de compostagem, em poucos dias (BASF,2013). É um copoliéster alifático-aromático aleatório de adipato de butileno (BA) e tereftalato de butileno (BT) preparado por policondensação de 1,4-butanodiol, dimetiltereftalato e ácido adípico, na presença de catalisador. Este polímero deve a sua biodegradabilidade ao grupo adipato de butileno e a sua estabilidade e propriedades mecânicas ao grupo tereftalato de butileno, o que resulta em elevado alongamento, mas resistência à tração relativamente baixa (SHAHLARI; LEE, 2012a). A Figura 4 mostra a estrutura química do mero do PBAT e a Tabela 2 suas propriedades físicas.

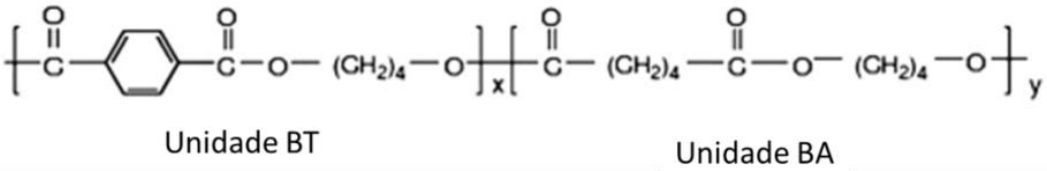


Figura 4 – Estrutura química do poli(tereftalato-co-butileno adipato)
Fonte: Autor, adaptado de Fukushima et al., 2012a, p. 1332

Tabela 2 – Propriedades físicas do PBAT

	PBAT
Temperatura de fusão (T_m) / °C	110 – 120
Temperatura de transição vítrea (T_g) / °C	-30 – -40
Temperatura de cristalização a frio (T_c) / °C	66,10
Temperatura inicial de decomposição(T_i) / °C	341,53
Temperatura final de decomposição (T_f) / °C	556,13
Entalpia de fusão(ΔH_m) / J/g	12,47
Entalpia de cristalização a frio (ΔH_c) / J/g	-3,90
Densidade (ρ) / g/cm^3	1,25 – 1,27
Resistência à tração (σ) / Mpa	11 – 44
Módulo de Young (E)/ Mpa	39,06
Porcentagem de alongamento (ε) / %	560 – 710
Resistência ao impacto (I)/ J/m	54,28

Fonte: Autor, adaptado Kumar et al., 2010, p. 8408, 8412 e 8413 e Basf, 2013

O PBAT é produzido e comercializado pela indústria alemã BASF sob o nome ECOFLEX®. A blenda de ECOFLEX® e PLA (Nature Works) também é produzida pela BASF e comercializada como ECOVIO® (BASF, 2013).

2.5 Blendas poliméricas

De acordo com Utracki (2002a) blendas poliméricas são materiais formados a partir da mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros, somente quando a concentração do menor componente exceder 2% em massa.

A produção de blendas poliméricas gera menos custo do que o desenvolvimento de novos polímeros e tecnicamente apresentam bom balanço das propriedades dos seus componentes.

As blendas podem ser classificadas de acordo com a miscibilidade de seus componentes. Segundo Utracki (1990) a miscibilidade das blendas é definida em termos termodinâmicos e ocorre quando seus componentes se unem intimamente sem a ocorrência de separação de fases.

As propriedades finais das blendas de valor técnico e comercial dependem diretamente da compatibilidade entre seus componentes. Quando polímeros são misturados e geram materiais de propriedades adequadas para determinadas aplicações pode-se dizer que são compatíveis, mas caso o contrário ocorra, se faz necessário o uso de compatibilizantes na formulação.

As blendas poliméricas também podem ser classificadas de acordo com a sua morfologia. Esta característica pode ditar as possíveis aplicações para as blendas, pois influencia diretamente nas propriedades do material. Existem duas morfologias comumente encontradas: a de dispersão em gotas, a qual apresenta gotas de uma fase dispersa no interior de uma matriz; e a cocontínua ou lamelar, a qual as fases dos polímeros constituintes encontram-se dispersas na forma de lâminas intercaladas. A primeira morfologia é indicada para aplicações de alta resistência mecânica, e a segunda para produtos que necessitam de boa propriedade de barreira.

Demarquette (1994) salienta que a morfologia das blendas depende essencialmente das propriedades reológicas de seus componentes, da composição, das condições de processamento e da compatibilidade entre seus constituintes, influenciando diretamente nas propriedades finais do novo material.

Utracki (2002b) enfatiza que a compatibilização entre os componentes da blenda permite a redução da tensão interfacial entre os mesmo, facilitando a dispersão fina e aumentando a aderência entre as fases no estado sólido; promove estabilização da morfologia pela redução do tamanho da partícula da fase dispersa e redução da coalescência, que está relacionada com o impedimento estérico, proveniente das moléculas do compatibilizante; e, além disso, melhora a adesão na interface entre as fases, resultando na melhoria de propriedades termomecânicas.

O tamanho e a distribuição de tamanho da fase dispersa dependem diretamente do fenômeno de coalescência. Este fenômeno é a união de duas ou mais partículas menores da fase dispersa, formando uma partícula maior, com a finalidade de minimizar a energia livre do sistema, reduzindo a área entre os polímeros que constituem a blenda. Este fenômeno pode ocorrer durante e após o processamento, denominando-se coalescência dinâmica e coalescência estática, respectivamente (SOUZA; DEMARQUETTE, 2002).

A coalescência depende principalmente do número de colisões entre as partículas e da habilidade da blenda drenar o filme existente entre as partículas, até que a espessura crítica seja atingida, possibilitando a união. A coalescência é reduzida na presença de agentes compatibilizantes na interface entre os constituintes da blenda polimérica, pois o mesmo

dificulta a mobilidade da interface, e favorece a repulsão entre as partículas da fase dispersa, necessitando de uma força maior para que as partículas se aproximem e a coalescência ocorra (SOUZA; DEMARQUETTE, 2002).

2.5.1 Blenda PLA/PBAT

Segundo Jiang et al. (2006) ambos, PLA e PBAT são polímeros biodegradáveis, um de origem renovável e outro de origem sintética, respectivamente. Eles são materiais termoplásticos que podem ser processados utilizando métodos de processamento de polímeros convencionais. O PLA tem resistência à tração e módulo de Young elevados, mas é quebradiço (deformação na ruptura de 3,8%), enquanto o PBAT é flexível e resistente (deformação na ruptura de 710%). Em vista de suas propriedades complementares, a blenda de PLA com PBAT se torna uma escolha natural para melhorar as propriedades de PLA sem comprometer a sua biodegradabilidade.

Yeh et al. (2010) estudaram a compatibilidade, cristalização e propriedades mecânicas das blendas PLA/PBAT em proporções diferentes produzidas por mistura no estado fundido. Segundo esse estudo, o PBAT é um copoliéster biodegradável altamente hidrofílico e de melhor processabilidade quando comparado a outros ésteres, além disso, apresenta melhor aderência e compatibilidade com polímeros naturais. Após a mistura no estado fundido, as carbonilas do PBAT o tornam miscível ou parcialmente miscível ao PLA, porém a uma porcentagem, em massa, de 2,5% ou menos. Os resultados mostraram que o PBAT efetivamente aumenta a resistência e a flexibilidade do PLA, e além de dificultar sua cristalização, promove mudanças mínimas na Tg da matriz, de 62°C para 59°C. Observou-se que conforme o PBAT é adicionado à mistura a blenda se torna imiscível (de 5 a 20% em massa). A mistura passa a ser composta por um sistema imiscível de duas fases com o PBAT uniformemente disperso na forma de domínios de 300 nm no interior da matriz de PLA e a resistência à tração e módulo do PLA são diminuídos, no entanto, o alongamento e a resistência à ruptura aumentam drasticamente, desta maneira, o modo de falha muda de ruptura frágil para fratura dúctil (JIANG et al., 2006 e PILLA et al., 2010).

Por se tratar de uma blenda imiscível a concentrações maiores, suas propriedades dependem do grau de compatibilidade entre seus componentes, além das propriedades morfológicas e de processamento de cada fase (KUMAR et al., 2006), sendo assim, agentes

compatibilizantes como anidrido maleico, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano e metacrilato de glicidila (GMA) são adicionados à mistura para reduzir a tensão superficial entre as fases da blenda, melhorando a interface e evitando a coalescência das partículas da fase dispersa durante o processamento e a biodegradação, e por consequência otimiza-se as propriedades desejadas às aplicações industriais (KUMAR et al., 2010; PILLA et al., 2010; YUAN; LIU e REN, 2009 e BRITO et al, 2013).

2.5.2 Biodegradação da blenda PLA/PBAT

Sob condições ideais de compostagem, o PLA sofre biodegradação devido à presença dos microrganismos que aceleram os mecanismos de hidrólise, sendo seus produtos decompostos a dióxido de carbono e água. Resultados existentes na literatura demonstraram que as amostras de PLA degradam de três a seis semanas, dependendo da espessura do corpo de prova (WENG et al., 2013).

O mesmo pode ser dito em relação ao PBAT. Este polímero pode ser totalmente degradado sob condições ideais de compostagem, por isso este tem sido utilizado como filme plástico biodegradável. A biodegradação do PBAT é causada principalmente pela degradação microbiana e hidrólise. Além disso, a estrutura do BA é mais suscetível à hidrólise do que a estrutura BT e a taxa de biodegradação da porção não cristalina do PBAT é mais rápida do que a da porção cristalina (WENG et al., 2013 e KIJICHAVENGKUL et al., 2010).

Observa-se que quando ocorre cisão da cadeia principal (éster) do PBAT por hidrólise, moléculas ou oligômeros menores são gerados, aumentando o número de álcool e ácido carboxílico do sistema e diminuindo os grupos carbonílicos cetônicos. Essa redução de carbonílas pode ser estimulada por reações enzimáticas desencadeadas por microrganismos (KIJICHAVENGKUL et al., 2010).

Segundo a pesquisa de Weng et al. (2013) o PLA afeta a taxa de biodegradação da blenda PLA/PBAT. Os produtos da degradação do PLA promovem a hidrólise do PBAT, entretanto, o produto da degradação do PBAT não promove a hidrólise de PLA. Apesar da notoriedade desta blenda polimérica, muito pouco foi avaliado sobre o comportamento da biodegradação da mesma. O estudo de Weng et al. (2013) conclui que a taxa de degradação da blenda PLA/PBAT é diferente das taxas de biodegradação dos polímeros avaliados individualmente.

A incorporação de filamentos, de organopartículas nanométricas de argila nas blendas de PLA, é uma alternativa bastante atraente para a redução de custo e obtenção de propriedades mecânicas e termomecânicas otimizadas, além de agilizar a biodegradação, proporcionar maior impermeabilidade a gases e menor inflamabilidade (SHAHLARI; LEE, 2012a). Recentemente diversas pesquisas vêm sendo feitas com a finalidade de desenvolver esses compósitos com carga de reforço que possam ser aplicados em embalagens e em outras aplicações (RAY; BOUSMINA, 2005; PLUTA, 2006; CHANG et al., 2003; CHEN et al., 2005 e NAJAFI et al., 2011; 2012a e 2012b).

2.6 Nanocompósitos de matriz polimérica biodegradável

Cargas inorgânicas são constantemente incorporadas aos polímeros, sejam elas sintéticas ou minerais, com o objetivo de melhorar propriedades, como resistência mecânica, térmica e à luz ultravioleta (UV); além de proporcionar alta impermeabilidade a gases, baixa expansibilidade e boa flexibilidade de processamento, e possivelmente redução de custo, mantendo boas propriedades óticas (evitando a opacificação do material). Estes compósitos tradicionais são baseados em dispersões microscópicas das cargas dentro do polímero. Desde meados dos anos 80, um novo tipo de compósito polímero/carga vem sendo estudado: o nanocompósito (ANADÃO et al., 2011).

Nanocompósitos constituem uma nova classe de materiais nos quais pelo menos uma das dimensões da partícula dispersa no polímero possui dimensão nanométrica. Estes novos compostos são importantes devido à sua dispersão em nanoescala, mesmo com baixo nível de incorporação da nanopartícula (≤ 5%, em massa), o que resulta em elevada razão de aspecto e área superficial. A eficiência do reforço nos nanocompósitos pode corresponder a dos compósitos convencionais com 40-50% de carga clássica de reforço (RAY; BOUSMINA, 2005).

Várias nanopartículas de reforço estão sendo desenvolvidas atualmente, como nanowhiskers de celulose, nanotubos de carbono, mas as mais estudadas e utilizadas nestes compósitos são as argilas esmectíticas, que são silicatos com morfologia lamelar, com lados da ordem de micrometros e espessura nanométrica (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Estas partículas de silicato se destacam devido à sua fácil disponibilidade, baixo custo e por serem ambientalmente amigáveis (RAY; OKAMOTO, 2003).

Ray e Bousmina (2005) analisaram compósitos biodegradáveis contendo nanoargila e concluíram que as propriedades de nanocompósitos, em geral, são altamente dependentes da dispersão das partículas na matriz de polímero e da interação entre o polímero e as partículas. Esta interação entre as partículas e a matriz de polímero se torna mais complicada no caso de blendas poliméricas.

Em alguns nanocompósitos de blendas poliméricas as partículas têm afetado significativamente a morfologia da mistura, reduzindo a dispersão da carga na fase dominante, interferindo nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas (SHAHLARI; LEE, 2012a e KUMAR et al., 2010), sendo assim, a compatibilização entre as fases precisa ser preservada, restaurada ou intensificada (NAJAFI et al., 2011, 2012a e 2012b).

2.6.1 Estrutura dos argilominerais

As argilas esmectíticas são filossilicatos do tipo 2:1. A Figura 5 ilustra a estrutura da esmectita. Estes silicatos são formados por dois planos ou folhas de silicatos tetraédricos, com uma folha central de octaedros unida entre si por oxigênios comuns às folhas, por isso a relação 2:1 (RAY; OKAMOTO, 2003).

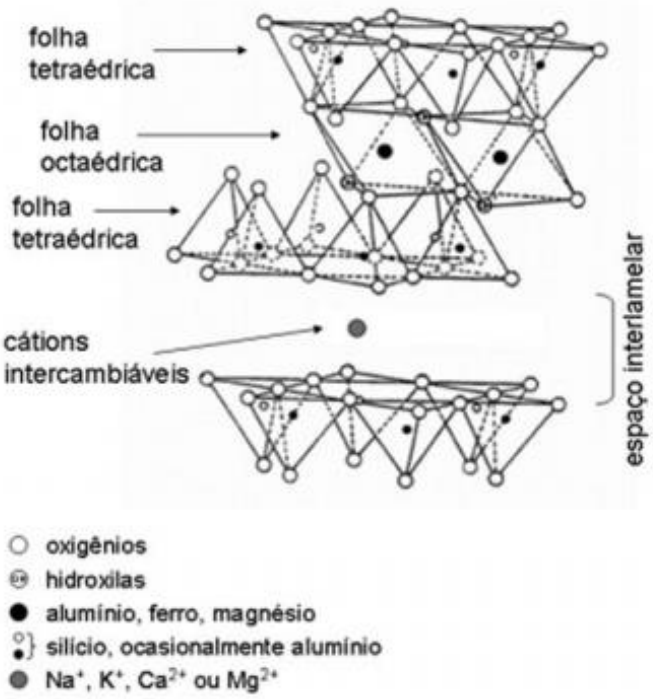


Figura 5 – Representação da estrutura dos argilominerais do grupo das esmectitas
Fonte: Teixeira-Neto; Teixeira-Neto, 2009, p. 810

Dentro do grupo das esmectitas destacam-se a montmorilonita (MMT), devido a sua maior exploração industrial, a hectorita e a saponita.

Segundo o estudo de Ray e Bousmina (2005) duas características particulares dos silicatos lamelares são geralmente consideradas para a preparação desses nanocompósitos: a primeira é a possibilidade das partículas de silicato se dispersar em camadas individuais na matriz polimérica; e a segunda característica é a capacidade de modificar a estrutura química da sua superfície por meio de troca iônica com cátions orgânicos e inorgânicos. Estas duas características, uma vez relacionadas, influenciam no grau de dispersão do silicato na matriz polimérica, logo, o cátion interlamelar tem participação significativa na estrutura do compósito, pois o aumento de propriedade com baixo teor de argila não pode ser atribuído apenas à introdução de um material inorgânico de alto módulo na estrutura polimérica; tem que se levar em conta a boa interação da carga com o polímero.

Estes silicatos geralmente contêm os cátions Na^+ ou K^+, sendo assim, são apenas compatíveis aos polímeros hidrofílicos (polares), tais como poli(óxido de etileno) (PEO), o poli(álcool vinílico) (PVA), etc. Para tornar silicatos lamelares compatíveis em matrizes poliméricas hidrofóbicas (apolares), que é o caso de muitos polímeros biodegradáveis, deve-se converter a superfície hidrofílica do silicato a uma organofílica. Realiza-se um tratamento superficial de modificação química nas lamelas desses argilominerais utilizando substâncias orgânicas modificadoras como, amônio, fosfônio, imidazol, anilina, líquidos iônicos e oligômeros. Esse tratamento consiste em uma troca iônica de cátions superficiais das lamelas (geralmente o sódio) e cátions orgânicos da substância adicionada – organofiliação – e é representado na Figura 6. Essa modificação estrutural permite que ocorra intercalação e/ou esfoliação devido à compatibilização entre as fases das lamelas inorgânicas de argila e a matriz polimérica orgânica (RAY; BOUSMINA, 2005 e TEIXEIR-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

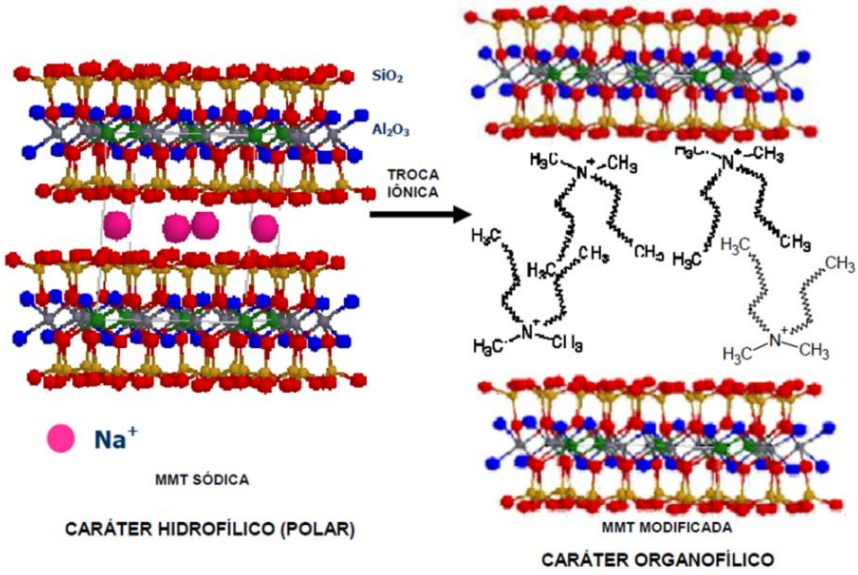


Figura 6 – Esquema da modificação química da argila montmorilonita
Fonte: Santos, 2011, p. 7

Tal fenômeno faz com que a energia superficial diminua o que resulta em uma menor interação entre as folhas do silicato, melhorando assim a sua separação tornando o material mais compatível com matrizes poliméricas. Outro importante efeito dos modificadores é o decréscimo das interações entre as próprias camadas do argilomineral fazendo com que a intercalação das cadeias poliméricas e a delaminação da argila seja facilitada. O sal de amônio quaternário é um dos modificadores mais utilizados, dada a enorme gama de possíveis radicais ligados ao nitrogênio como: benzila, hidroxietila, grupos contendo um ou dois radicais alquila longos derivados de ácidos graxos, etc. (RAY; BOUSMINA, 2005 e SANTOS, 2011).

Santos (2011) destaca em seu estudo que quanto maior o tamanho e a quantidade de modificadores maiores serão as interações entre polímero-modificador e argila-modificador, porém, menor será a interação polímero-argila. Desta maneira, a quantidade ótima de sal orgânico entre as lamelas de silicato fica em torno de 35-45% em massa.

O modo como as cadeias de sal de amônio se intercalam possui direta dependência com a densidade de empacotamento, temperatura do sistema e o comprimento de suas cadeias alquílicas. À medida que a temperatura do sistema aumenta (por exemplo, na intercalação no estado fundido), o modificador funde e gradualmente incha a argila, porém, a baixa estabilidade térmica desses sais de amônio quaternário gera produtos de degradação (via eliminação de Hoffman) que causam o aparecimento de cor e o excesso do mesmo pode

ocasionar perda de estabilidade térmica e propriedades finais do nanocompósito (SANTOS, 2011).

A MMT é mundialmente comercializada pela empresa americana Southern Clay Products e Rockwood Additives com o nome de Cloisite®. A Cloisite®20A, é o nome comercial da MMT modificada com sal de amônio quaternário (dialquildimetilamonio) cuja estrutura molecular está esquematizada na Figura 7 (SOUTHERN CLAY, 2013).

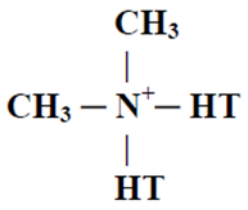


Figura 7 – Estrutura molecular do sal de amônio quartenário
HT: Gordura *(tallow)* hidrogenada (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)
Fonte: Southern Clay, 2013

2.6.2 Estrutura dos nanocompósitos

As propriedades dos nanocompósitos são fortemente influenciadas pela forma em que a carga está dispersa no polímero. Três tipos de estrutura de compósitos podem ser obtidos de acordo com o tipo de filossilicato ou silicato lamelar, com o cátion orgânico introduzido entre as lamelas do silicato, como polímero matriz e com o método de obtenção dos nanocompósitos. Essas estruturas são as seguintes: a) microcompósito: quando não é possível intercalar o polímero entre as lamelas do silicato; b) nanocompósito com estrutura intercalada: as cadeias de polímero se intercalam entre as lamelas do silicato (neste caso, como as cadeias do polímero são inseridas dentro do espaço interlamelar, há um aumento da distância entre as camadas) e c) nanocompósitos de estrutura delaminada ou esfoliada: as camadas dos silicatos são completamente dispersas de maneira uniforme no polímero, (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). A Figura 8 representa esquematicamente os tipos de estruturas que se formam.

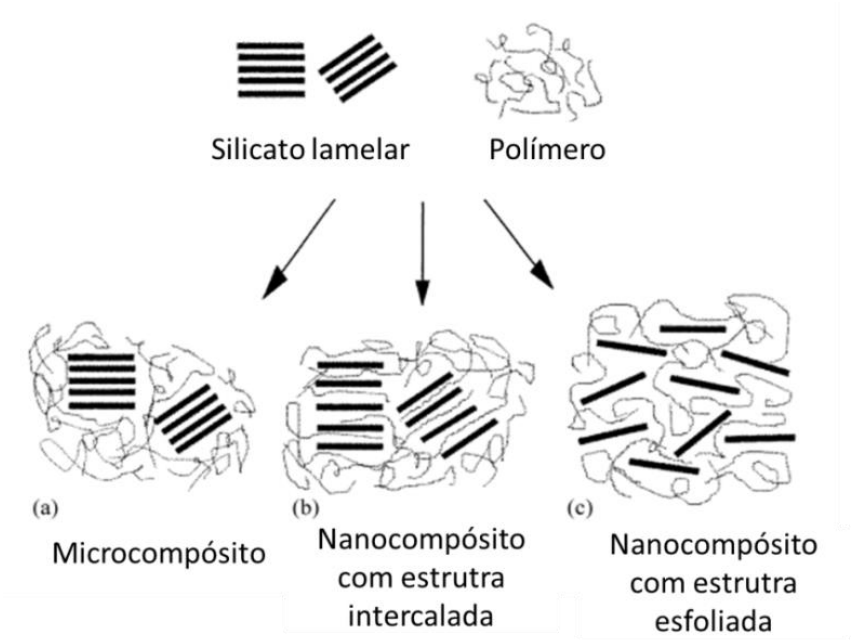


Figura 8 – Esquema dos diferentes tipos de estruturas dos compósitos polímero/silicato
Fonte: Autor, adaptado de Alexandre; Dubois, 2000, p. 5

Dentre as estruturas possíveis de nanocompósitos a de maior reforço proporcionado pela argila na matriz é a de morfologia esfoliada, porque é essa a configuração que a máxima interação entre a superfície da carga e as cadeias poliméricas. Todavia, não é fácil se obter a total delaminação de argila na matriz polimérica, a maioria dos nanocompósitos poliméricos produzidos apresentam uma mistura de aglomerados menores com parcial intercalação-esfoliação. Isso se deve a grande anisotropia do argilomineral, com dimensões laterais que variam de 100 até 1000 nm, e mesmo quando separadas as lamelas de argila podem voltar a interagir entre si, agregando-se novamente, por isso é necessário haver uma boa aderência da nanocarga com a matriz (SANTOS, 2011 e RAY; BOUSMINA, 2005).

No estudo de nanocompósitos polímero-argila, a análise de Difração de Raios X (DRX) é utilizada para identificar o grau de intercalação ou esfoliação da nanoargila na matriz polimérica. Com esta técnica é possível determinar o espaçamento das camadas do silicato, pois sua morfologia de camadas empilhadas faz com que os raios X difratem mostrando a distância entre o topo de uma camada até o topo da próxima camada (distância basal ou interlamenar), representada pelo espaçamento $d_{001.}$ Quando uma molécula do polímero intercala entre as galerias da camada de argila, o espaçamento basal aumenta (MAZUR, 2012).

Quando a distância interplanar excede 8 nm (80 Å) nos nanocompósitos poliméricos ou quando as lamelas se tornam relativamente desordenadas e levam à formação de

nanocompósito esfoliado, nenhum pico é observado nos difratogramas de DRX, devido à perda do registro estrutural das camadas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

Segundo a Lei de Bragg, quando o polímero semicristalino é exposto a um feixe monocromático de raios X, cada célula unitária do mesmo é capaz de difratar os raios X. A frente de onda é completamente anulada, exceto nas direções em que os efeitos das células unitárias vizinhas provocam uma interferência construtiva completa. Somente nestas direções é que aparece um feixe difratado de raios X (MAZUR, 2012).

O cálculo da distância interplanar é realizado segundo a Lei de Bragg mostrada na Equação 1.

$$n\lambda=2d\,\mathrm{sen}\theta \qquad (1)$$

onde: n é a ordem de difração (1, quando se relacionam a primeira camada e a segunda camada de molécula; 2, a primeira e a terceira, e assim sucessivamente); λ é o comprimento de onda da radiação incidente; d é a distância entre os planos de reflexão que possuem índices de Miller; e θ é o ângulo de incidência.

A fim de se obter a melhor morfologia possível, a adição de argilas nas matrizes poliméricas pode ser realizada por quatro técnicas de preparação: dispersão por solução, polimerização *in situ* entre as camadas de argilas, intercalação no polímero fundido e síntese do próprio nanocompósito, com mistura de monômeros e pasta de argila (MESSERSMITH; GIANNELIS, 1994).

Os trabalhos baseados na obtenção de nanocompósitos por meio da intercalação no polímero fundido são os mais recentes. Segundo Chen e Yoon (2005), este é o método que mais se aproxima do processo usualmente utilizado na indústria, e sua maior vantagem é a não utilização de solvente. Devido a sua simplicidade e viabilidade econômica, este método pode ser utilizado em grande escala.

2.6.2.1 Biodegradação de nanocompósitos de matriz polimérica biodegradável

Em nanocompósitos biodegradáveis com argila organofílica, em condições de compostagem, a biodegradação é acompanhada pela degradação hidrolítica que pode ser acelerada devido à presença de hidroxilas nas camadas de silicato, agindo como catalisadores

(SOUZA, 2013 e FUKUSHIMA et al., 2012b). A argila, porém, pode ocasionar o inverso, caso esta seja um agente de nucleação no nanocompósito, fazendo com que este tenha maior cristalinidade que o polímero puro. E caso a nanocarga se torne uma barreira às moléculas de água, também pode retardar a degradação hidrolítica. Pesquisas apontam que após certo tempo (cerca de 1 mês) a água do ambiente ultrapassa a barreira da nanocarga e esta passa a ser um catalisador na hidrólise, promovendo consequentemente a aceleração da biodegradação desses nanocompósitos em condições de compostagem (SOUZA, 2013 e RAY; OKAMOTO, 2003).

É importante ressaltar que a biodegradação é um processo positivo que caracteriza esses compostos em estudo como vantajosos para aplicações com menor impacto ao meio ambiente após o seu descarte em aterros sanitários, e favorece-la é um ponto importante para o desenvolvimento desses materiais.

Para garantir a utilização desses materiais biodegradáveis é necessário que esses materiais mantenham suas propriedades mecânicas e térmicas durante o processamento e durante o seu consumo. Desta maneira, as degradações que podem ocorrer durante os processos de manufatura devem ser evitadas, pois as mesmas fazem com que propriedades importantes sejam perdidas.

2.7 Degradação termomecânica em polímeros biodegradáveis

A partir dos resultados encontrados na literatura observa-se que a incorporação de MMT no PLA, por exemplo, melhora a eficiência das propriedades mecânicas e de permeabilidade quando as nanopartículas encontram-se esfoliadas na matriz; porém, durante o processamento (extrusão ou injeção), degradações podem ocorrer devido às altas temperaturas e a presença de umidade, resultando na diminuição de sua massa molar, viscosidade, proporcionando instabilidade térmica e interferindo negativamente nas propriedades mecânicas (MOHANTY et al., 2005 e SANTOS, 2011).

Durante a mistura em estado fundido o aquecimento desencadeia algumas reações indesejáveis, como hidrólises, cisão randômica da cadeia principal, despolimerização, oxidação transesterificação intercadeia e intramolecular (KOPINKE; MACKENZIE, 1997; NICOLAE; GRIGORESCU; GABOR, 2008; NAJAFI, 2011 e GUPTA; DESHMUKH, 1982). Considerando que a taxa de degradação é aumentada com a adição de argila na matriz

polimérica, principalmente pela hidrólise e cisão de cadeia, é um desafio controlar essas reações adversas durante o processamento dos nanocompósitos (NAJAFI et al., 2012a e SOUZA, 2013).

Segundo as pesquisas de Someya, Kondo e Shibata (2006) e Kotek et al. (2011), além da melhoria em suas propriedades, a taxa de degradação de nanocompósitos de PBAT/MMT também é intensificada, isso porque as reações hidrolíticas são desencadeadas, sendo a hidrólise o mecanismo de degradação predominante neste polímero.

Durante o processamento os modificadores orgânicos presentes na MMT podem ser degradados ocasionando a redução da estabilidade dos nanocompóitos (SOUZA, 2013).

2.7.1 Hidrólise

Segundo Mohanty et al. (2005) e Najafi (2011) hidrólise é a degradação baseada na quebra da cadeia do polímero em duas subcadeias devido à presença de água. A redução da massa molar do poliéster é causada pela quebra do grupo éster, randomicamente. A taxa dessa reação está diretamente ligada à concentração de água, à catálise ácida ou básica, à morfologia do polímero e à temperatura.

Existem dois desafios a ser superados no caso da hidrólise do PLA: a alta permeabilidade do PLA e a hidrólise autocatalítica. No primeiro, devido a fácil penetração homogênea de água, e no segundo, devido ao progresso de degradação (MOHANTY et al., 2005). A Figura 9 e Figura 10 ilustram os mecanismos de hidrólise e de hidrólise autocatalítica do PLA, respectivamente.

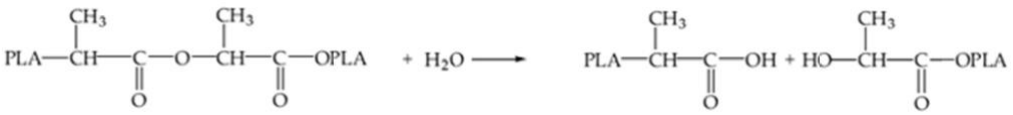


Figura 9 – Hidrólise do PLA
Fonte: Mohanty et al., 2005, p. 555

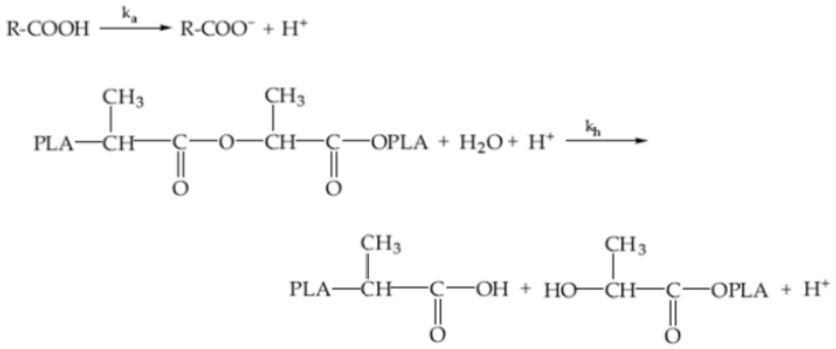


Figura 10 – Hidrólise autocatalítica do PLA
Fonte: Mohanty et al., 2005, p. 556

Uma eficiente maneira de evitar a hidrólise do PLA é controlar a temperatura, mantendo-a abaixo de 150-215°C, pois nesta faixa a hidrólise é dominante; utilizar aditivos com os grupos terminais Cl ou NH_2; ou adicionar ao ambiente reacional impurezas hidrofílicas como ácidos carboxílicos, a fim de reagir com a água, promovendo maior estabilidade térmica e maior resistência a sofrer degradação por hidrólise (NAJAFI, 2011).

2.7.2 Cisão de cadeia

De acordo com os estudos de Najafi (2011) e Kopinke e Mackenzie (1997) a cisão de cadeia é um outro mecanismo de degradação que reduz a massa molar das cadeias poliméricas de PLA e consequentemente prejudica as propriedades físicas do mesmo. Este mecanismo se dá randomicamente na cadeia polimérica, inicia-se a 180°C e por volta de 270-360°C é o mecanismo dominante.

Na estrutura química do poliéster têm-se duas ligações suscetíveis a cisão: uma C-O e uma C-C. Segundo Gupta e Deshmukh (1982) a ligação C-O é rompida mais facilmente na degradação térmica do PLA.

Souza (2013) constatou que a argila MMT pode promover a cisão de cadeia de polímeros durante o processamento.

2.7.3 Transesterificação

A transesterificação é considerada muitas vezes uma reação indesejada, pois pode reduzir a massa molar dos polímeros e aumentar a polidispersividade. Esse mecanismo é dominante no processo de degradação do PLA por volta dos 200°C, promovendo a formação de oligômeros cíclicos. A presença de monômeros, oligômeros e hidroxilas são fatores que aceleram a transesterificação (KOPINKE; MACKENZIE, 1997 e NAJAFI, 2011).

Existem dois tipos de transesterificação: a intramolecular e a intermolecular. A primeira se caracteriza por formar oligômeros cíclicos e a segunda, por afetar a sequência do segmento polimérico.

Baseado no mecanismo comum de transesterificação, transição cíclica e a oxidação, em altas temperaturas (300-500°C), desencadeiam a formação de oleofinas e de radicais livres (KOPINKE; MACKENZIE, 1997; NAJAFI, 2011 e GUPTA; DESHMUKH, 1982).

Segundo a literatura a estabilidade térmica é fortemente verificada dependendo da natureza dos grupos reativos finais do PLA, incluindo o OH-, COOH-, Cl- e NH_2- (MOHANTY et al., 2005). Logo, aditivos reativos a essas terminações são incorporados ao processo para evitar a degradação propiciada pelos mecanismos descritos, assim como o controle de temperatura durante a síntese e o processamento.

2.8 Extensores de cadeia

Estudos apontam que as propriedades físicas e mecânicas do PLA são melhoradas quando se aumenta sua massa molar (LIU et al., 2010). Este fenômeno também é observado quando extensores de cadeia são adicionados à estrutura do nanocompósito (LI; HUNEAULT, 2011).

Os extensores de cadeia são elementos estruturais adicionados ao polímero com a finalidade de controlar sua degradação através da recuperação da massa molar perdida por reações adversas que ocorrem na síntese ou processamento. Estudos mostraram para o caso do PLA que o copolímero estireno-acrilato modificado com funções epóxi (cujo nome comercial é Joncryl®) é considerado o mais eficiente extensor de cadeia, o qual influencia fortemente o aumento da massa molar, modifica as propriedades reológicas, ajuda no controle da

degradação térmica e melhora o desempenho das propriedades termofísicas do nanocompósito de PLA (NAJAFI et al., 2012a e VILLALOBOS et al., 2006).

O Joncryl® é um copolímero estireno-acrilato modificado com funções epóxi comercializada pela BASF. Tem baixa massa molar, é produzido via polimerização por radical livre a altas temperaturas. Tem estrutura randômica, apresenta-se tanto na forma líquida (fluido) ou sólida (*flake*) e é incolor. Sua estrutura é esquematizada na Figura 11.

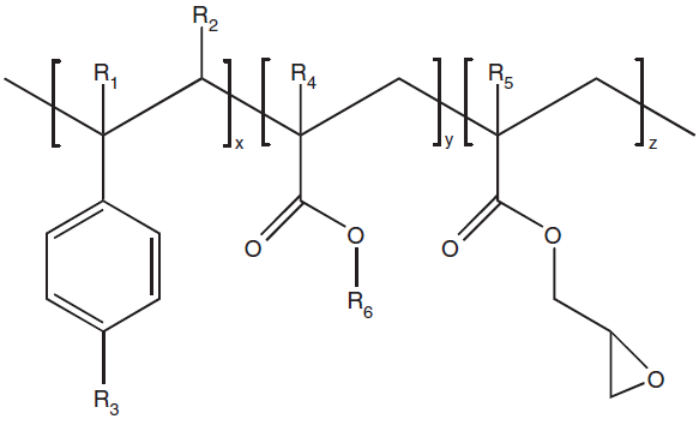


Figura 11 – Estrutura geral dos extensores de cadeia multi-funcionais de estireno-acrilato
R1-R5 são H, CH_3, ou um grupo alquil;
R6 é um grupo alquil; e X, Y e Z são, cada um, entre 1 e 20
Fonte: Villalobos, 2006, p. 3228

Os extensores de cadeia promovem a formação de longas cadeias cruzadas entre o mesmo e o polímero a ser recuperado. O Joncryl® reage muito bem com poliésteres, poliamidas, PET entre outros termoplásticos. Sua estrutura apresenta cerca de 10 tipos de grupos reativos entre eles os grupos epóxi, hidroxila e carbonila. Estes grupos funcionais facilitam a reação entre o extensor e o termoplástico promovendo a reconexão das cadeias degradadas enquanto os termoplásticos são sintetizados, processados, reprocessados ou reciclados. Essa reação promove o aumento da massa molar e modificam propriedades mecânicas, térmicas e óticas dos materiais (MEER, 2012). A Figura 12 ilustra a reação entre o extensor e as cadeias do polímero degradado termicamente.

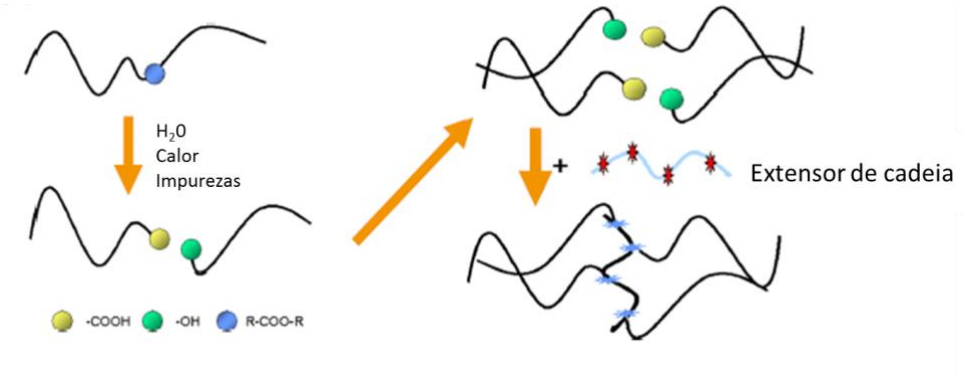


Figura 12 – Esquema da reação do extensor de cadeia com o termoplástico degradado
Fonte: Autor, adaptado de Meer, 2012, p. 6

Os grupos epóxi do Joncryl® podem teoricamente reagir ao mesmo tempo com hidroxilas e grupos carboxílicos presentes no poliéster, mesmo que as reações eletrolíticas sejam mais favoráveis com os carboxílicos, por terem reatividade superior. Isso ocorre, pois o grupo epóxi do extensor de cadeia reage com os grupos carboxílicos finais do poliéster, desta maneira, o excesso de grupos epóxi reage com as hidroxilas existentes no poliéster e as novas que se formarão com a reação. Essa reação é apresentada na Figura 13 (NAJAFI, 2011).

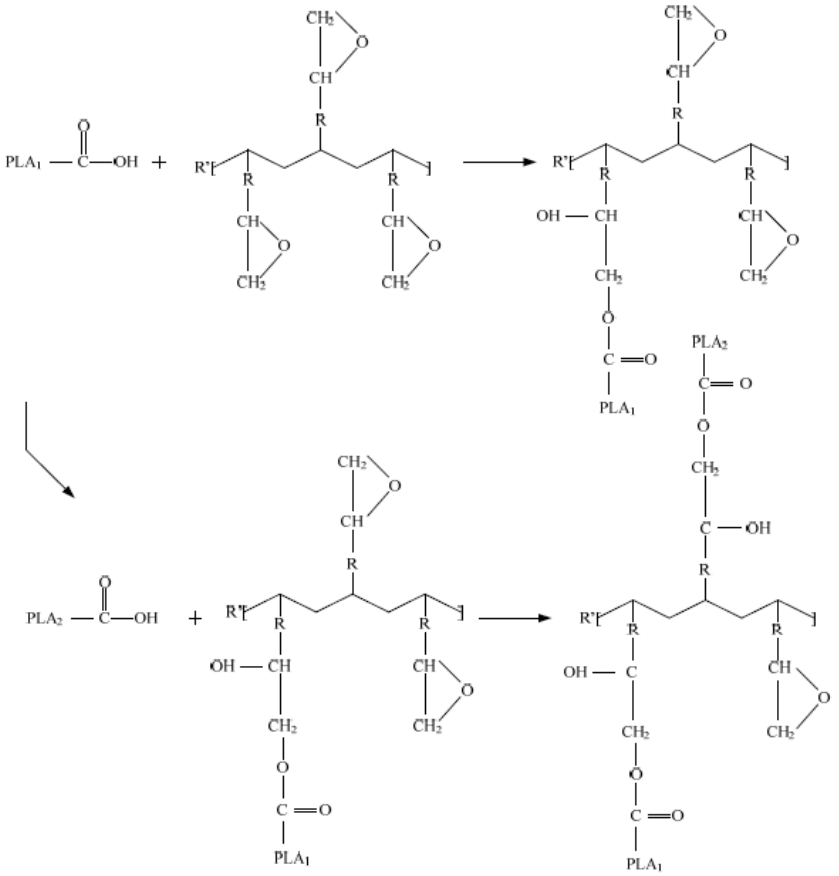


Figura 13 – Esquema da reação Joncryl® - grupos finais do PLA e possível cadeia longa ramificada
Fonte: Najafi, 2011, p. 46

2.9 Síntese da revisão bibliográfica

Devido ao diferencial de sustentabilidade encontrado nos biopolímeros biodegradáveis e ao desempenho para inúmeras aplicações, o PLA recebe especial atenção da indústria e dos consumidores, estimulando estudos e desenvolvimentos que o envolva.

Com o objetivo de desenvolver materiais com melhor desempenho, maior vantagem competitiva e diversificar suas aplicações mantendo o diferencial sustentável, blendas de PLA com polímeros biodegradáveis, como o PBAT, são estudadas. Visando otimizar suas propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação, nanocarga modificada (MMT) é adicionada à blenda.

Devido às degradações inerentes de processamento e consequente diminuição de propriedades, extensores de cadeia são adicionados ao processo para evitar a degradação da matriz PLA/PBAT quando esta é processada com ou sem a argila MMT.

Este trabalho visa avaliar a morfologia e as propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação da blenda PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia, identificando as possíveis interferências nos compostos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram a blenda compatibilizada de poli(ácido lático) e poli(tereftalato-co-butileno adipato) contendo 45% de PLA e 55% de PBAT (PLA/PBAT virgem) (Ecovio® F Blend C2224), argila montomorilonita (MMT) (Cloisite® 20A) e dois extensores de cadeia: um com alta concentração de grupos epóxi que proporciona a formação de estrutura ramificada (EC ramificado) (Joncryl® PolyAd PR002 base 4368) e outro com média concentração de grupos epóxi as quais geram estrutura linear (EC linear) (Joncryl® PolyAd PR003 base 4300). A Tabela 3 representa algumas propriedades referentes a esses materiais, sendo estes provenientes de doações de seus fornecedores.

Tabela 3 – Informações técnicas dos materiais

	ECOVIO® F C2224
Densidade (ρ) / g/cm^3	1,24 – 1,26
Resistência à tração (σ) / MPa	27 – 35
Módulo de Young (E) / MPa	520 – 750
Porcentagem de alongamento(ε) / %	250 – 320
Fornecedor	BASF
	Cloisite® 20 A
Concentração de modificador orgânico	95 meq/100g de argila
% umidade	2
Fornecedor	Buntech Tecnologia de Insumos
	Joncryl® PolyAd PR002 base 4368
Massa molar	6800
Temperatura de transição vítrea (T_g) / °C	54
Concentração de grupo epóxi	Alta
Fornecedor	BASF
	Joncryl® PolyAd PR003 base 4300
Massa molar	5500
Temperatura de transição vítrea (T_g) / °C	56
Concentração de grupo epóxi	Média
Fornecedor	BASF

Fonte: Autor, adaptado de Basf, 2013 e Southern Clay, 2013

3.2 Métodos

Os equipamentos utilizados para a obtenção e caracterização dos compostos necessários para o desenvolvimento deste trabalho pertencem ao Laboratório de Materiais Poliméricos do Centro Universitário da FEI.

O entalhe dos corpos de prova para o teste mecânico de impacto Charpy foi realizado no Laboratório de Materiais da GM (General Motors).

3.2.1 Processamento

3.2.1.1 Obtenção dos compostos: extrusão

Os compostos com adição de argila MMT e/ou extensores de cadeia foram obtidos por mistura no estado fundido, utilizando-se uma extrusora corrotacional de rosca dupla, modelo Thermocientific Haake Rheomex PTW 16 OS com a temperatura variando de 165 a 210°C ao longo do cilindro da extrusora e rotação das roscas de 150 rpm. A dosagem estabelecida foi de 3%.

O material processado, ao sair da extrusora, foi resfriado em água a temperatura ambiente para que o mesmo solidificasse e esfriasse, capacitando a formação de grânulos através de uma picotadeira motorizada.

A Tabela 4 apresenta as condições de processamento utilizadas na extrusão da primeira etapa. Estas condições foram indicadas pelo fabricante e estabelecidas com ajustes durante o processamento.

Tabela 4 – Perfil de temperaturas para extrusão

Zona de aquecimento	Temperatura (°C)
1 (início)	210
2	210
3	180
4	180
5	170
6 (fim)	165

Fonte: Autor

A Tabela 5 apresenta a composição de cada componente utilizado nos diferentes compostos.

Tabela 5 – Composição de cada componente utilizado nos diferentes compostos

	PLA/PBAT (% massa)	MMT (% massa)	EC ramificado (% massa)	EC linear (% massa)
PLA/PBAT processado (PLA/PBAT)	100	-	-	-
PLA/PBAT + EC ramificado	99,5	-	0,5	-
PLA/PBAT + EC linear	99,5	-	-	0,5
PLA/PBAT + MMT	95,0	5	-	-
PLA/PBAT + MMT + EC ramificado	94,5	5	0,5	-
PLA/PBAT + MMT + EC linear	94,5	5	-	0,5

Fonte: Autor

Antes do processamento, os *pellets* da blenda PLA/PBAT virgem (material com apenas o processamento de fábrica) foram secos em estufa com ar circulante a 80°C por 24 horas, a argila MMT foi seca em estufa à vácuo a 100°C por 24 horas e os extensores de cadeia, que eram em forma de *flake*, foram transformados em pó com a ajuda de um pistilo e almofariz.

O processamento de todos os compostos foi realizado em duas etapas: na primeira etapa a blenda PLA/PBAT virgem foi misturada manualmente com 10% em massa de argila MMT para a obtenção de um *masterbatch* (concentrado de argila). No caso dos compostos sem adição de argila, a blenda PLA/PBAT virgem foi processada nas mesmas condições para se garantir a mesma história termomecânica. Na segunda etapa, o *masterbatch* foi misturado com uma quantidade de blenda PLA/PBAT virgem e de extensor de cadeia de modo a garantir que o nanocompósito contivesse 5% em massa de argila MMT e 0,5% em massa de extensor de cadeia (linear ou ramificado). No caso dos compostos sem adição de argila, a blenda PLA/PBAT processada foi misturada com uma quantidade de blenda PLA/PBAT virgem e de extensor de cadeia de modo a garantir que o composto contivesse 0,5% em massa de extensor de cadeia (linear ou ramificado).

Esta estratégia de preparação dos compostos foi baseada na indicação do fabricante e na literatura, a qual considera a maneira mais eficiente de se promover a mistura proposta (NAJAFI et al., 2012a).

3.2.1.2 Injeção dos corpos de prova

Após a obtenção dos compostos pelo processo de extrusão, os corpos de prova para a realização dos ensaios de caracterização mecânica e térmica foram obtidos por injeção, utilizando a Injetora Battenfeld HM 60/350, com diâmetro da rosca de 35 mm e L/D 22. A Tabela 6 mostra as condições adotadas para o processamento.

Tabela 6 – Condições de processamento para injeção

Pressão de injeção (bar)	1000
Pressão de recalque (bar)	800
Temperaturas das zonas 1 a 4 no cilindro (°C)	220 – 200 – 185 – 180
Temperatura do molde (°C)	30
Vazão (cm^3/s)	30
Velocidade de dosagem (mm/s)	150

Fonte: Autor

3.2.2 Caracterização da efetividade dos extensores de cadeia

3.2.2.1 Índice de Fluidez (IF)

Com o objetivo de verificar qualitativamente a efetividade da reação entre a matriz polimérica e os extensores de cadeia através da diferença de massa molar, análises de Índice de Fluidez (IF) foram realizadas utilizando-se o equipamento Melt Flow, Modular Line, modelo 7023 da Ceast Italy. Foram utilizados para a análise os padrões recomendados para o polietileno (temperatura de 190°C e carga de 2,16 kg) de acordo com ASTM D1238-01 (2002). O material utilizado era constituído dos grânulos extrudados dos compostos. Os ensaios foram realizados em duplicata para cada composição.

3.2.3 Caracterização morfológica dos compostos

3.2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Análises de Difração de Raios X foram realizadas em um aparelho XRD-6000 Shimadzu para verificar a dispersão da argila montmorilonita na matriz polimérica nos filmes prensados antes da biodegradação (seção 3.2.6.) e nos corpos de prova injetados. As condições estabelecidas foram fonte de radiação Kα do cromo [comprimento de onda de 0,228 nm (2,28 Å)] e filtro de vanádio, ângulo 2θ variando de 2 a 10°, com *step* (passo) de 0,02°; voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA. Utilizou-se um porta amostra giratório com velocidade de rotação de 60 rpm para os corpos de prova prensados; e para os injetados, realizou-se ensaios na transversal e longitudinal. Os ensaios foram feitos em triplicata para cada composição.

3.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos compostos foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando o equipamento CamScan CS3200LV.

Foram analisadas as superfícies de fratura de corpos de prova provenientes dos ensaios de impacto. As amostras foram recobertas com ouro antes da observação usando um *sputter coater* da marca Edwards. Foram obtidas micrografias de cada composição e a distribuição do diâmetro da fase dispersa foi analisada através da medida média do diâmetro das partículas de cada composto (aproximadamente 400 partículas para cada composição), utilizando-se o software Analysis-Olympus. Através desta análise foi possível calcular o diâmetro numérico médio (Dn) e o diâmetro volumétrico médio (Dv) utilizando-se as Equações 2 e 3, respectivamente, onde n_i é o número de partículas da fase dispersa que apresentam diâmetro D_i (TOLA et al., 2004).

$$Dn = \frac{\sum_i n_i D_i}{\sum_i n_i} \qquad (2)$$

$$Dv = \frac{\sum_i n_i D_i^{\,4}}{\sum_i n_i D_i^{\,3}} \qquad (3)$$

3.2.4 Caracterização das propriedades mecânicas dos compostos

Os ensaios de resistência à tração e à flexão foram realizados utilizando-se uma Máquina Universal de ensaios Instron 5567. Já os ensaios de resistência ao impacto Charpy foram realizados no equipamento Instron Ceast modelo 9050 Italy. Todos os corpos de prova foram injetados.

3.2.4.1 Ensaios de Tração

Para os ensaios de tração, conforme norma ASTM D-638 (2012), utilizou-se uma célula de carga de 5 kN, velocidade de 5 mm/min e extensômetro de 50 mm de abertura e deformação de 10% até 100%, para cada composição analisada.

3.2.4.2 Ensaios de Flexão

Para os ensaios de flexão, conforme norma ASTM D-790 (2010), utilizou-se uma célula de carga de 5 kN, velocidade de 1,3 mm/min, distância entre apoios de 50 mm até 5% de deformação, para cada composição analisada.

3.2.4.3 Ensaios de Impacto Charpy

Para os ensaios de impacto, conforme a norma ASTM D 6110-08 (2010), foi utilizado pendulo de 1 J. Os corpos de prova usados apresentaram entalhe do tipo A (em V e 2 mm de profundidade) realizado em entalhador motorizado para polímeros TMI 22/05.

3.2.5 Caracterização das propriedades térmicas dos compostos

3.2.5.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC) foram realizadas em duplicata para cada composição, utilizando-se um equipamento Q20 da TA Instruments. As amostras analisadas constituíram-se de fragmentos de cerca de 10 mg do interior dos corpos de prova injetados. Seguiram-se as seguintes condições de ensaio: intervalo de temperatura de -50°C a 200°C, a uma taxa de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio. Foram analisadas as primeiras curvas de aquecimento.

3.2.5.2 Termogravimetria (TGA)

As análises Termogravimétricas (*Thermogravimetric Analysis* – TGA) foram realizadas em duplicata para cada composição a partir de cerca de 7 mg dos grânulos extrudados, utilizando-se o equipamento SDT 600 da TA Instruments. O ensaio foi realizado em um intervalo de temperatura de 25°C a 550°C, a uma taxa de 20°C/min em atmosfera de nitrogênio.

3.2.5.3 Ensaio de Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

Os ensaios de Distorção Térmica (*Heat Deflection Temperature* – HDT*)* foram realizados no equipamento HDT-VICAT Ceast Italy. Para este ensaio foi utilizado uma tensão de flexão 1,82 MPa, taxa de aquecimento 2°C/ min e distância entre os pontos de fixação igual a 100 mm ± 0,5 mm com software programado para registrar a temperatura quando a deflexão atingir 0,25mm, conforme norma ASTM D-648 (2007) método B.

3.2.6 Biodegradação

Os corpos de prova para o ensaio de biodegradação foram filmes confeccionados com 30 mm de altura, 50 mm de comprimento e 1 mm de espessura por prensagem à quente a partir do material extrudado. A prensa hidráulica utilizada foi a Bovenau P15 ST para até 15 toneladas.

Pellets de cada composição foram colocados entre duas placas-molde que estavam entre folhas de politetrafluoretileno. As chapas da prensa foram mantidas a 190°C, a prensagem foi de 12 toneladas e o tempo de permanência foi de 4 minutos, sendo que no terceiro minuto soltou-se um pouco da pressão, para sair o ar existente no sistema, voltou-se à pressão original e deixou-se mais 1 minuto.

3.2.6.1 Ensaio de perda de massa

Sete corpos de prova foram enterrados em solo simulado contendo partes iguais, em massa, de terra preta, areia, e esterco bovino, conforme sugerido pela ASTM D 5988 (2012). Estes corpos de prova enterrados foram acondicionados em laboratório que apresenta temperatura e umidade controladas (20°C e 20 a 30% de umidade). Periodicamente as amostras foram retiradas do solo, lavadas em ultrassom com água destilada por 15 minutos e secas em estufa a 80°C por 24 horas, e posteriormente pesadas em balança analítica Quimis® Líquido.

Após o procedimento, as amostras foram novamente enterradas. Para se enterrar as amostrar tomou-se o devido cuidado de mantê-las completamente envolvidas em solo, com as partículas mais finas e homogêneas possíveis.

A perda de massa foi determinada de acordo com a Equação 4.

$$\text{Perda de massa (\%)} = \left(\frac{m_0 - m_t}{m_0}\right) \times 100 \qquad (4)$$

onde m_0 e m_t são as massas das amostras antes e depois do ensaio por um determinado tempo t, respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Processamento

4.1.1 Obtenção dos compostos: extrusão

Durante o processamento dos *pellets* de PLA/PBAT virgem verificou-se alto inchamento de extrudado e instabilidade do fluxo do fundido na saída da matriz. As condições estabelecidas foram as mais adequadas para todas as composições, de modo a garantir a história termomecânica dos compostos em análise.

A adição de extensores de cadeia à blenda durante o processamento promoveu aumento no torque da extrusora. Pode-se observar que o torque gerado quando os extensores foram adicionados na composição variou entre 40-50 Nm. Quando a blenda de PLA/PBAT foi processada sem ou com argila e sem extensor de cadeia, o torque manteve-se entre 30-35 Nm. Qualitativamente isso pode representar a efetividade da ocorrência de reação química e/ou interações entre os componentes da mistura promovidas por ligações cruzadas e/ou extensão de cadeia (BRITO et al., 2013), corroborando os resultados do IF (seção 4.2.1).

Observou-se que a adição de MMT à blenda PLA/PBAT facilitou seu processamento, diminuindo o inchamento do extrudado e estabilizando o fluxo do fundido na saída da matriz.

4.1.2 Injeção dos corpos de prova

As condições estabelecidas para a injeção foram viáveis para se produzir corpos de prova homogêneos, lisos, sem imperfeições superficiais e com ausência de bolhas de ar em seu interior. A temperatura do molde foi a necessária para que os corpos de prova se descolassem sem qualquer tipo de alteração.

4.2 Caracterização da efetividade dos extensores de cadeia

4.2.1 Índice de Fluidez (IF)

Ensaios de Índice de Fluidez (IF) da blenda PLA/PBAT contendo MMT e/ou extensores de cadeia foram realizados com o objetivo de verificar, de forma qualitativa, o efeito da argila e destes extensores de cadeia na massa molar das moléculas da matriz polimérica. Os resultados encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Índice de Fluidez dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia

	Índice de Fluidez (g/10 min)
PLA/PBAT virgem	38,1 ± 0,6
PLA/PBAT processado (PLA/PBAT)	46,1 ± 0,8
PLA/PBAT + EC ramificado	32,3 ± 0,5
PLA/PBAT + EC linear	37,2 ± 0,7
PLA/PBAT + MMT	55,4 ± 3,1
PLA/PBAT + MMT + EC ramificado	36,7 ± 2,2
PLA/PBAT + MMT + EC linear	42,1 ± 0,5

Fonte: Autor

Ao analisar os resultados obtidos da composição PLA/PBAT virgem com a composição PLA/PBAT processado (PLA/PBAT) verifica-se a influência do processamento na massa molar dos compostos. Pode-se observar que houve um aumento de aproximadamente 8 g/10min no IF do processado, indicando diminuição da massa molar do sistema devido ao cisalhamento das cadeias promovido pelo processamento.

Analisando-se os compostos contendo extensores de cadeia verifica-se um decréscimo no IF, de cerca de 10 g/10min, ao se comparar com o processado. Estes resultados indicam que ambos os extensores de cadeia foram efetivos no aumento da massa molar. As diferenças nos valores de IF dos compostos contendo extensores podem estar relacionadas a diferenças no escoamento de moléculas lineares e de moléculas ramificadas ou reticuladas resultantes. Neste caso, a cadeia ramificada deve promover um aumento da viscosidade do material. No entanto, deve-se atentar para o fato que este método é qualitativo e impede verificar se o aumento da massa molar se deu para ambos componentes da blenda ou apenas para um.

O resultado obtido referente ao composto com argila em sua composição mostra que o IF aumentou cerca de 10 g/10min em relação ao processado sem argila, logo a viscosidade do sistema diminuiu. Duas hipóteses podem ser consideradas neste caso: a argila Cloisite® 20A pode ter acelerado a degradação das cadeias, resultando numa diminuição da massa molar; e a argila pode estar atuando como um lubrificante facilitando o escoamento entre as cadeias.

Analisando-se os compostos contendo extensores de cadeia e MMT verifica-se um decréscimo no IF, de cerca de 15 g/10min, ao se comparar com o PLA/PBAT + MMT. Estes resultados indicam que novamente ambos os extensores de cadeia foram efetivos no aumento da massa molar e o EC ramificado destacou-se, conforme o esperado.

4.3 Caracterização morfológica dos compostos

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios X da argila montmorilonita e dos nanocompostos de PLA/PBAT contenho MMT e/ou extensores de cadeia de amostras prensadas utilizadas no ensaio de biodegradação. Pode-se observar que o pico referente ao plano 001 da MMT praticamente desapareceu nos nanocompósitos. Picos de baixa intensidade apresentam valores do ângulo 2θ (referentes ao plano 001 da MMT) deslocados para valores menores em relação à argila pura, o que evidencia aumento na distância basal. Este comportamento pode indicar que a argila adicionada apresenta-se bastante esfoliada na matriz polimérica. Pode-se observar também que os diferentes extensores de cadeia não influenciaram significativamente no aumento da distancia basal da MMT dos compostos processados.

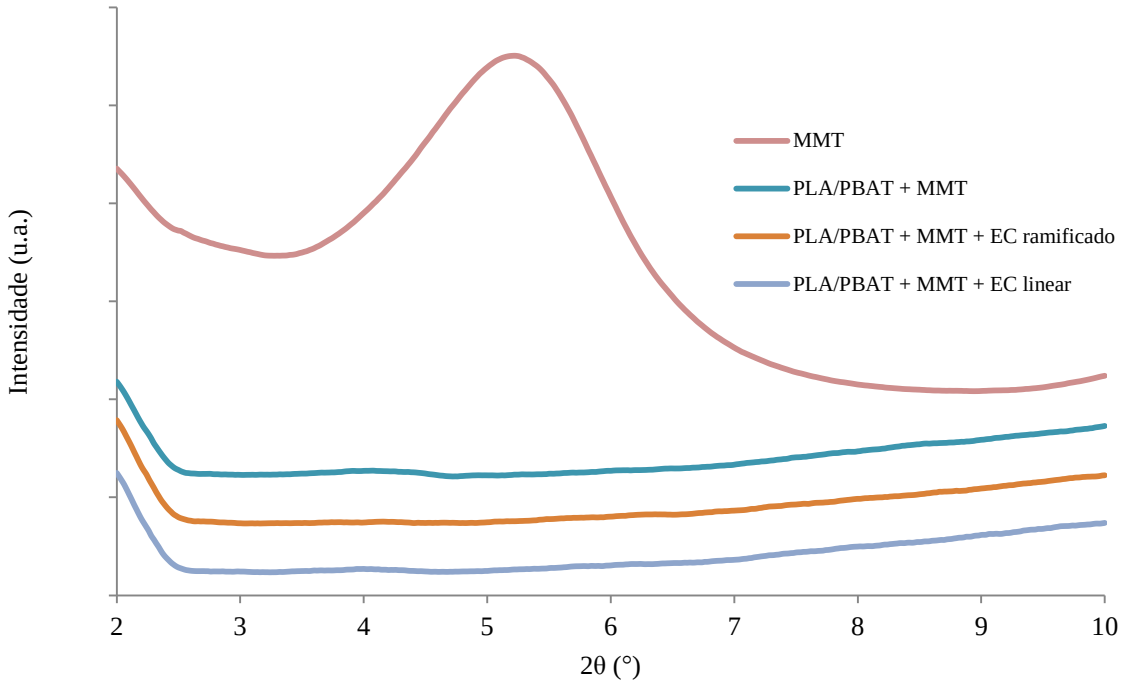


Figura 14 – Difratogramas de raios X da argila MMT e dos nanocompósitos prensados de PLA/PBAT sem ou com extensor de cadeia
Fonte: Autor

Estes resultados podem indicar que não há aglomerados de argila nos compostos analisados. Santos (2010) menciona que a concentração de sais de amônio presentes na MMT está relacionada com a capacidade de troca iônica. A Cloisite® 20A é uma argila altamente hidrofílica, devido à concentração de modificador orgânico (95 meq/100 g de argila), e apresentou maior espaçamento interplanar entres os compósitos. Porém, para concentrações acima de 5% em massa de nanocarga o espaçamento basal tende a estabilizar ou diminuir. O estudo de Santos (2010) apresenta que baixas concentrações MMT promovem propriedades mecânicas superiores quando comparadas a maiores concentrações, mas salienta que cada argila tem uma concentração ótima para a melhoria das propriedades dos nanocompósitos.

A mesma análise foi realizada para os corpos de prova injetados, a fim de se verificar a influência do processamento na dispersão da argila nos nanocompósitos. A representação gráfica dos ensaios de difração de raios X segue na Figura 15.

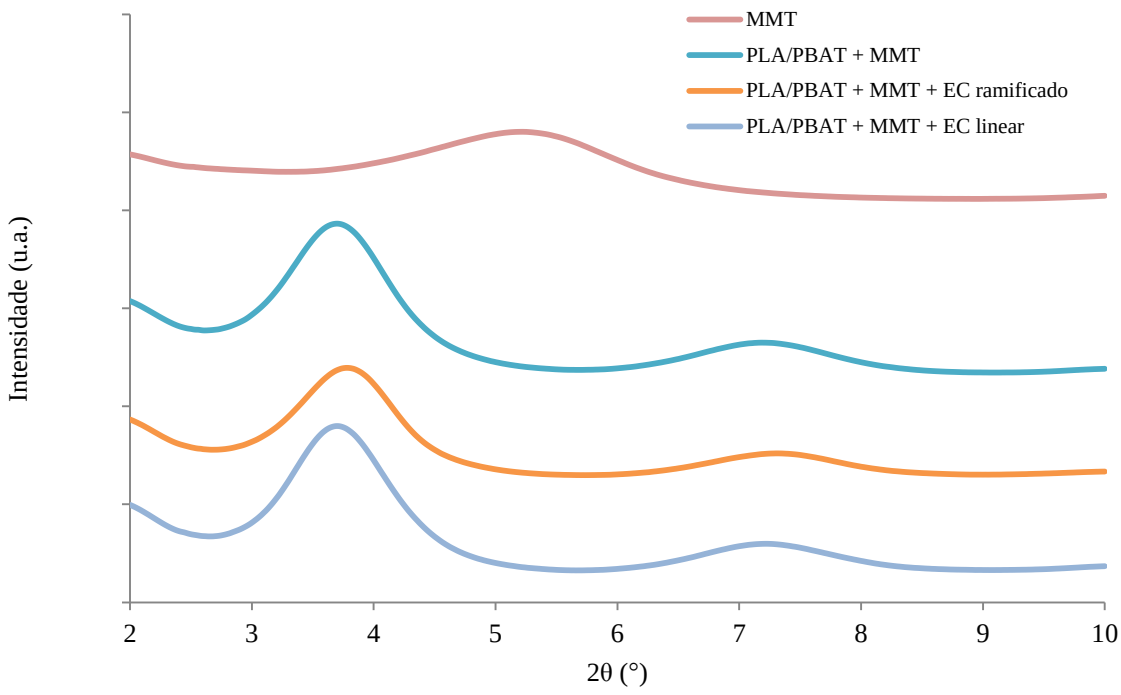


Figura 15 – Difratogramas de raios X da argila MMT e dos nanocompósitos injetados de PLA/PBAT com ou sem extensores de cadeia
Fonte: Autor

Pode-se observar que, diferentemente da amostra prensada, a amostra injetada apresenta o pico, referente ao plano 001 da argila MMT, mais definido; porém este apresenta um deslocamento para valores menores do ângulo 2θ (referentes ao plano 001 da argila MMT) em relação à argila MMT pura, o que evidencia aumento na distância basal, ou seja, a provável intercalação das moléculas poliméricas nas galerias da argila MMT. De acordo com a literatura (LEE et al., 2004 e PAIVA et al., 2006) o segundo pico observado, entre 7° e 8°, é considerado um pico de segunda ordem da argila MMT.

A fim de avaliar o efeito do fluxo de injeção na orientação das cadeias poliméricas foram realizados ensaios de DRX tanto na transversal quanto na longitudinal dos corpos de prova. Constatou-se que não houve diferença na distância basal entre as amostras com orientações diferentes. A Tabela 8 apresenta os valores dos ângulos 2θ e dos respectivos espaçamentos basais calculados a partir dos difratogramas da argila MMT pura e da argila MMT presente nos diferentes nanocompósitos.

Tabela 8 – Valores dos ângulos 2θ (referentes ao plano 001) e espaçamentos basais calculados da argila MMT pura e da MMT presente nos nanocompósitos injetados de PLA/PBAT sem ou com extensores de cadeia

	2θ (°)	d(001) (nm)
MMT	5,2	25,0
PLA/PBAT + MMT	3,7	35,3
PLA/PBAT + MMT + EC ramificado	3,4	34,6
PLA/PBAT + MMT + EC linear	3,7	35,3

Fonte: Autor

Estes resultados mostram que a prensagem promove uma maior esfoliação da argila na matriz polimérica que o processo de injeção.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 16 (a – g) apresenta as micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto de todos os compostos estudados, com aumento de 25x. Pode-se observar que a região central dos corpos de prova apresentou uma topografia diferente da região superficial. A Figura 17 (a – g) apresenta a morfologia da superfície dos compostos e a Figura 18 (a – g) apresenta a morfologia do centro, com aumento de 3000x. Através da análise das figuras foi possível observar que todas as blendas apresentam uma morfologia de dispersão de gotas numa matriz contínua e que existe diferença entre o tamanho das gotas da superfície e do centro dos corpos de prova. Por esta razão, calculou-se separadamente o diâmetro numérico médio (Dn) da superfície e do centro dos corpos de prova. Estes resultados estão mostrados na Figura 19. Pode-se observar que para todas as composições as partículas da superfície tem diâmetro médio semelhante; e ao comparar com o diâmetro médio das partículas centrais verificou-se que os mesmos são maiores.

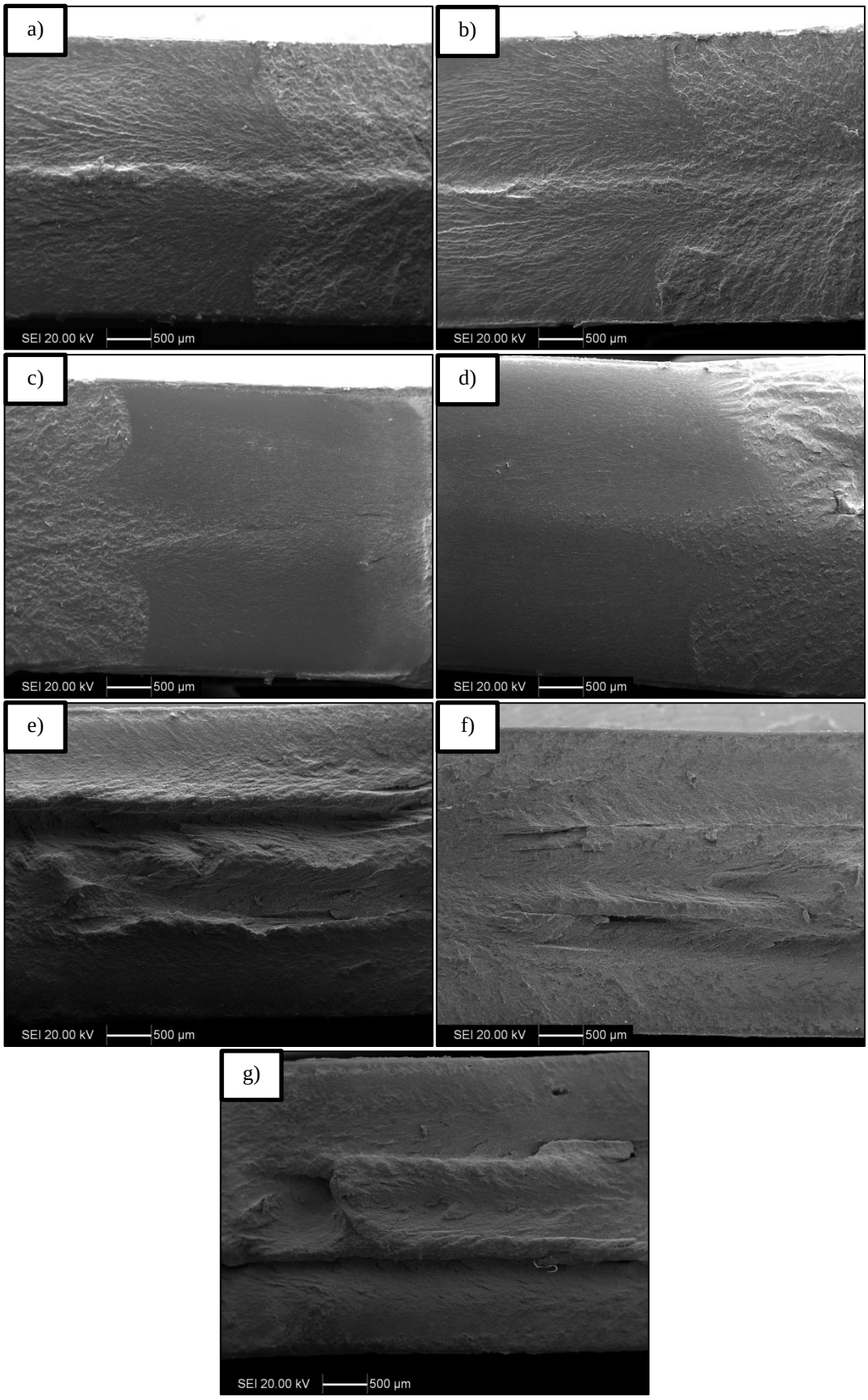


Figura 16 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): ampliação 25 X
a) PLA/PBAT virgem b) PLA/PBAT processado (PLA/PBAT) c) PLA/PBAT + EC ramificado d) PLA/PBAT + EC linear e) PLA/PBAT + MMT f) PLA/PBAT + MMT + EC ramificado g) PLA/PBAT + MMT + EC linear
Fonte: Autor

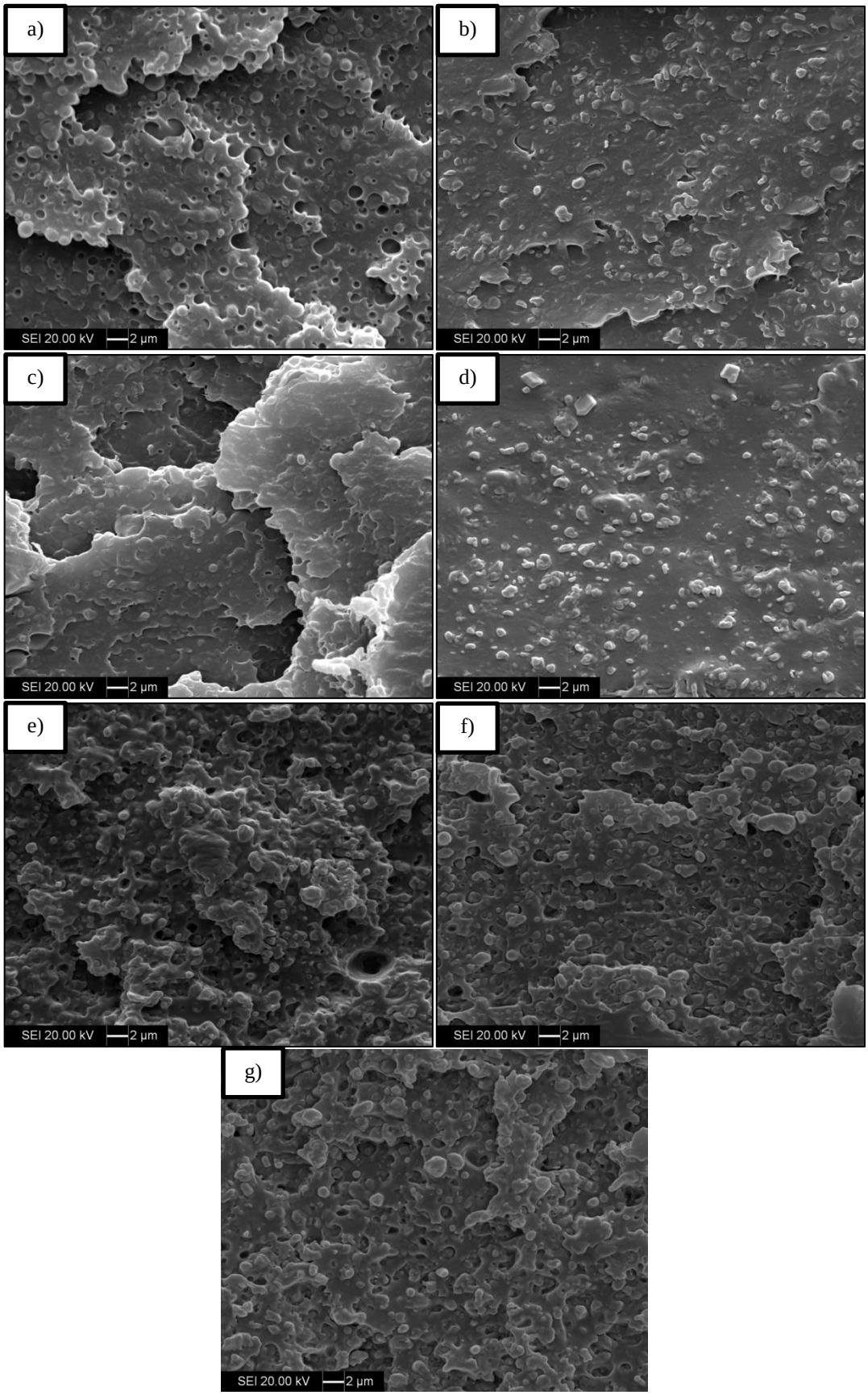


Figura 17 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): ampliação 3000 X – superfície
a) PLA/PBAT virgem b) PLA/PBAT processado (PLA/PBAT) c) PLA/PBAT + EC ramificado d) PLA/PBAT + EC linear e) PLA/PBAT + MMT f) PLA/PBAT + MMT + EC ramificado g) PLA/PBAT + MMT + EC linear
Fonte: Autor

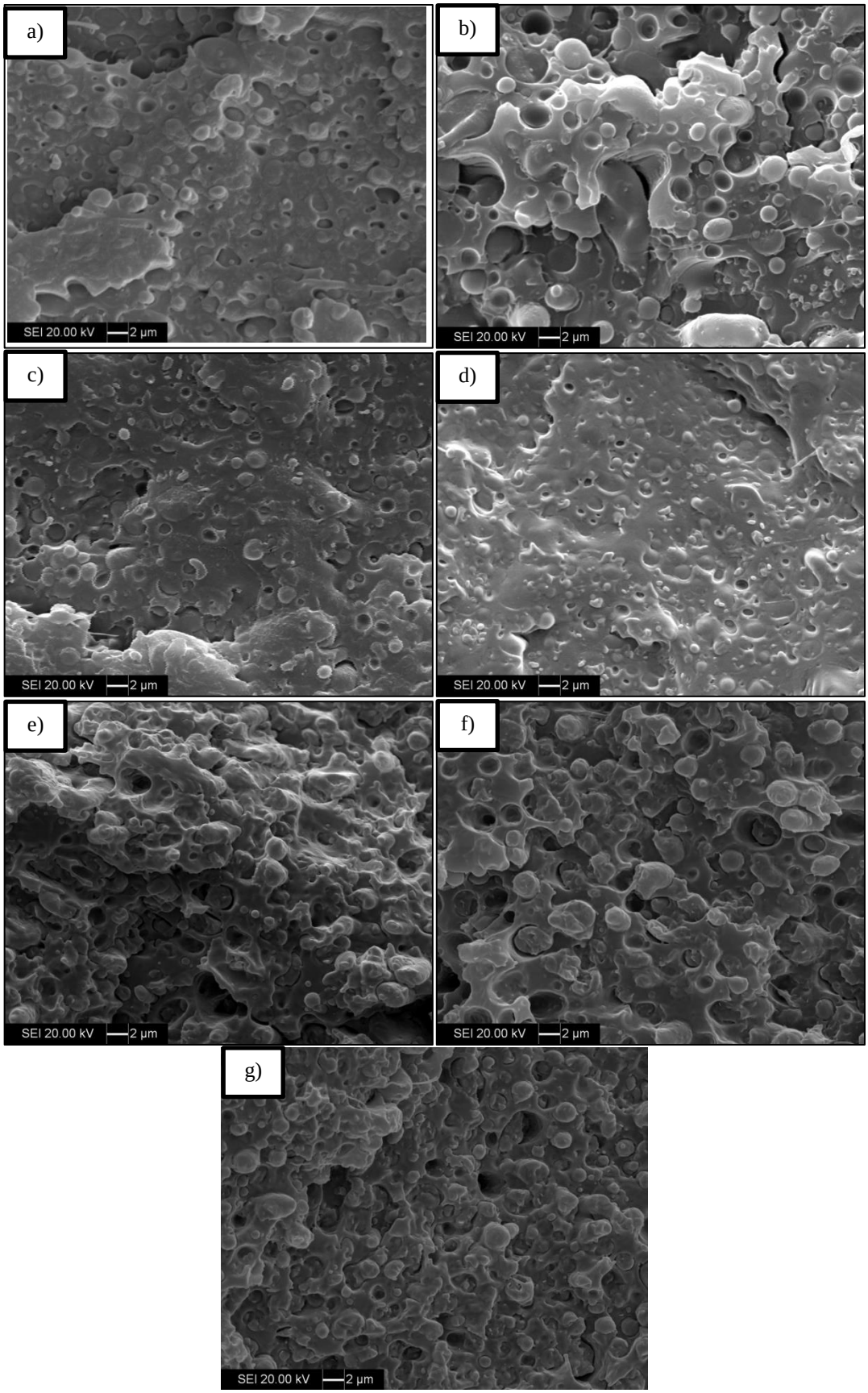


Figura 18 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): ampliação 3000 X – centro
a) PLA/PBAT virgem b) PLA/PBAT processado (PLA/PBAT) c) PLA/PBAT + EC ramificado d) PLA/PBAT + EC linear e) PLA/PBAT + MMT f) PLA/PBAT + MMT + EC ramificado g) PLA/PBAT + MMT + EC linear
Fonte: Autor

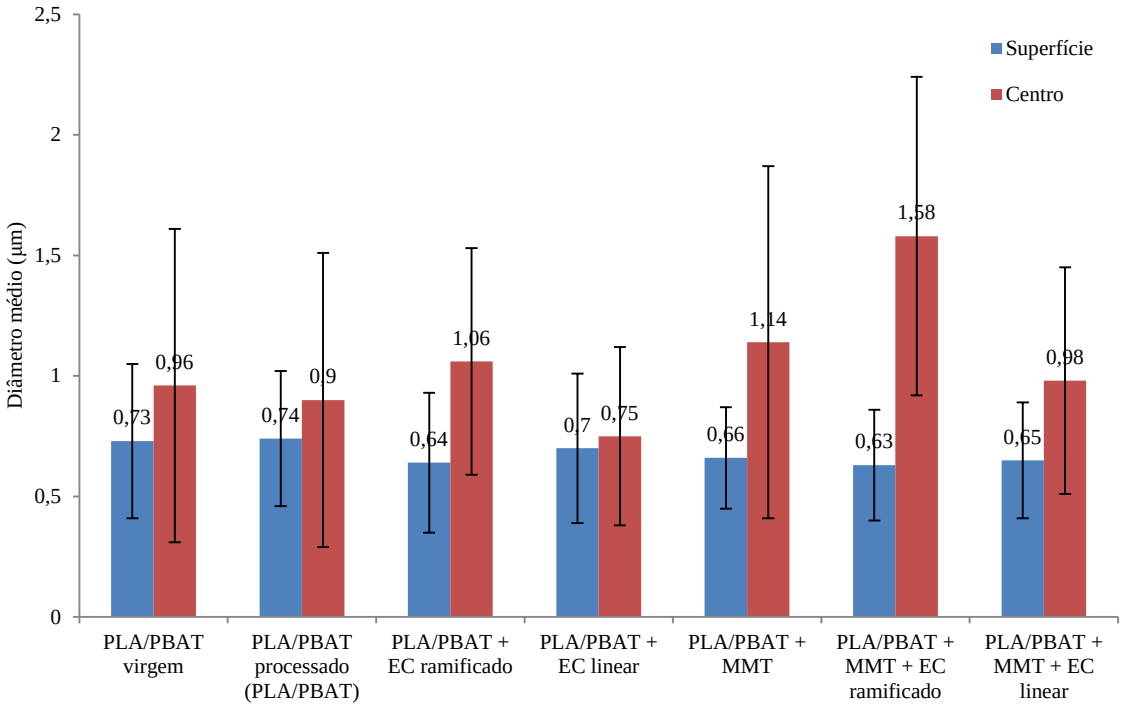


Figura 19 – Diâmetro médio das partículas da fase dispersa
Fonte: Autor

A distribuição dos tamanhos da fase dispersa na superfície do corpo de prova segue representada na Figura 20 e a distribuição no centro, na Figura 21. A razão Dv/Dn representa a polidispersidade do tamanho das gotas da fase dispersa e está apresentada na Tabela 9.

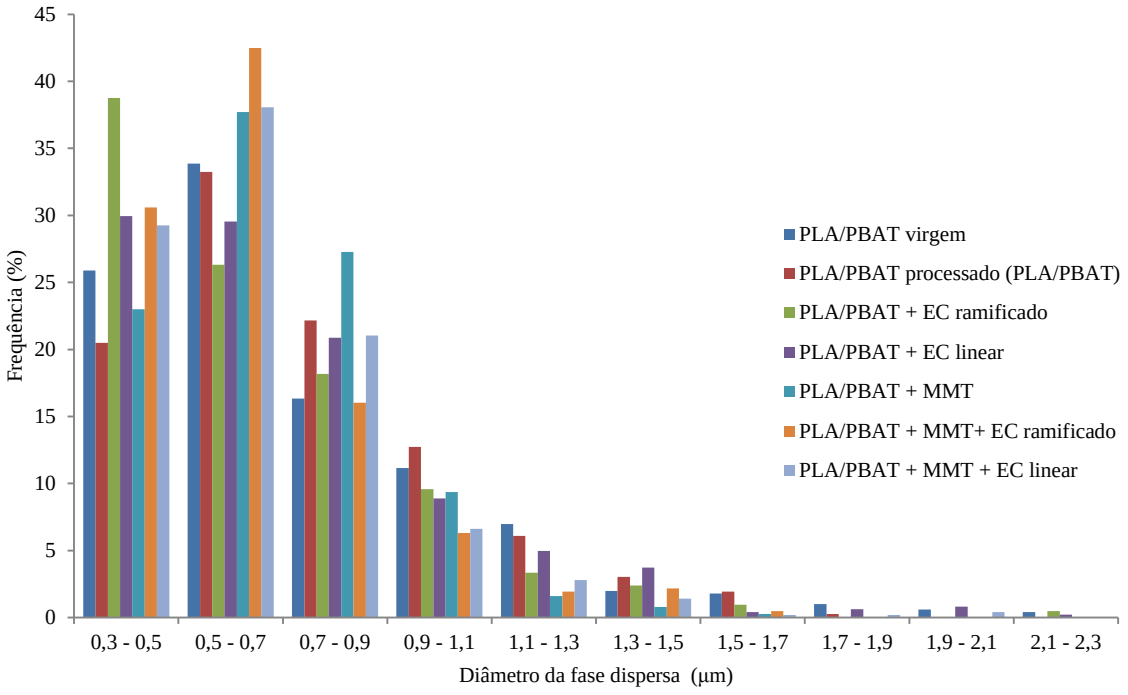


Figura 20 – Distribuição da fase dispersa na superfície dos corpos de prova de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia
Fonte: Autor

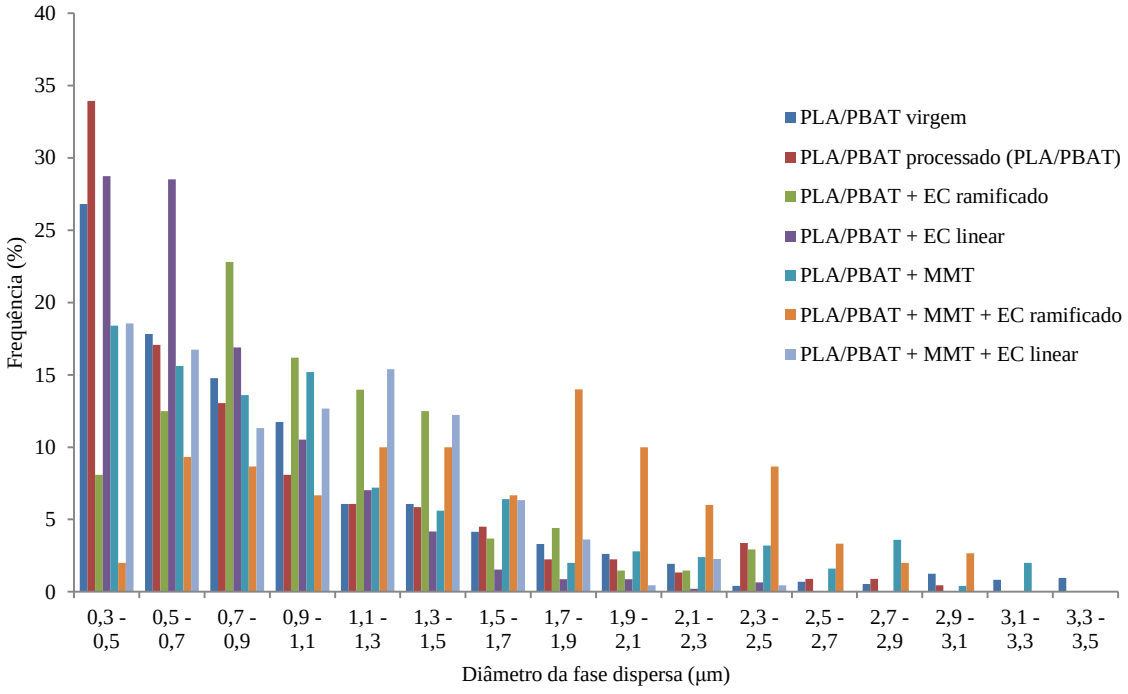


Figura 21 – Distribuição da fase dispersa no centro dos corpos de prova de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia
Fonte: Autor

Tabela 9 – Relação entre o diâmetro volumétrico médio e o diâmetro numérico médio das partículas da fase dispersa dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia

	Dv/Dn	
	Superfície	Centro
PLA/PBAT virgem	1,7	2,4
PLA/PBAT processado (PLA/PBAT)	1,5	2,3
PLA/PBAT + EC ramificado	1,7	1,6
PLA/PBAT + EC linear	1,7	1,9
PLA/PBAT + MMT	1,3	2,1
PLA/PBAT + MMT + EC ramificado	1,5	1,4
PLA/PBAT + MMT + EC linear	1,6	1,6

Fonte: Autor

Ao analisar a dispersão das partículas nota-se que há notória variação entre as frequências, tanto na análise da superfície quanto na do centro do corpo de prova, isso justifica o alto desvio padrão encontrado. Ao analisar a polidispersidade, verifica-se que a razão Dv/Dn do centro para o PLA/PBAT virgem e processado e para o PLA/PBAT + MMT são maiores em relação à superfície. Também se observou que não há variação significativa entre a polidispersidade da superfície e centro para as demais composições, indicando que a presença dos extensores de cadeia reduz o valor da razão analisada.

O maior tamanho da fase dispersa no centro do corpo de prova indica que houve a segregação da fase dispersa para o centro do corpo de prova, possivelmente devido à diferença de temperatura de fusão entre os componentes da blenda polimérica e a temperatura a qual o molde de injeção se encontrava (30°C). Pode-se considerar que o PBAT, por ter T_m inferior ao PLA, migrou para o interior do corpo de prova devido à diferença de viscosidade provocada pelo efeito térmico, e o PLA se manteve na superfície do mesmo, por conta de taxa de resfriamento relativamente rápida. Esta constatação corrobora o efeito observado no comportamento de fratura dos corpos de prova de tração (seção 4.4.1), já que apresentou estrutura de taça-cone, representada na Figura 22, indicando que a região menos resistente a tração encontra-se no centro (maior concentração de PBAT e maior concentração de interfaces).

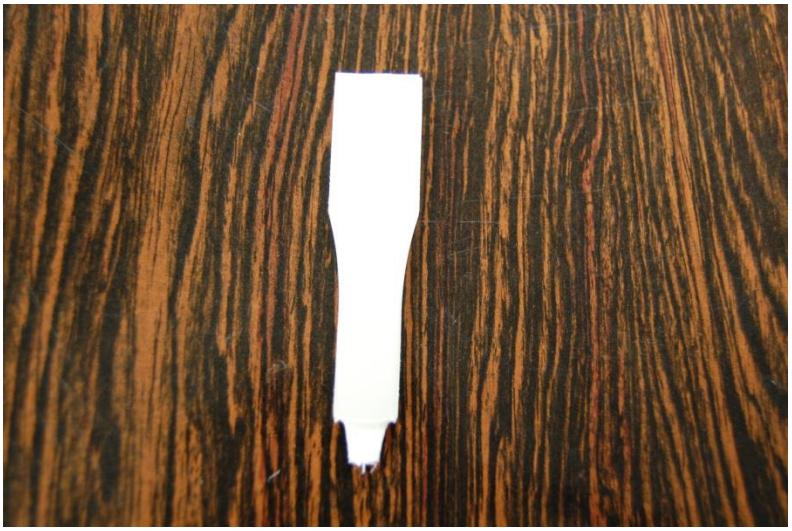


Figura 22 – Fratura do corpo de prova submetido ao ensaio de tração: taça-cone
Fonte: Autor

Verificou-se que a argila MMT favoreceu a coalescência das partículas do centro, já que o diâmetro médio da fase dispersa é maior em relação às composições que não contém o componente.

Em relação ao processamento e aos extensores de cadeia não se nota influência significativa dos mesmos na distribuição de tamanho das partículas na fase dispersa.

4.4 Caracterização das propriedades mecânicas dos compostos

As propriedades mecânicas de todos os compostos produzidos foram avaliadas quanto à resistência à tração, à flexão e ao impacto.

4.4.1 Ensaio de Tração

Os resultados obtidos com o ensaio de tração seguem apresentados na Tabela 10. A partir desses resultados pode-se perceber que a influência da adição de argila MMT, de extensores de cadeia e do processamento no módulo de elasticidade dos compostos não é expressiva. Os compostos com argila em suas composições tiveram ligeira queda quanto à resistência à tração, cerca de 5 MPa, ou seja, aproximadamente 13%, e drástica queda quanto

à deformação na ruptura, por volta de 130%. Observa-se também que o processamento influenciou a queda na deformação na ruptura. A efetividade do extensor de cadeia não pode ser observada nos resultados do dado ensaio.

A Figura 23, Figura 24 e Figura 25 ilustram as representações gráficas das propriedades mecânicas de resistência à tração dos compostos.

Tabela 10 – Propriedades mecânicas de resistência à tração dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia

	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência à Tração no escoamento (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PLA/PBAT virgem	1,96 ± 0,07	35,4 ± 1,0	184 ± 32
PLA/PBAT processado (PLA/PBAT)	2,02 ± 0,05	36,7 ± 1,5	128 ± 32
PLA/PBAT + EC ramificado	1,97 ± 0,03	36,2 ± 0,3	162 ± 19
PLA/PBAT + EC linear	1,98 ± 0,01	37,2 ± 0,6	164 ± 30
PLA/PBAT + MMT	1,96 ± 0,06	31,8 ± 1,5	36,5 ± 7,0
PLA/PBAT + MMT + EC ramificado	1,95 ± 0,06	32,2 ± 0,3	25,2 ± 4,3
PLA/PBAT + MMT + EC linear	1,86 ± 0,04	31,2 ± 0,8	28,2 ± 4,5

Fonte: Autor

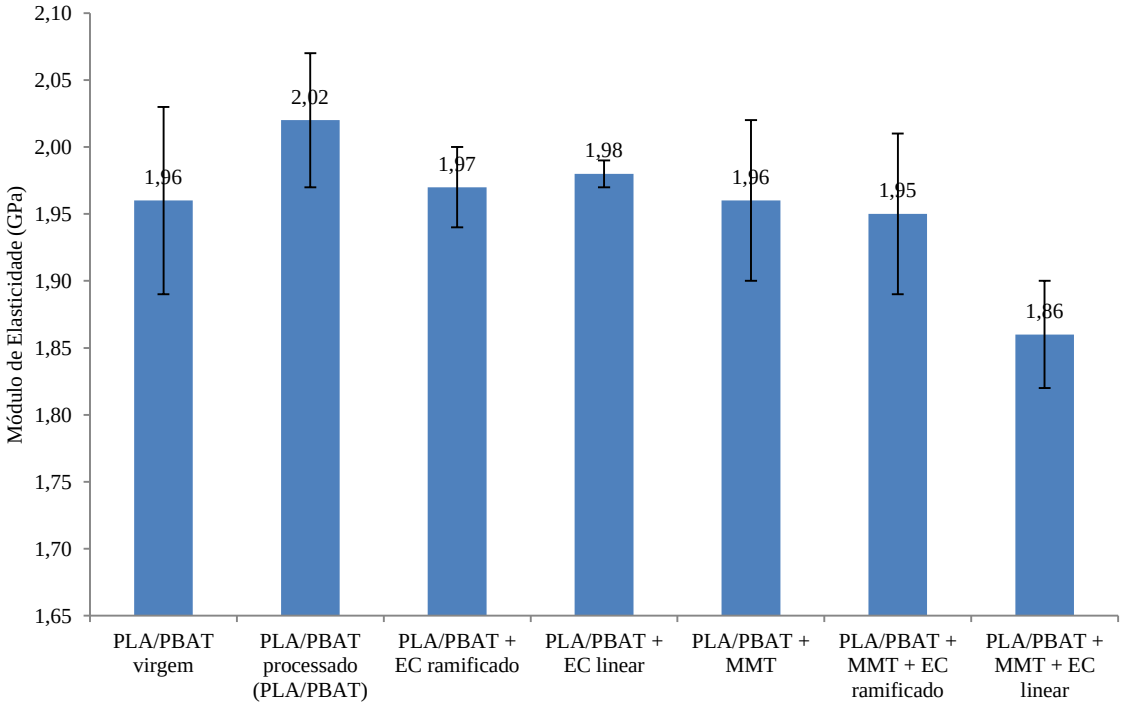


Figura 23 – Representação gráfica do módulo de elasticidade em tração dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia
Fonte: Autor

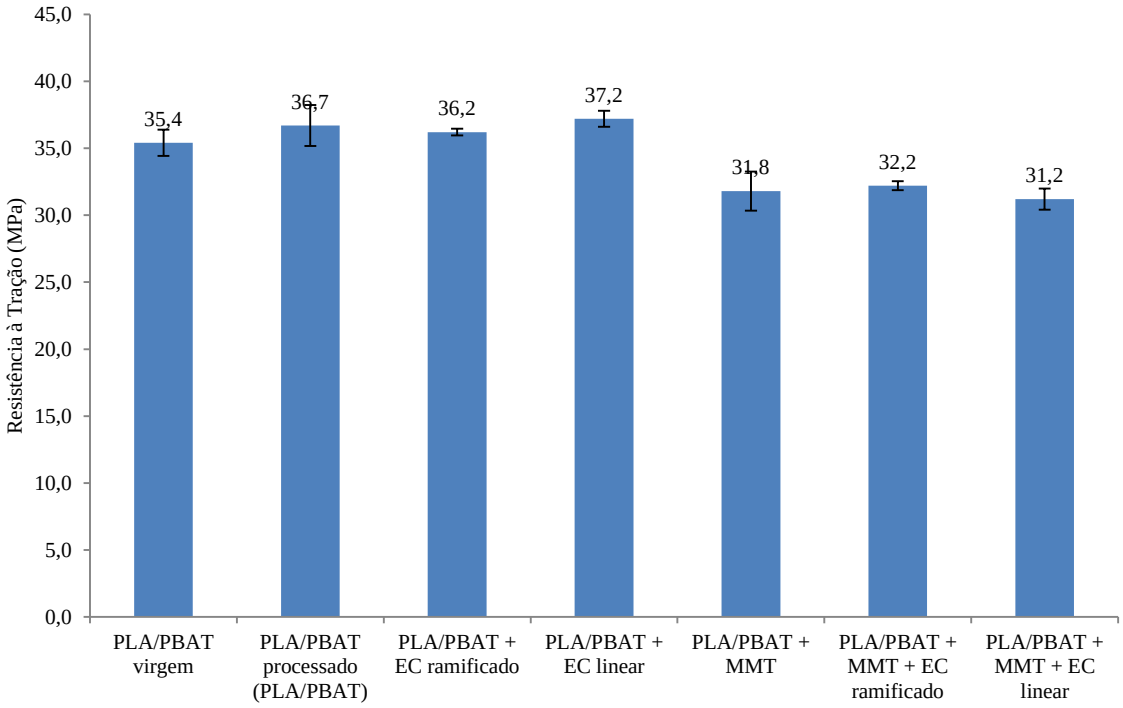


Figura 24 – Representação gráfica da resistência à tração dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia
Fonte: Autor

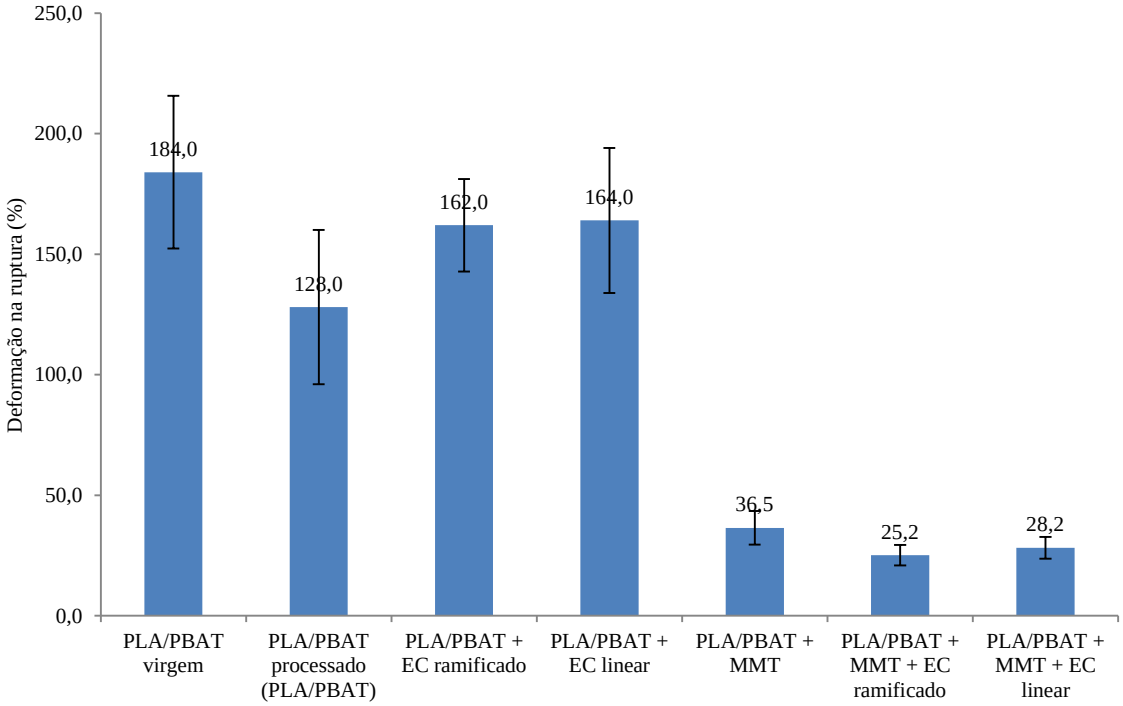


Figura 25 – Representação gráfica da deformação na ruptura dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia
Fonte: Autor

No trabalho de Kumar et al. (2010) foram adicionados à blenda PLA/PBAT compatibilizada com metacrilato de glicidila (GMA) 3 e 5% de Cloisite® 20A (67/25/5/3 e 65/25/5/5, % massa). O processamento foi termomecânico e a argila encontrou-se intercalada com a matriz. Observou-se queda de 3,5 MPa na resistência à tração; ou seja, 13%; queda de 4% na deformação à ruptura e queda de 25 J/m na resistência ao impacto, ou seja, 39%, aproximadamente; porém, houve aumento de 450 MPa no módulo de elasticidade, cerca de 21%.

Já no estudo de Shahlari e Lee (2012a) a blenda utilizada foi PLA/PBAT (20/80, % em massa), sem compatibilizante, com 3% de Cloisite® 30B (alquilmetil-bis- hidroxietilamônio como modificador orgânico). O processamento foi termomecânico e a argila encontrou-se intercalada com a matriz. As constatações foram as seguintes: queda na resistência à tração e deformação à ruptura em 90%, aumento do módulo de elasticidade em 150 MPa (75%) e aumento do módulo de flexão de 40%.

Viana et al. (2012) observaram que a adição de 3 e 6% de argila MMT na blenda PLA/PBAT (50/50, % massa) não afetou o módulo da blenda tanto em tração quanto em flexão. Este caso é o que mais se aproxima das proporções utilizadas na dissertação em questão, e obteve resultados coerentes com os apresentados (vide seção 4.4.2).

Chivrac et al. (2006) verificou que a Cloisite® 20A é compatível com o PBAT, porém sua influência nas propriedades mecânicas do polímero não é tão expressiva quanto a de argilas com outros modificadores orgânicos (por exemplo o alquilmetil-bis-hidroxietilamônio, presente na Cloisite® 30B) ou com maiores concentrações do seu sal (125 meq/100g de argila e mesmo sal da Cloisite® 20A, para o caso da Cloisite® 15A) (SHAHLARI; LEE, 2012a e 2012b).

Mazur (2012) constatou que a Cloisite® 20A é compatível com o PLA, mas ao comparar seus benefícios nos compósitos confeccionados com Cloisite® 30B verificou-se que esta tem melhor influência nas propriedades mecânicas.

A queda nas propriedades mecânicas, segundo Shahlari e Lee (2012a), pode ser justificada de duas maneiras: devido à alta chance de ter partículas de argila aglomeradas na interface com a matriz polimérica, ou devido ao baixo nível de interação entre os polímeros presentes na blenda por conta da presença da argila e o seu efeito sobre a morfologia da mistura.

Os resultados dos ensaios de raios X (seção 4.3.1) nos corpos de prova injetados indicam que a argila apresenta-se intercalada na matriz polimérica, logo a queda de

propriedades pode ser causada pela presença de aglomerados no sistema e/ou a baixa compatibilidade da mesma com a matriz polimérica.

4.4.2 Ensaio de Flexão

A Tabela 11 apresenta os resultados do ensaio de flexão e a partir dos mesmos pode-se averiguar que o processamento não influenciou na variação das propriedades. O acréscimo de argila MMT na blenda influenciou minimamente o módulo em flexão e a deformação na máxima tensão, como ilustrado na Figura 26 e Figura 27; além de causar perda de propriedade na resistência à flexão, Figura 28, cerca de 15 MPa, ou seja, aproximadamente 25%. Com o acréscimo de extensores de cadeia a resistência à flexão foi parcialmente recuperada.

Tabela 11 – Propriedades mecânicas de resistência à flexão dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia

	Módulo em Flexão (GPa)	Resistência à Flexão (MPa)	Deformação na máxima tensão (%)
PLA/PBAT virgem	2,15 ± 0,02	58,6 ± 0,4	3,55 ± 0,02
PLA/PBAT processado (PLA/PBAT)	2,17 ± 0,04	59,5 ± 0,7	3,46 ± 0,05
PLA/PBAT + EC ramificado	2,11 ± 0,02	57,3 ± 0,5	3,49 ± 0,02
PLA/PBAT + EC linear	2,09 ± 0,03	56,0 ± 0,5	3,49 ± 0,01
PLA/PBAT + MMT	2,06 ± 0,02	43,5 ± 0,8	3,02 ± 0,2
PLA/PBAT + MMT + EC ramificado	2,18 ± 0,01	51,1 ± 0,5	3,52 ± 0,06
PLA/PBAT + MMT + EC linear	2,15 ± 0,07	50,2 ± 1,2	3,51 ± 0,2

Fonte: Autor

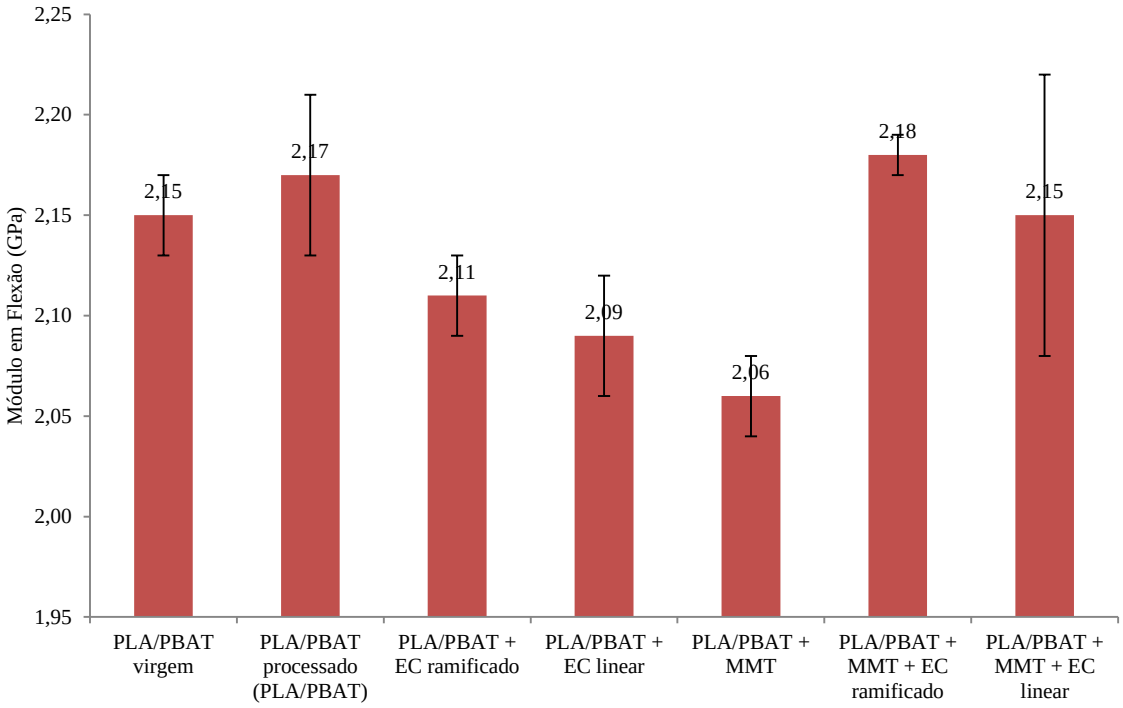


Figura 26 – Representação gráfica do módulo de elasticidade em flexão dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia
Fonte: Autor

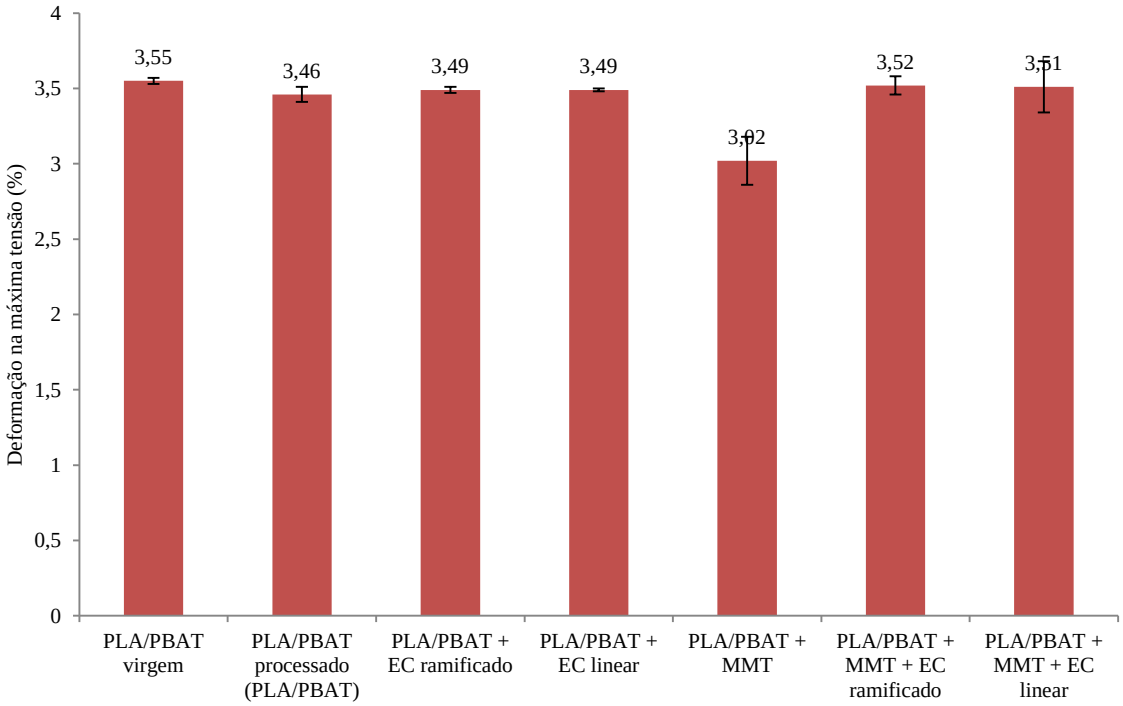


Figura 27 – Representação gráfica da deformação na máxima tensão dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia
Fonte: Autor

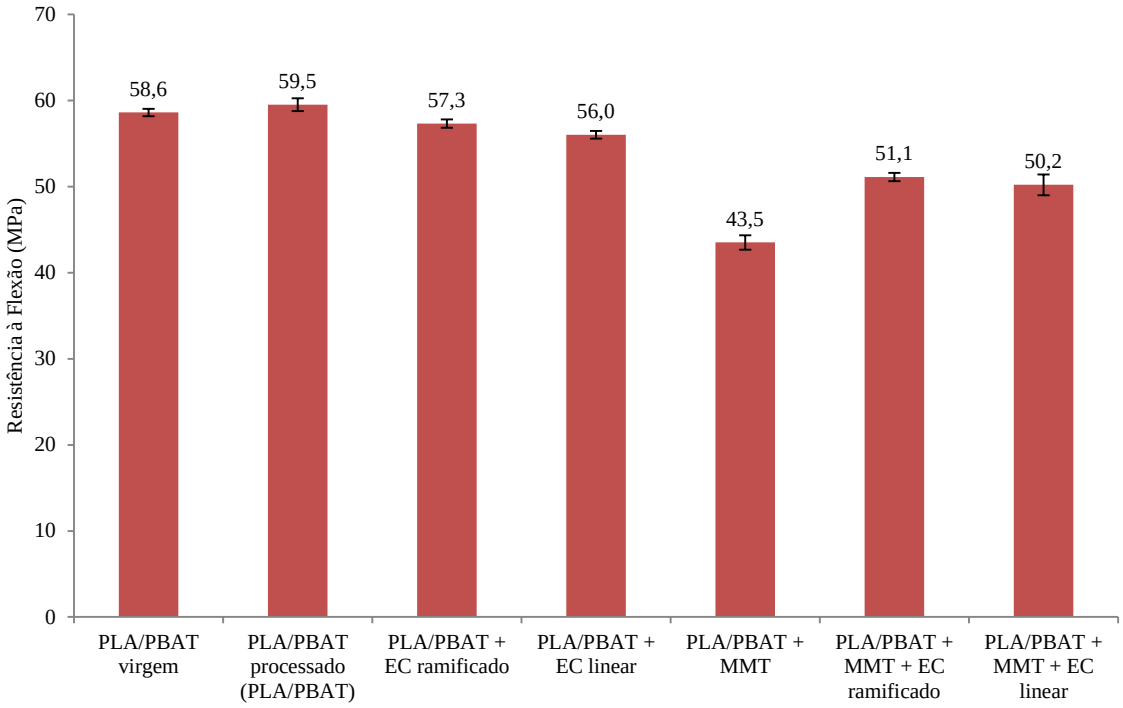


Figura 28 – Representação gráfica da resistência à flexão dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia
Fonte: Autor

4.4.3 Ensaio de Impacto Charpy

A Tabela 12 e a Figura 29 apresentam os resultados do ensaio de impacto. Ao analisar os resultados obtidos observa-se que o extensor de cadeia corrobora para o aumento de resistência ao impacto, principalmente o de estrutura ramificada, isso provavelmente devido à maior interação molecular. Porém, a argila fragiliza o material, fazendo com que sua resistência decaia em quase 2 kJ/m², ou seja, aproximadamente 23%, além de interferir na eficiência do extensor de cadeia. As duas unidades alquílicas presentes na Cloisite® 20A são altamente reativas com as hidroxilas presentes na blenda, consequentemente essa interação faz com que a mobilidade das cadeias decaia, deixando o composto mais frágil e menos resistente ao impacto (KUMAR et al., 2010).

O processamento aparentemente teve influência sobre essa propriedade mecânica.

Tabela 12 – Propriedade mecânica de resistência ao impacto dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia

	Resistência ao impacto (kJ/m²)
PLA/PBAT virgem	6,7 ± 1,7
PLA/PBAT processado (PLA/PBAT)	6,8 ± 1,5
PLA/PBAT + EC ramificado	9,7 ± 1,5
PLA/PBAT + EC linear	8,0 ± 1,4
PLA/PBAT + MMT	5,3 ± 1,3
PLA/PBAT + MMT + EC ramificado	5,7 ± 0,6
PLA/PBAT + MMT + EC linear	5,6 ± 0,4

Fonte: Autor

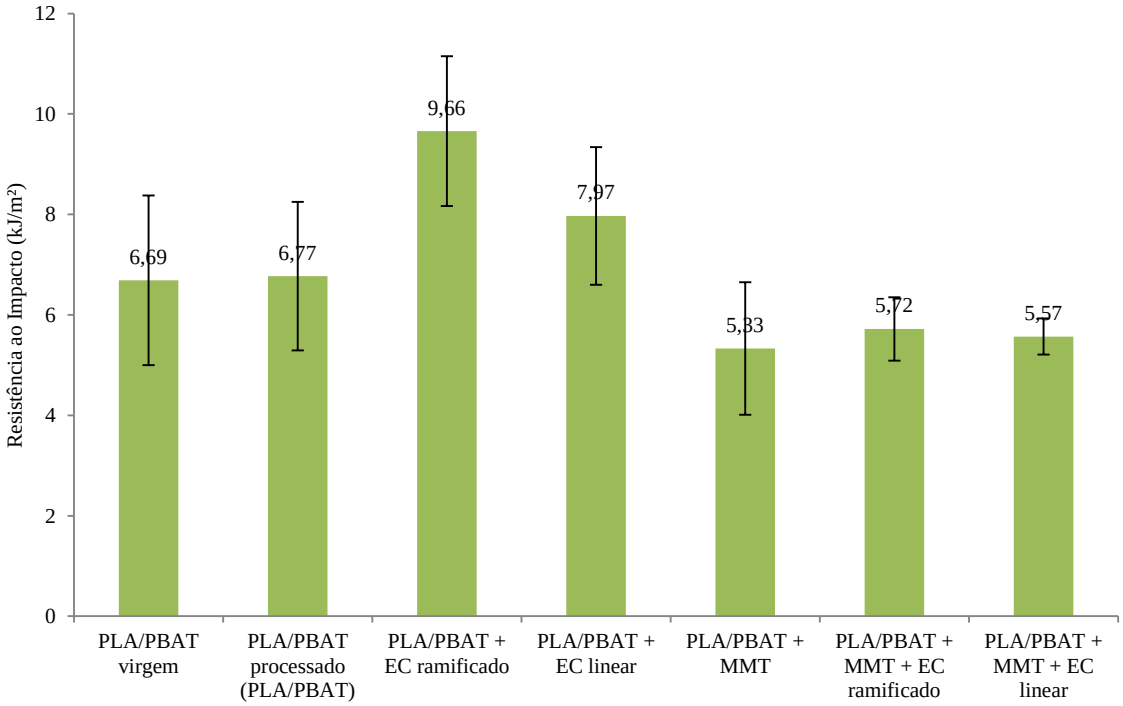


Figura 29 – Representação gráfica da resistência ao impacto de compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia
Fonte: Autor

4.5 Caracterização das propriedades térmicas dos compostos

4.5.1 Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 30 apresenta as curvas obtidas nas análises de DSC referentes ao primeiro aquecimento na região de -50 a 200°C. As análises dos compostos foram realizadas nos corpos de prova injetados.

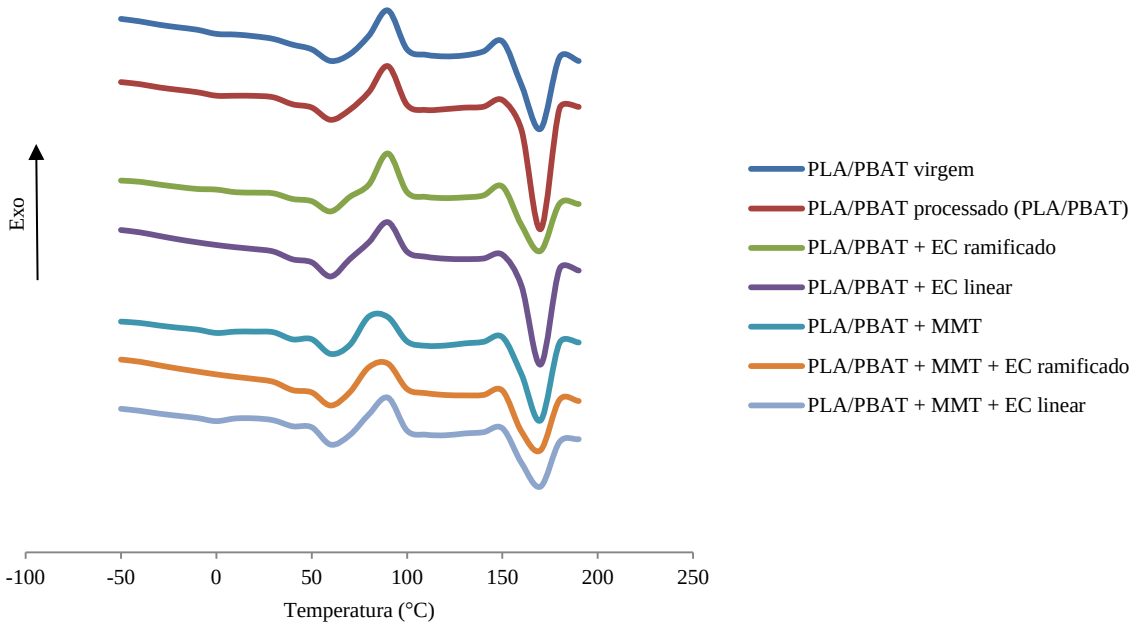


Figura 30 – Curvas da análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia
Fonte: Autor

Através das curvas apresentadas foi possível observar a presença de duas temperaturas de transição vítrea que segundo a literatura referem-se à Tg do PBAT (-30 a -40°C) e do PLA (50 a 66°C) (KUMAR et al., 2010 e NAJAFI et al., 2012b). Todos os compostos apresentaram uma cristalização a frio, característica dos poliésteres. Segundo Shahlari e Lee (2012ª) os picos de cristalização a frio observados são característicos do PLA. Por conta do PBAT ser um copoliéster randômico, geralmente não se cristaliza em graus significativos. Também pode-se observar apenas um pico de fusão para todos os compostos analisados. Segundo a literatura, este fato está relacionado à compatibilidade existente entre os dois

componentes da blenda, já que a blenda utilizada foi compatibilizada em sua produção (KUMAR et al., 2010; PILLA et al., 2010 e NAJAFI et al., 2012b).

Os resultados das análises das curvas são apresentados na Tabela 13 e Tabela 14. Como o PLA apresentou uma cristalização a frio durante o aquecimento nos ensaios de DSC (após passar pela sua Tg), a entalpia de fusão obtida (ΔHm), não representa a entalpia de fusão da amostra ensaiada e sim representa a entalpia de fusão referente à cristalinidade inicial mais a cristalinidade obtida durante o ensaio. Assim, a entalpia de fusão inicial (ΔHi) foi considerada como a subtração ΔHm-ΔHc, sendo ΔHm a entalpia de fusão e ΔHc a entalpia de cristalização a frio PLA (NAJAFI et al., 2012ª).

Tabela 13 – Temperatura de transição vítrea (Tg) dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia

	Tg 1 (°C)	Tg 2 (°C)
PLA/PBAT virgem	-35,1 ± 2,5	62,9 ± 0,1
PLA/PBAT processado (PLA/PBAT)	-35,0 ± 2,0	52,6 ± 1,4
PLA/PBAT + EC ramificado	-35,4 ± 0,1	59,4 ± 0,3
PLA/PBAT + EC linear	-34,8 ± 2,3	59,2 ± 0,9
PLA/PBAT + MMT	-34,6 ± 0,6	53,6 ± 0,6
PLA/PBAT + MMT + EC ramificado	-32,2 ± 2,0	57,5 ± 0,9
PLA/PBAT + MMT + EC linear	-36,9 ± 2,4	58,4 ± 0,2

Fonte: Autor

Tabela 14 – Variação das entalpias (ΔH) dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia

	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	ΔHi = ΔHm-ΔHc (J/g)
PLA/PBAT virgem	90,2 ± 0,4	9,3 ± 2,9	168,9 ±0,7	20,6 ± 2,1	11,3 ± 0,8
PLA/PBAT processado (PLA/PBAT)	94,1 ± 2,1	7,7 ± 2,0	168,6 ± 1,1	18,3 ± 1,0	10,6 ± 1,1
PLA/PBAT + EC ramificado	95,4 ± 0,4	9,0 ± 2,6	168,6 ± 0,2	16,2 ± 1,6	7,3 ± 0,9
PLA/PBAT + EC linear	94,5 ± 0,9	8,6 ± 2,1	169,4 ± 1,0	15,1 ± 1,4	6,5 ± 0,8
PLA/PBAT + MMT	86,8 ± 2,2	9,6 ± 1,8	168,1 ± 1,3	16,9 ± 1,0	7,3 ± 0,8
PLA/PBAT + MMT + EC ramificado	89,2 ± 2,1	8,8 ± 2,4	169,9 ± 1,1	16,4 ± 1,4	7,7 ± 1,1
PLA/PBAT + MMT + EC linear	87,7 ± 2,2	9,2 ± 2,4	168,0 ± 1,5	16,3 ± 0,3	7,2 ± 2,1

Fonte: Autor

Pode-se observar que a Tg do PLA da blenda PLA/PBAT processada apresentou um decréscimo em relação à blenda PLA/PBAT virgem. Observou-se também um aumento nos valores da Tg do PLA, de 5 a 7°C, em relação à blenda PLA/PBAT processada, nos compostos contendo adição de extensores de cadeia, sem ou com argila na composição,

respectivamente. Este fato corrobora os resultados de índice de fluidez (seção 4.2.1), indicando a efetividade dos extensores de cadeia no aumento da massa molar dos componentes da blenda PLA/PBAT. A Tg do PBAT manteve-se inalterada, podendo indicar pouca interação da argila e dos extensores com o dado componente.

Observa-se que a argila MMT promove um decréscimo na temperatura de cristalização a frio (Tc) do PLA, cerca de 5°C. Todas as blendas analisadas apresentaram apenas um pico de fusão, por volta de 168°C. Pode-se notar também que a temperatura de fusão ™, não foi alterada nos compostos contendo adição de argila e/ou extensores de cadeia. Já a entalpia de fusão (ΔHi) apresentou ligeiro decréscimo nos compostos contendo adição de argila e/ou extensores de cadeia.

Segundo a literatura, caso um segundo pico de fusão seja apresentado no ensaio de DSC em temperaturas mais altas para amostras contendo argila, este pode representar mais cristais estáveis do polímero; esse fato pode enfatizar o papel da argila como agente de nucleação (SHAHLARI; LEE, 2012ª). No estudo não houve a presença de qualquer outro ponto de fusão.

4.5.2 Análises Termogravimétricas (TGA)

A Figura 31 apresenta as curvas de variação de massa em função da temperatura obtidas nos ensaios de Termogravimetria (TGA) para todos os compostos analisados e a Figura 32 apresenta as derivadas das curvas de TGA (DTG) para facilitar a visualização e análise.

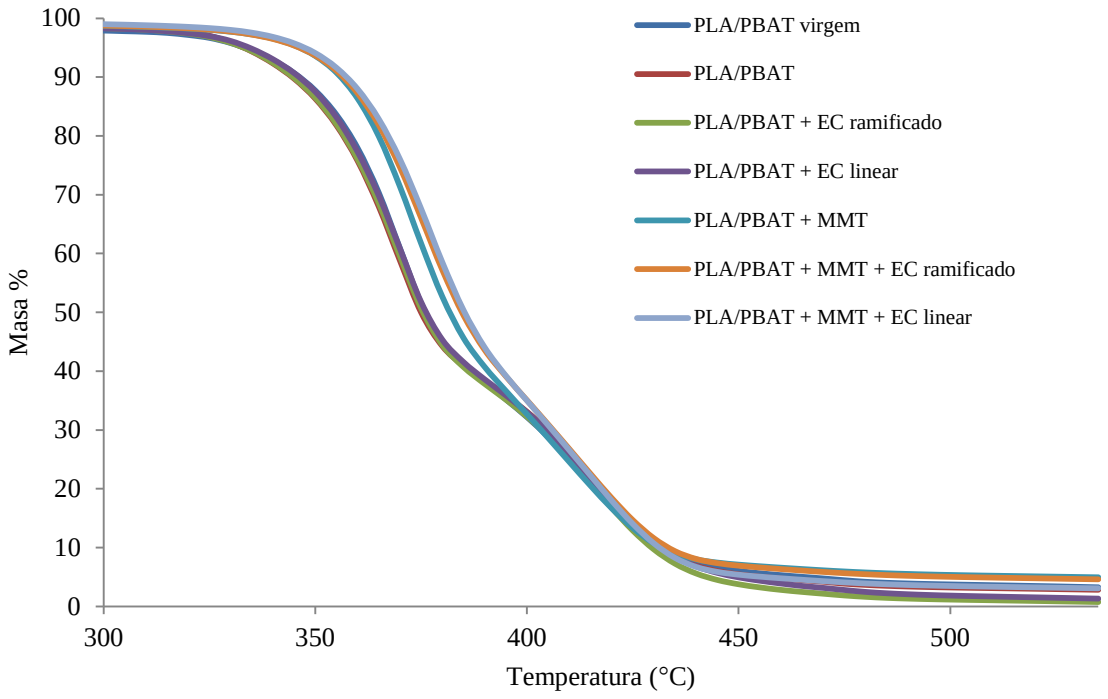


Figura 31 – Variação da temperatura de degradação dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia
Fonte: Autor

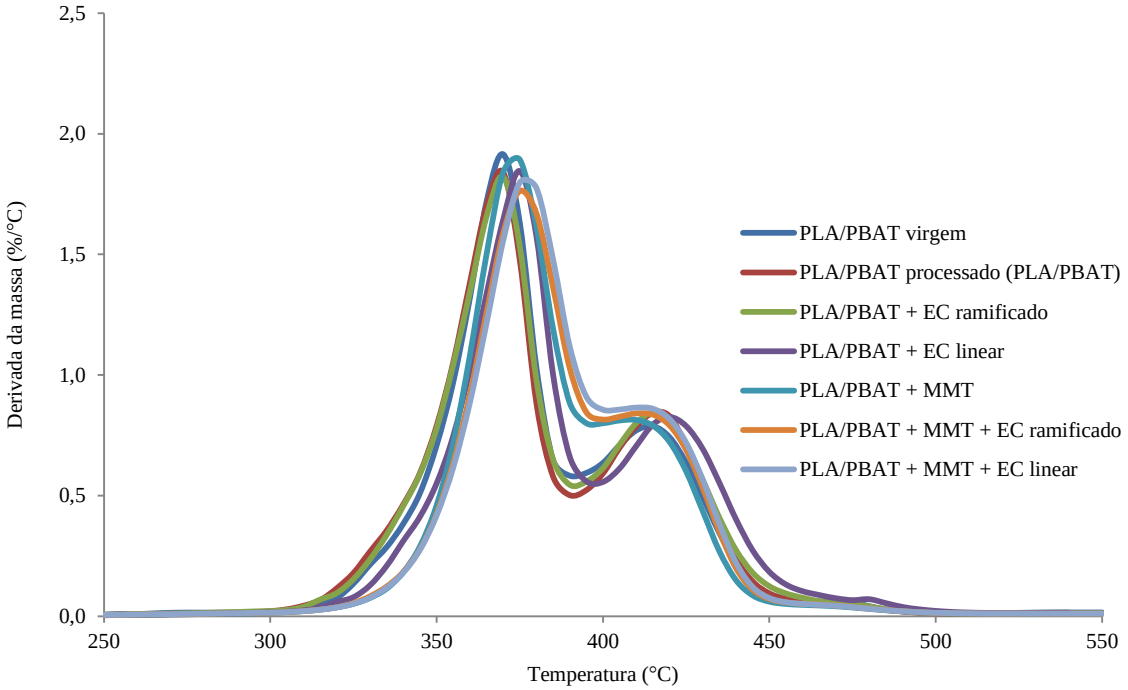


Figura 32 – Derivadas das curvas de TGA para os compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia.
Fonte: Autor

Os resultados das análises de TGA encontram-se na Tabela 15. Pode-se observar através das curvas de DTG que a degradação dos compostos ocorre em duas etapas: a primeira degradação apresentando pico máximo entre 369 e 376°C e a segunda degradação apresentando pico máximo entre 418 e 423°C. Segundo a literatura, a temperatura de degradação máxima do PLA é em torno de 390°C, logo, a primeira etapa representa a degradação do PLA na blenda enquanto que a segunda etapa é representativa da degradação do PBAT, que é degradado em torno de 442°C (KOPINKE, 1996 e KUMAR et al., 2010).

Tabela 15 – Análise Termogravimétrica dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia

	Temperatura de degradação (°C)			
	PLA		PBAT	
	T onset 1	T Pico 1	T onset 2	T Pico 2
PLA/PBAT virgem	347,3 ± 1,2	369,6 ± 0,01	394,6 ± 0,6	417,0 ± 0,9
PLA/PBAT processado (PLA/PBAT)	343,8 ± 0,9	369,3 ± 1,4	395,6 ± 1,5	418,6 ± 1,1
PLA/PBAT + EC ramificado	343,2 ± 1,6	369,5 ± 1,5	397,0 ± 0,4	417,8 ± 0,3
PLA/PBAT + EC linear	344,2 ± 2,5	369,9 ± 0,4	396,2 ± 0,6	418,1 ± 1,6
PLA/PBAT + MMT	351,0 ± 0,3	372,6 ± 0,8	396,7 ± 1,3	417,6 ± 0,5
PLA/PBAT + MMT + EC ramificado	351,5 ± 1,0	374,8 ± 0,5	399,4 ± 0,6	420,2 ± 0,4
PLA/PBAT + MMT + EC linear	352,3 ± 0,9	376,0 ± 0,02	402,1 ± 0,8	422,1 ± 0,5

Fonte: Autor

A partir dos resultados apresentados, observa-se que a argila retarda a degradação térmica do nanocompósito, pois a temperatura de degradação das amostras com argila mostraram-se superiores em aproximadamente 5°C em relação às amostras sem argila (Pico 1). O mesmo nota-se em relação ao Pico 2. O efeito do extensor de cadeia é visualizado nas amostras com argila, retardando ainda mais a temperatura de degradação do nanocompósito.

Não foi observado influencia do processamento nos valores obtidos no ensaio.

As análises de TGA também foram utilizadas para a verificação da porcentagem real de argila nos compostos através da análise da porcentagem de resíduo. A Tabela 16 apresenta os valores de resíduos inorgânicos presentes em cada composição, sendo a porcentagem média de resíduos para os compostos sem argila igual a 2,96% e a dos compostos com argila 5,2%, verificou-se que a porcentagem real de argila nos compostos é de aproximadamente 2,3%, inferior a quantidade adicionada devido as perdas durante o processamento e a degradação do sal quaternário de amônio utilizado na modificação da argila.

Tabela 16 – Porcentagem de resíduos inorgânicos presentes nos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia

	% resíduo
PLA/PBAT virgem	3,6 ± 0,1
PLA/PBAT processado (PLA/PBAT)	3,2 ± 0,3
PLA/PBAT + EC ramificado	3,0 ± 0,1
PLA/PBAT + EC linear	2,1 ± 0,4
PLA/PBAT + MMT	5,4 ± 0,1
PLA/PBAT + MMT + EC ramificado	5,1 ± 1,8
PLA/PBAT + MMT + EC linear	5,1 ± 0,5

Fonte: Autor

4.5.3 Ensaio de Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A partir dos resultados obtidos com os ensaios de HDT, representados na Tabela 17 e da Figura 33, observa-se que a temperatura de deflexão térmica não variou significativamente em relação às mudanças de composição dos compostos estudados.

Tabela 17 – Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia

	Temperatura de deflexão térmica (°C)
PLA/PBAT virgem	44,9 ± 3,2
PLA/PBAT processado (PLA/PBAT)	46,9 ± 1,6
PLA/PBAT + EC ramificado	47,4 ± 2,4
PLA/PBAT + EC linear	44,0 ± 2,8
PLA/PBAT + MMT	46,0 ± 1,7
PLA/PBAT + MMT + EC ramificado	46,1 ± 2,0
PLA/PBAT + MMT + EC linear	44,8 ± 1,1

Fonte: Autor

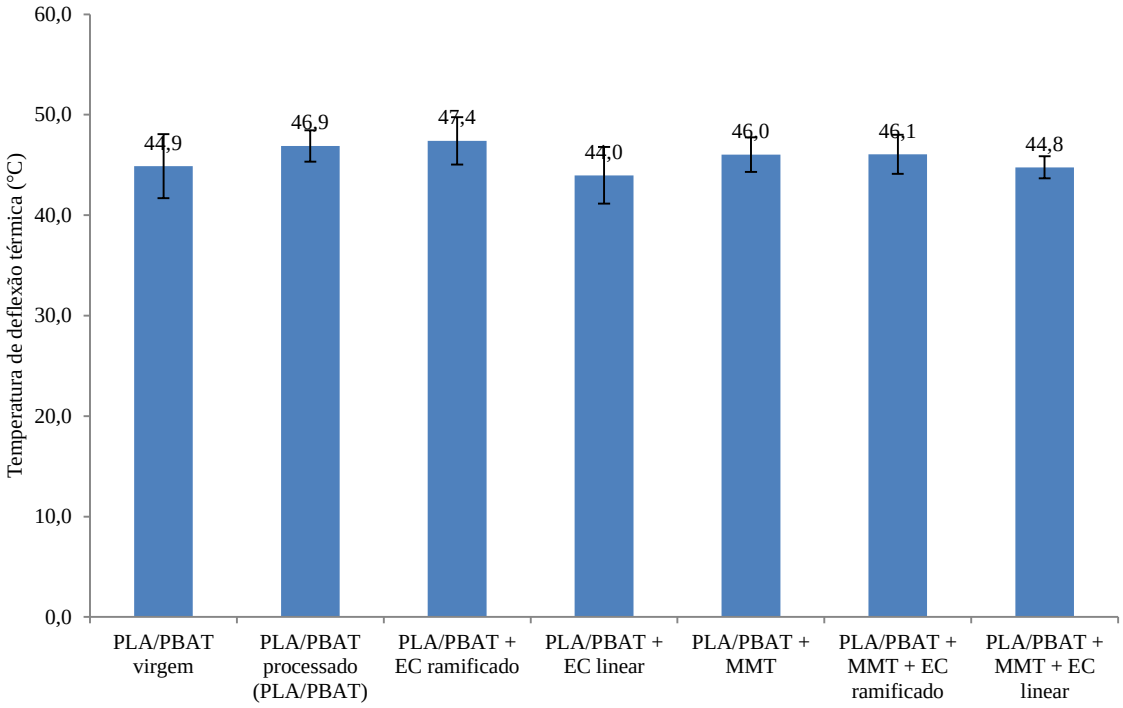


Figura 33 – Representação gráfica das temperaturas de deflexão térmica dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia

4.6 Biodegradação

A Figura 34 apresenta a variação de massa em função do tempo de todos os compostos enterrados em solo simulado. Observou-se que a variação de massa teve início após dois meses de ensaio e que esta não foi expressiva provavelmente devido às condições as quais as amostras foram expostas (20°C de temperatura ambiente e 20 a 30% de umidade).

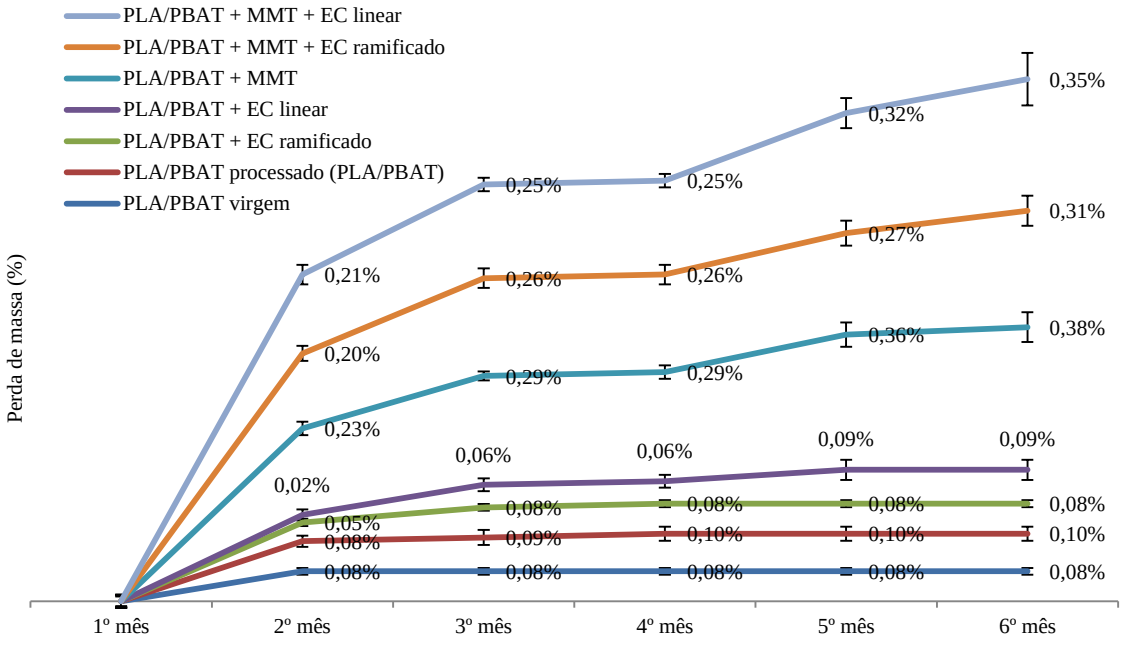


Figura 34 – Taxa de perda de massa devido a biodegradação de compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia.
Fonte: Autor

No processo de biodegradação a cisão de cadeia pela degradação hidrolítica é favorecida pela umidade e temperatura. Temperaturas próximas da transição vítrea (50-66°C, devido ao PLA, já que a Tg do PBAT é negativa) são as mais interessantes, pois as cadeias começam a ganhar flexibilidade, facilitando a difusão de moléculas de água no interior dos compostos (SOUZA, 2013). A umidade do sistema se manteve conforme o especificado.

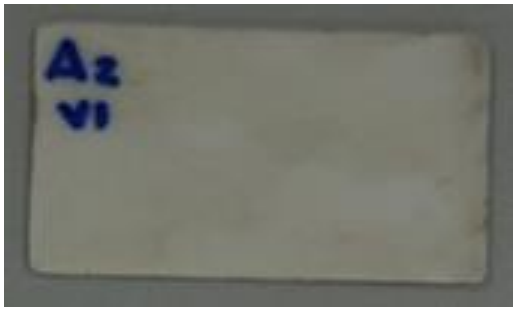
Pode-se verificar através da Figura 34 que os compostos com argila se degradam a uma taxa maior, o que é previsto pela literatura (SOUZA, 2013; FUKUSHIMA et al., 2012b e RAY; OKAMOTO, 2003), a argila se torna um catalisador de hidrólise, principalmente após o primeiro mês, devido a barreira que a argila faz sobre a água do sistema durante esse período.

As amostras contendo argila apresentam evidências de degradação em seu visual. Essas evidências são exemplificadas na Figura 35. Observou-se que as amostras sem argila também são degradas, porém em 6 meses de ensaio não apresentaram modificações em sua superfície visíveis a olho nu.

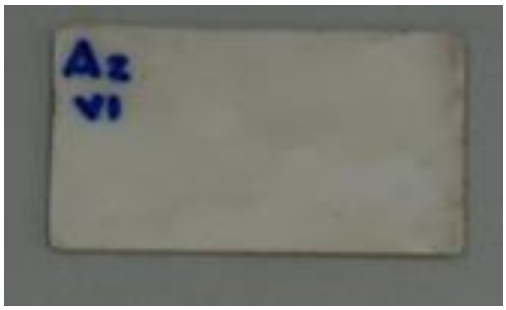
Sob condições de compostagem, devido à presença dos microrganismos, o mecanismo de hidrólise é acelerado fazendo com que ocorra a biodegradação do PLA. Segundo a pesquisa de Weng et al. (2013) o PLA afeta a taxa de biodegradação da blenda PLA/PBAT.

Os produtos da degradação do PLA promovem a hidrólise do PBAT, entretanto, o produto da degradação do PBAT não promove a hidrólise de PLA. O estudo de Weng et al. (2013) conclui que a taxa de biodegradação da blenda PLA/PBAT é menor que a taxa dos polímeros avaliados individualmente.

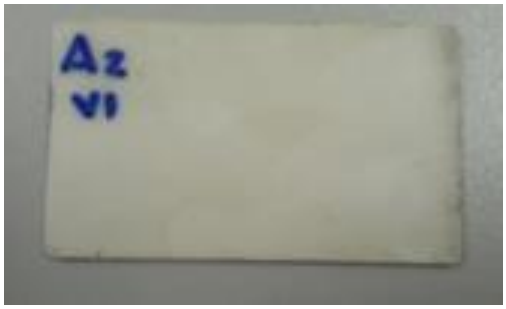
Antes de enterrar



1º mês

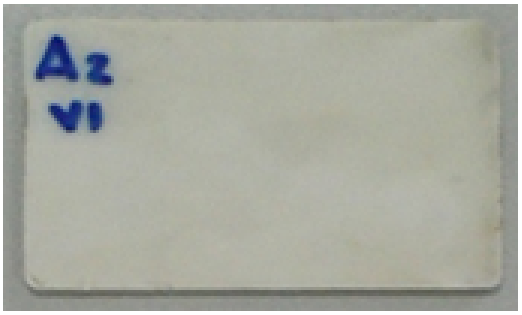


2º mês



3º mês

4º mês



5º mês

6º mês

Figura 35 – Exemplo de modificação na superfície devido à biodegradação
A2 VI: Amostra 2 da composição VI (PLA/PBAT + MMT + EC ramificado
Fonte: Autor

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos com o processamento e as avaliações morfológicas e de propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação pode-se verificar influências interessantes nos compostos de PLA/PBAT produzidos para o presente trabalho, causadas pela adição de argila montmorilonita e /ou extensores de cadeia e pelo próprio processamento.

Observou-se que a adição de MMT à blenda PLA/PBAT facilitou seu processamento, diminuindo o inchamento do extrudado e estabilizando o fluxo do fundido na saída da matriz. A adição de extensores de cadeia aos compostos durante o processamento promoveu um aumento no torque da extrusora. Os extensores de cadeia diminuem o índice de fluidez, principalmente o com maior concentração de grupos epóxi (EC ramificado).

Com os resultados de DSC verificou-se que a argila não atuou como agente nucleante para esses compostos, pois a cristalinidade das blendas não foi alterada. A adição de extensores de cadeia também não afetou a cristalinidade dos compostos, mas resultaram num aumento da Tg do PLA. Através dos ensaios de TGA concluiu-se que a MMT retarda a degradação térmica dos compostos. Este efeito foi mais acentuado com a adição de extensores de cadeia. Em relação ao ensaio de HDT não houve influência significativa na variação das temperaturas de deflexão térmica nos diferentes compostos analisados.

A análise morfológica pelo ensaio de microscopia eletrônica de varredura indica que a blenda analisada está em forma de dispersão em gotas. Observou-se que para todas as composições analisadas houve segregação da fase dispersa para o centro do corpo de prova, possivelmente devido à diferença de temperatura de fusão entre os componentes da blenda polimérica e a temperatura a qual o molde de injeção se encontrava. Pode-se considerar que o PBAT, por ter T_m inferior ao PLA, migrou para o interior do corpo de prova devido à diferença de viscosidade provocada pelo efeito térmico, e o PLA se manteve na superfície do mesmo, por conta de taxa de resfriamento relativamente rápida. A argila MMT favoreceu a coalescência das partículas do centro das amostras.

Os resultados dos ensaios de difração de raios X podem indicar que a argila MMT adicionada apresenta-se esfoliada não apresentando aglomerados de argila nos compostos analisados, quando estes são prensados. Já os resultados do mesmo ensaio com os corpos de prova injetados indicam que o grau de esfoliação da argila foi reduzido, passando para uma morfologia intercalada, minimizando a interação polímero-carga, corroborando os resultados mecânicos, que indicam perda de propriedade.

Pelos ensaios de tração, flexão e impacto observou-se que a adição de MMT resultou num decréscimo das propriedades mecânicas.

A adição de extensores de cadeia recuperou parte das propriedades de flexão e impacto perdidas com o processamento e adição de argila, principalmente o extensor de estrutura ramificada.

Verificou-se com o ensaio de biodegradação que os compostos que contém argila se degradam mais rapidamente e apresentaram maiores evidências em suas superfícies de que a biodegradação ocorreu, isso porque a MMT favoreceu a hidrólise e cisão de cadeia da blenda. Não se observou influência dos extensores de cadeia na biodegradabilidade dos materiais.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho permite sugerir os seguintes trabalhos futuros:

a. Realizar o ensaio de biodegradação dos compostos de PLA/PBAT contendo argila MMT e/ou extensores de cadeia em solo simulado em diferentes condições de temperatura, visando avaliar se a taxa de biodegradação em temperaturas maiores é maior que a obtida a 20°C;

b. Realizar o ensaio de biodegradação em solo simulado através do Teste de Sturm e de respirômetros automáticos [acoplados a equipamentos de FTIR *(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)* ou cromatógrafos gasosos, onde é realizada a captura de CO_2 produzido], ou através do respirômetro de Bartha. Estas metodologias poderão permitir a melhor avaliação referente à biodegradação do material estudado;

c. Realizar análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) nas amostras injetadas para verificar a localização da argila MMT na morfologia dos corpos de prova;

d. Realizar o ensaio de GPC *(Gel Permeation Chomatography)* nos grânulos produzidos para mensurar a massa molar dos componentes da blenda e verificar a efetividade dos extensores de cadeia.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 15448-1.** Embalagens plásticas degradáveis e/ou renováveis Parte 1: Terminologia. Brasil, 2008.

ALEXANDRE, Michael e DUBOIS, Philippe. Polymers-layered silicate nanocomposite: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Mater. Sci. Engin.** Mons, v. 28, p. 1 – 63, 2000.

ANADÃO, Priscila et al. Panorama da pesquisa acadêmica brasileira em nanocompósitos de polímero/argila e tendências para o futuro. **Polímeros.** Brasil, v. 21, p, 443 – 452, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CICLO DE VIDA (ABCV). **O conceito de ciclo de vida e definição de ACV.** Disponível em: < http://www.abcvbrasil.org.br/index.php/o-que-e-acv> Acesso em: 08 ago. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E COMPOSTÁVEIS (ABICOM). **Biodegradáveis e compostáveis.** Disponível em: <http://abicomweb.org.br/artigos/16/>. Acesso em 09 out. 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **D 1238-01.** Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. Estados Unidos, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **D 6110-08.** Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics. Estados Unidos, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **D 638-10.** Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Estados Unidos, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **D 6400-12.** Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. Estados Unidos, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **D 648-07.** Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position. Método B. Estados Unidos, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **D 790-10.** Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. Estados Unidos, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **D5988 12.** Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil. Estados Unidos, 2012.

BASF. **Introduction to biodegradable plastics ecoflex® e ecovio®.** Disponível em: <http://www.bioplastics.basf.com/>. Acesso em: 24 jul. 2013.

BASTIOLI, Catia. **Handbook of biodegradable polymers.** Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005, p. 1 – 22.

BRASKEM. **Polietileno verde I'm green™ de baixa densidade (PEBD).** Disponível em: <htto://www.braskem.com.br/site.aspx/plasticoverde>. Acesso em: 02 out. 2013.

BRITO, Gustavo F. et al. Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Rev. Eletro. Mater. Proc.** Brasil, v. 6.2, p. 127 – 139, 2011.

_____ et al. Efeito compatibilizante de uma argila organofílica na blenda PLA/terpolímero (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila). **Polímeros.** Brasil, v. 23, p. 531 – 537, 2013.

CHANG, Jin-Hae et al. Poly (lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II). **Polymer.** Kumi, v. 44, p. 3715 – 3720, 2003.

CHEN, Guang-Xin e YOON, Jin-San. Clay functionalization and organization for delamination of the silicate tactoids in poly(L-lactide) matrix. **Macromol. Rapid Commun.** Incheon, v. 26, p. 899 – 904, 2005.

_____ et al. The Role of Functional Group on the Exfoliation of Clay in Poly(L-lactide). **J. Macromol. Rap. Comm.** Coreia, v. 26, p. 183 – 201, 2005.

CHIVRAC, Frédéric et. al. Aromatic copolyester-based nano-biocomposities: elaboration, structural characterization and properties. **J. Polym. Env.** V. 14, p. 393 – 401, 2006.

DE PAOLI, Marco-Aurélio. **Degradação e estabilização de polímeros.** São Paulo: Artliber, 2008, p. 197 – 207.

DEMARQUETTE, N. R. Revisão e perspectivas, metalurgia e materiais. **Revista Misturas Poliméricas**. São Paulo, p. 848 – 857, 1994.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (DIN) **EN 13432.** Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation - Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging. Alemanha, 2000.

FUKUSHIMA, Kikku et al. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. **Mat. Sci & Eng.** Taiwan, v. 32, p. 1331 – 1351, 2012.

_____ et al. Biotic degradation of poly(DL-lactide) based nanaocomposits. **Polym. and Stab.** Caracas, v. 97, p. 1278 – 1284, 2012.

GUPTA, M. C. e DESHMUKH, V. G. Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid, part II. **Colloid Polymer Sci.** Nagpur, v. 260, p. 514 – 517, 1982.

IKADA, Yoshito e TSUJI, Hideo. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. **Macromol. Rapid Commun**. Japão, v. 21, p. 117 – 132, 2000.

JIANG, Long et al. Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Biomacromol**. Estados Unidos, v. 7, p. 199 – 207, 2006.

KIJICHAVENGKUL, Thitisilp et al. Biodegradation and hidrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. **Polym. and Stab.** EUA, v. 95, p. 2641 – 2647, 2010

KOPINKE, Frank-Dieter e MACKENZIE, Katrin. Mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(lactic acid) and poly(b-hydroxybutyric acid). **J. Anal. Appl. Pyrolysis.** Leipzig, v. 40, p. 43 – 53, 1997.

_____. Thermal decomposition of biodegradable polyesters -II. Poly(lactic acid). **Polym. Degrad. Stab.** Leipzig, v. 43, p, 329 – 342, 1996.

KOTEK, Jirˇí, et. al. Biodegradable polyester nanocomposites: the effect of structure on mechanical and degradation. **Euro. Polym. J.** Praga, v. 47, p. 2197 – 2207, 2011.

KRIKORIAN, Vahik e POCHAN, Darrin J. Poly (L-lactic acid)/layered silicate nanocomposite: fabrication, characterization and properties. **Chem. Mater.** Delaware, v. 15, p. 4317 – 4324, 2003.

KUMAR, Mukesh et al. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposities. **Bioresource Tech.** Índia, v. 101, p. 8406 – 8415, 2010.

LEE, Sangmook et al. Effect of ultrasound on the properties of biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) with poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Macromol. Res.** Coreia, v. 10, p. 45 – 55, 2007.

LEE, C.E. et al. Exfoliation and dispersion enhancement in popypropylene nanocomposities by in-situ melt phase. **Pol. Eng. And Sci.** Dearborn, v. 44, p. 1773 – 1782, 2004.

LI, Hongbo e HENEAULT, Michel A. Effect of chain extension on the properties of PLA/TPS blends. **J. Appl. Polym. Sci.** Quebec, v. 122, p. 134 – 141, 2011.

LIU, Jianye et al. Long chain branching polylactide: structure and properties. **Polymer.** Kaifeng, v. 51, p, 5186 – 5197, 2010.

MARTIN, O. e AVÉROUS, Luc, Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegrable multiphase system. **Polymer.** França, v. 42, p. 6209 – 6219, 2001.

MAZUR, Luciana. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de poli(L-ácido láctico) e diferentes argilas organofílica.** 2012, 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Universidade da Região de Joinville, Santa Catarina.

MEER, Roelof van der. Upgrading of recycled plastic by additives. **In: MCT Symposium: Plastics Forever?** Delft, 2012. Disponível em: < http://mm.kncv.nl/Uploads/2012/11/5---Roelof-vd-Meer-Upgrading-of-recycled-plastic-by-additives-2-11-2012.pdf>. Acesso em: 29 abr. 2013.

MESSERSMITH, Phillip B. e GIANNELIS, Emmanuel P. Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites. **Chem. Mater.** New York, v. 6, p. 1719 – 1725, 1994.

MOHANTY, Amar K. et al. em **Natural fibers, biopolymers and biocomposities.** Florida: Taylor & Francis, 2005, p. 7 – 35 e 527 – 577.

NAJAFI, Naqi Chaloupi. **Development of polylactide-clay nanocomposities for food packaging applications.** 2011, 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – École Polytechnique de Montréal, Canadá. Diponível em: <http://publications.polymtl.ca/672/1/ 2011_NaqiNajafiChaloupi.pdf>. Acesso em: 02 nov. 2012

_____ HEUZEY, Marie-Claude e CARREAU, Pierre. Polylactice (PLA)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender. **Compos. Sci Tech.** Montreal, v. 72, p. 608 – 615, 2012.

_____ e WOOD-ADAMS, Paula M. Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders. **Polym. Degrad. Stab.** Montreal, v. 97, p. 554 – 565, 2012.

NATURE WORKS. **The ingeo journey.** Disponível em: <http://www.natureworksllc.com/ The-Ingeo-Journey>. Acesso em: 25 ago. 2013.

NICOLAE, Cristian-Andi; GRIGORESCU, Margareta Anca e GABOR, Raluca Augusta. An investigation of termal degradation of poly(lactic acid). **Adv. Online publication**. 2008. on mechanical and degradation behavior. **Euro. Poly. J.** República Tcheca, v. 47, p. 2197 – 2207, 2011.

PAIVA, Lucilene B. et al. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros.** Compinas, v. 16, p. 136 – 140, 2006.

PILLA, Srikanth et al. Microcellular extrusion foaming of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Mater. Scien. & Engin.** Estados Unidos, v. 30, 255 – 262,p. 2010.

PLUTA, Miroslaw. Melt compounding of polylactide/organoclay: structure and properties of nanocomposities. **J. Polym. Sci.** Polônia, v. 44, p. 3392 – 3405, 2006.

RAY, Suprakas Sinha e BOUSMINA, Mosto. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. **Prog. Mat. Sci**. Canadá, v. 50, 962 – 1079, 2005.

_____ e OKAMOTO, Masami. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Prog. Polym. Sci.** Nagoya, v. 28, p. 1539 – 1641, 2003.

SANTOS, Kelly Silva dos. **Efeito das condições de processo sobre a morfologia de nanocompósitos de polipropileno com argila organofílica.** 2011. 95 f. Tese (Doutorado em

Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

SANTOS, Rodrigo de Alcântara Lopes dos. **Aplicação de nanoargilas no desenvolvimento de filmes biodegradáveis.** Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos. 2010, 94 f. Universidade Estadual de Londrina, Paraná.

SHAHLARI, Mahin e LEE, Sunggyu. Mechanical and morphological properties of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) and poly(lactic acid) blended with organically modified silicate layers. **Polym. Eng. and Sci.** Missouri, p. 1420 – 1428, 2012.

_____. **Biodegradable polymer/clay nanocomposites based on poly(butylene adipate-co-terephthalate) and poly(lactic acid).** Disponível em: <http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/aiche-2008/data/papers/P134433.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2013.

SOMEYA, Yoshuhiro; KONDO, Naoto e SHIBATA, Mitsuhiro. Biodegradation of poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate)/layered-silicate nanocomposites. **J. Appl. Poly. Sci.** Japão, v. 106, p. 730 – 736, 2007.

SOUTHERN CLAY PRODUCTS. **Cloisite® 20A Typical physical properties bulletin.** Disponível em: <http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%2020A.pdf> Acesso em: 02 ago. 2013.

SOUZA, Adriana Martinelli Catelli de e DEMARQUETTE, N. R. Influence of coalescence and interfacial tension on the morphology of PP/HDPE compatibilized blends. **Polymer**, Brazil, v. 43, p. 3959 – 3967, 2002.

SOUZA, Patrícia Sinohara. **Estudo da influência de argila organofílica no processo de biodegradação de nanocompósitos de PLA e seus efeitos genotóxicos e mutagênicos.** 2013, 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

TOLA, R.T. et al. Phase morphology and stability of co-continuous (PPE/PS)/PA6 and PS/PA6 blends: effect of rheology and reactive compatibilization. **Polymer.** Bélgica, v. 45, p. 2587–2601, 2004.

TEIXEIRA-NETO, Érico e TEIXEIRA-NETO, Angela Albuquerque. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Quim. Nova.** Santo André, v. 32, p. 809 – 817, 2009.

UTRACKI, L. A. **Polymer blends handbook:** introduction to polymer blends. Netherlands, Kluwer Academic, 2002, 1 v. p.12.

_____. **Polymer blends handbook:** reactive compatibilization of Polymer Blends. Netherlands, Kluwer Academic, 2002, p. 340.

_____. **Polymer alloys and blends**: termodynamics and rheology. New York:, Hanser, 1990, p. 2.

VIANA, Josiane D. et al. Avaliação das propriedades mecânicas e morfológicas de bionanocompósitos PLA/PBAT/argila organofílica. **Rev. Elet. Mat. e Proc.** Salvador, v. 7.1, p. 20 – 25, 2012.

VILLALOBOS, Marco et al. Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. **Energy.** Wisconsin, v. 31, p. 3227 – 3234, 2006.

WENG, Yun-Xuan, et. al., Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-coterephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing.** China, v. 32, p. 918 – 926, 2013.

WORLD WIDE FUND (WWF). **O que é o desenvolvimento sustentável?** Disponível em: <http://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/questoes_ambientais/desenvolvimento_sustentavel/> Acesso em: 24 abr. 2013.

YEH, Jen-Taut, et. al. Compatible and crystallization properties of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend. **J. Appl. Polym. Sci.** Taiwan, v. 116, p. 680 – 687, 2010.

YUAN, Hua; LIU, Zhiyoung e REN, Jie. Preparation, characterization and foaming behavior of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend. **Polymer. Eng. and Sci.** China, p. 1004 – 1012, 2009.