

LUIGI HIDEKI CATTANEO

TENACIFICAÇÃO DO POLI(ÁCIDO LÁTICO) VIA MISTURA NO ESTADO FUNDIDO

Trabalho de Formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo para a
obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de
Materiais

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

SÃO PAULO
2014

LUIGI HIDEKI CATTANEO

TENACIFICAÇÃO DO POLI(ÁCIDO LÁTICO) VIA MISTURA NO ESTADO FUNDIDO

Trabalho de Formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo para a
obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de
Materiais

Área de Concentração:

Engenharia de Materiais

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Ticiane Sanches Valera

SÃO PAULO
2014

RESUMO

O poli(ácido láctico), ou PLA, é um biopolímero extremamente promissor no atual mercado de plásticos de engenharia e *commodities*, uma vez que possui, ao mesmo tempo, boas processabilidade e resistência mecânica aliadas à biodegradabilidade e biocompatibilidade. Como desvantagem, o PLA apresenta comportamento frágil quando submetido a esforços de tração e flexão. Neste trabalho o poli(ácido láctico), PLA, foi misturado ao terpolímero randômico (etileno/éster acrílico/glicidil metacrilato), EMA-GMA. Foram estudadas três composições de mistura, com adição de 5, 15 e 25% em massa de EMA-GMA ao PLA. As misturas foram preparadas em extrusora dupla-rosca e moldadas por injeção. As misturas foram caracterizadas por ensaios mecânicos de resistência à tração, resistência ao impacto Izod com entalhe, resistência à flexão e dureza Shore D. Também foram realizadas análises térmicas (análise termogravimétrica, TGA, e calorimetria exploratória diferencial, DSC) e a morfologia de corpos de prova crio fraturados foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos indicaram aumentos de até 944% nos valores de tenacidade do PLA, obtido a partir do ensaio de resistência à tração, e de até 307% no ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe, em função da adição de EMA-GMA. Como esperado em polímeros tenacificados, valores de propriedades mecânicas sofreram queda, principalmente comparando-se os resultados obtidos para o PLA puro processado em relação à blenda 75/25: o módulo de elasticidade variou de 4,3 para 2,3 GPa, enquanto a resistência à tração no escoamento variou de 49 para 35 Mpa.

Palavras-chave: Blendas Poliméricas. PLA. Agente Tenacificante.

ABSTRACT

Poly(lactic acid), or PLA, is a highly promising biopolymer in the current engineering plastics and commodities market, since it possesses, at the same time, good processability and mechanical strength combined with biodegradability and biocompatibility. On the downside, PLA has brittle behavior when subjected to tensile and bending stresses. In this study, the poly(lactic acid), PLA, was mixed with random terpolymer (ethylene/acrylic ester/glycidyl methacrylate), EMA-GMA. Three mixture compositions were studied, with the addition of 5, 15 and 25 wt% of EMA-GMA into PLA. The mixtures were prepared in a twin-screw extruder and injection molded. The mixtures were characterized by mechanical tests of tensile strength, notched Izod impact strength, flexural strength and Shore D hardness; thermal analysis (TGA and differential scanning calorimetry, DSC) were also carried out and the morphology of samples cryofractured was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The results showed increases of up to 944% in the PLA toughness values obtained from the tensile strength test, and up to 307% in the notched Izod impact strength test, due to the addition of EMA-GMA. As expected in toughened polymers, mechanical properties values decreased, especially when comparing results obtained for the pure PLA and for the 75/25 blend: Young modulus values decreased from 4.3 to 2.3 GPa, while tensile strength decreased from 49 to 35 MPa.

Keywords: Polymeric blends. PLA. Toughening agent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estereoisômeros do lactídeo.	14
Figura 2 – Hidrólise do PLA e cisão de cadeia (esquerda); biodegradação de uma garrafa de PLA em condições reais de compostagem.	16
Figura 3 – Participação de cada segmento na produção bruta de embalagens plásticas em 2013	17
Figura 4 – Micrografias de membranas porosas com adição de argila não-modificada (A) e modificada (B).....	20
Figura 5 – Microscopia óptica polarizada do PLLA, PLLA+1%CNC e PLLA+1%SCNC depois de 0, 5 e 10 minutos a 125°C – cristalização a partir do fundido.....	21
Figura 6 – Curvas tensão-deformação para PLA puro e para 4 composições da blenda: 0.5, 1, 3 e 5% de UFPR	25
Figura 7 – Estrutura da unidade de repetição do terpolímero EMA-GMA.....	28
Figura 8 – Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PLA e copolímero EMA-GMA.	33
Figura 9 – Fotografias dos corpos de prova de tração fraturados após ensaio de tração.	36
Figura 10 – Fotomicrografias transversal e longitudinal da blenda 95/05. MEV-SEI.	37
Figura 11 – Fotomicrografias transversal e longitudinal da blenda 85/15. MEV-SEI.	38
Figura 12 – Fotomicrografias transversal e longitudinal da blenda 75/25. MEV-SEI.	39
Figura 13 – Fotomicrografia do corpo de prova criofraturado transversalmente da amostra B1, com 5% de em massa de fase dispersa. Ao lado tem-se a análise quantitativa do tamanho de fase dispersa.	41
Figura 14 – Fotomicrografia do corpo de prova criofraturado transversalmente da blenda 85/15, com 15% em massa de fase dispersa Ao lado tem-se a análise quantitativa do tamanho de fase dispersa.	42
Figura 15 – Gráficos plotados a partir dos dados obtidos na análise gravimétrica para os componentes puros processados e para as composições estudadas	44
Figura 16 – Gráfico da perda de massa em função da temperatura das cinco curvas de TGA superpostas.....	45

Figura 17 – Curvas de DSC para o aquecimento na 1ª corrida do PLA puro (a), EMA-GMA puro (b), blenda 95/ 05(c), 85/15 (d), 75/25 (e)	47
Figura 18 – Curvas de DSC para o resfriamento na 1ª corrida do PLA puro (a), blenda 95/05 (b), 85/15 (c), 75/25 (d)	48
Figura 19 – Curvas de DSC para o aquecimento na 2ª corrida do PLA puro (a), EMA-GMA puro (b), blenda 95/ 05(c), 85/15 (d), 75/25 (e)	49
Figura 20 – Gráficos plotados a partir dos dados obtidos no ensaio de resistência à tração para as composições estudadas.	55
Figura 21 – Gráfico das cinco curvas de resistência à tração superpostas.	56
Figura 22 – Comportamento em flexão para as diferentes composições. A linha tracejada em 5% de deformação indica o limite de representatividade da norma ASTM D790.	60
Figura 23 – Dureza Shore D para as diferentes composições.	62
Figura 24 – Escalas de dureza e classificação da dureza de cada material.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de polímeros empregados para a fabricação de materiais de embalagem para contato com alimentos e exemplos de suas respectivas aplicações. Adaptado de Fabris (2007).....	18
Tabela 2 – Propriedades e características do copolímero.....	29
Tabela 3 – Composição das blendas estudadas.....	29
Tabela 4 – Resultados de razão de viscosidade obtidos a partir das curvas de viscosidade para o PLA e copolímero EMA-GMA a 180°C.	34
Tabela 5 – Temperaturas em que as composições atingiram 5 e 70% de perda de massa.	45
Tabela 6 – Valores de temperatura e entalpia obtidos a partir do DSC do PLA puro e das três composições de blenda para o aquecimento na 1ª corrida. Valores de grau de cristalinidade calculados a partir da eq. (1).	51
Tabela 7 – Valores obtidos a partir das curvas tensão-deformação das amostras analisadas.	56
Tabela 8 – Valores de tenacidade obtidos a partir das curvas tensão-deformação das amostras analisadas.....	57
Tabela 9 – Valores de energia absorvida obtidos a partir dos ensaios de resistência ao impacto.....	58
Tabela 10 – Valores obtidos a partir das curvas tensão-deformação do ensaio de resistência à flexão das amostras analisadas.	61
Tabela 11 – Tabela comparativa dos principais polímeros utilizados no mercado de embalagens, bandejas e potes em relação a suas principais propriedades mecânicas. Dados obtidos a partir dos fabricantes.....	65

SUMÁRIO

1. Introdução	11
2. Revisão da Literatura	13
2.1. O Poli(ácido láctico): Produção, Mercado e Propriedades.....	13
2.2. Nanocompósitos.....	19
2.3. Blendas Poliméricas	22
2.4. Polímeros Tenacificados.....	23
3. Objetivos	27
4. Materiais e Métodos	28
4.1. Materiais	28
4.2. Preparação das Blendas.....	30
4.3. Caracterização das Blendas.....	31
5. Resultados e Discussões	33
5.1. Razão de Viscosidade.....	33
5.2. Morfologia	35
5.2.1. Observações Macroscópicas	35
5.2.2. Caracterização Microestrutural.....	37
5.3. Análises Térmicas	43
5.3.1. Análise Termogravimétrica.....	43
5.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	46
5.4. Ensaio Mecânicos	53
5.4.1. Resistência à Tração.....	53
5.4.2. Resistência ao Impacto Izod	58
5.4.3. Resistência à Flexão	59
5.4.4. Dureza Shore D.....	62

6. Considerações Finais.....	64
7. Conclusões	67
8. Bibliografia	69

1. Introdução

Atualmente, uma enorme variedade de polímeros sintéticos advindos da refinaria do petróleo é produzida mundialmente, podendo alcançar em torno de 140 milhões de toneladas por ano.¹ No cenário econômico atual, polímeros possuem grande competitividade com materiais metálicos e representam uma grande fatia do mercado, tanto em termos de produção e utilização como em investimentos em novas tecnologias e novos materiais. Os materiais poliméricos podem ter as mais diversas aplicações, podendo ser classificados de acordo com seu valor agregado, consumo, volume e preços em três grupos: *commodities*, de engenharia e de alto desempenho. Contudo, o descarte destes polímeros no meio ambiente e nos mais diversos ecossistemas tem se tornado um problema grave, principalmente considerando a forte tendência global de apoio a políticas “verdes” e de sustentabilidade: plásticos têm grande resistência ao ataque de micro-organismos, uma vez que estes não possuem enzimas capazes de processar moléculas tão extensas como as macromoléculas de um polímero sintético.^{1,2}

O acúmulo de rejeitos sólidos poliméricos tornou-se uma grande preocupação, alimentando cada vez mais a procura por polímeros recicláveis ou biodegradáveis e biocompatíveis que possuam, ao mesmo tempo, boas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, por exemplo. Espera-se que, nos próximos anos, grandes investimentos sejam direcionados para o desenvolvimento de tecnologias e estudos de polímeros biodegradáveis, já que, tendo um conjunto de propriedades adequado, estes podem facilmente substituir polímeros derivados do petróleo, mantendo suas características biodegradáveis, ajudando a minimizar problemas ambientais e, ao mesmo tempo, atender às exigências do mercado.^{1,3}

Polímeros biodegradáveis podem ser definidos como materiais que podem se decompor rapidamente pela ação de microorganismos, tais como bactérias e fungos, ao passo que os polímeros ditos não biodegradáveis levam centenas de anos para serem bioassimilados. Com o processo de biodegradação, as macromoléculas são convertidas em moléculas mais simples como água, dióxido de carbono ou metano, podendo sofrer, também, a ação da erosão, hidrobiodegradação, fotobiodegradação etc. A classificação “biopolímero” abrange não só polímeros biodegradáveis, como

também polímeros advindos de fontes renováveis. No entanto, advir de fontes renováveis não implica ser biodegradável e vice-versa, já que existem polímeros biodegradáveis derivados do petróleo e os que advêm de fontes renováveis, mas não são biodegradáveis. Um conhecido exemplo para este último caso é o poliéster biodegradável da empresa BASF, o EcoFlex®. A utilização de fontes renováveis na produção de biopolímeros pode ser feita de maneira natural ou sintética, sendo os mais conhecidos: polissacarídeos, proteínas, lipídios, poliésteres produzidos por plantas e micro-organismos, poliésteres derivados de biomônômeros, como ácido polilático.^{1,4,5}

2. Revisão da Literatura

2.1. O Poli(ácido láctico): Produção, Mercado e Propriedades

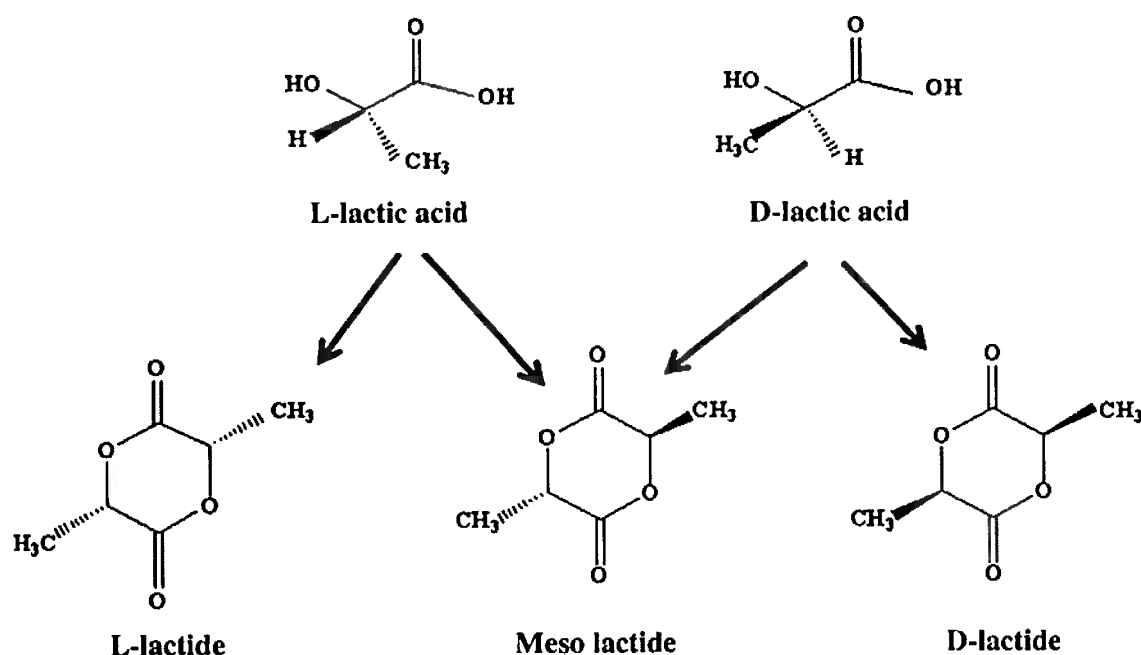
O poli(ácido láctico), ou PLA, é um biopolímero biodegradável e biocompatível, classificado como um poliéster termoplástico alifático, linear e 100% produzido a partir de fontes renováveis como batata, açúcar, milho, cana, beterraba etc. A produção de PLA é feita sinteticamente, tendo como rota industrial mais comum para se obter altas massas moleculares a quebra de anel do monômero obtido através do ácido láctico que, por sua vez, é produto da fermentação bacteriana de diversos alimentos. Além de ser facilmente processável em diferentes formatos, se destacando em propriedades como resistência mecânica, dureza e transparência.^{1,4,6}

O ácido láctico, de fórmula química $C_3H_6O_3$, é um dos ácidos carboxílicos mais comumente utilizados na indústria, seja em comidas, remédios, tecidos e químicos. Este ácido pode ser produzido a partir síntese química, gerando uma mistura racêmica de seus isômeros ópticos, ou a partir da fermentação bacteriana que, além de ser ecologicamente sustentável, possui baixa temperatura de reação, baixo custo de substratos e baixo consumo de energia. A maioria das bactérias e, em menor quantidade, fungos que produzem este ácido, geram o isômero levógiro, L-PLA ou PLLA. Os principais substratos utilizados são a glicose, a sacarose e a lactose, que podem advir de diversos alimentos desde que contenham açúcares ou amido.¹

A presença de grupos orgânicos como a hidroxila e carboxila no ácido láctico permite a polimerização direta em poliéster através de uma reação de polimerização por etapas, também conhecida como policondensação. Na primeira etapa da polimerização, ocorre a oligomerização do ácido láctico a partir da eliminação de duas moléculas de água, formando um dímero, com três estereoisômeros, como mostrado na Figura 1. Em uma segunda etapa, ocorre a abertura do anel do lactídeo, em presença de catalisador, de forma a prosseguir a polimerização e atingir altas massas moleculares. Os principais catalisadores utilizados são octoato de estanho ou cloreto de estanho II. Utilizando a mistura racêmica dos ácidos, obtém-se um PLA

com ambos os enantiômeros em sua cadeia, o P-DL-LA, que é amorfo. O controle da estereoespecificidade e da proporção de isômeros D e L presentes altera a cristalinidade e diversas propriedades finais do PLA, devendo ser observadas atentamente.¹

Figura 1 – Estereoisômeros do lactídeo.



Fonte: Nampoothiri et al. (2010)

Entre 1992 e 1994, a empresa NatureWorks LCC patenteou uma rota para produção de baixo custo e contínua do PLA: primeiramente, formam-se cadeias de baixo peso molecular do PLA, chamadas de pré-polímero, a partir de uma reação de policondensação contínua; em seguida, o pré-polímero é convertido em uma mistura de estereoisômeros do lactídeo de cadeia fechada, utilizando um catalisador de estanho que aumenta a seletividade e a velocidade da ciclização intramolecular. Por fim, purifica-se a mistura fundida com destilação a vácuo e, em seguida, inicia-se a polimerização por abertura de anel na própria mistura fundida, eliminando a necessidade de solvente dispendiosos e não-ecológicos. Atualmente, em escala industrial, este processo é o mais utilizado na produção de PLA, entretanto, muitos

estudos estão sendo realizados para descobertas de processos mais rápidos, baratos e simples.¹

Ao ser descoberto, altos custos estavam envolvidos no processamento e na produção do PLA, gerando uma desvantagem em relação à biodegradabilidade e à biocompatibilização do polímero. Mesmo assim, sua aplicação como polímero de alto desempenho na área médica já ocorre. Nas últimas décadas, estudos foram realizados e novas tecnologias de processamento de polímeros foram descobertas, reduzindo os custos de processamento e produção do PLA, tornando-o economicamente competitivo no mercado e extremamente atraente para diversas indústrias que procuram novos produtos que sejam sustentáveis e biodegradáveis. Atualmente, o PLA já é utilizado como resina para embalagens e como fibras para aplicações têxteis, além de estar presente em aplicações na indústria automotiva e eletrônica.^{1,4,6,7}

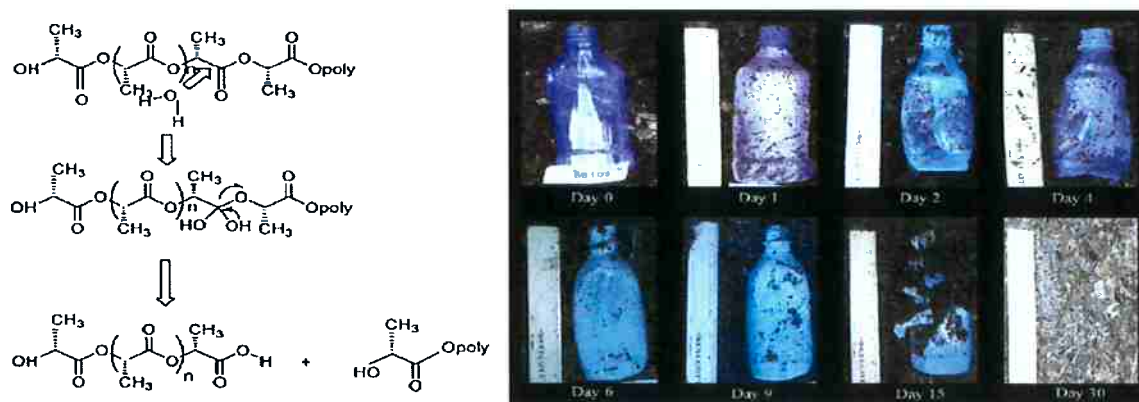
Em termos de propriedades vantajosas do PLA, pode-se citar:^{4,8}

- A transparência é um pouco superior à do PET;
- Biodegradabilidade dividida em duas etapas: hidrólise e degradação enzimática. Na primeira tem-se a difusão de moléculas de água dentro da estrutura polimérica, causando a cisão preliminar das cadeias e diminuindo significativamente o peso molecular. Na segunda, assimilação enzimática de bactérias e fungos que são capazes de metabolizar macromoléculas de até 20 mil gramas por mol. A degradação hidrolítica e biológica é exemplificada na Figura 2.
- Biocompatibilidade: o Food and Drug Administration, ou FDA, um dos principais órgãos de inspeção de alimentos e remédios do mundo, aprovou sua utilização em implantes e em sistemas de transporte de fármacos no corpo humano, uma vez que sua cisão produz apenas rejeitos não-tóxicos e metabolizáveis pelo ser humano.
- A processabilidade pode ser vista como uma vantagem, contanto que se atente à degradação térmica, uma vez que convém realizar a

polimerização com a mistura fundida. O PLA pode ser produzido com diversos pesos moleculares e, assim, diversas viscosidades de fundido podendo ser processado por extrusão, injeção, termoformagem, produção de fibras e espumas etc. A presença de umidade nos pellets é fundamental para o controle da degradação térmica, o que torna a pré-secagem uma etapa muito importante.

Apesar das ótimas propriedades do PLA já reportadas, ainda existem inúmeras aplicações em que o PLA não é adequado, devido a sua grande fragilidade, isto é, baixa resistência ao impacto e tenacidade e baixas propriedades de barreira e estabilidade térmica, diminuindo seu potencial no mercado. O PLA pode apresentar-se com estruturas semicristalina, quando é produzido a partir de apenas um isômero, sendo PLLA ou PLDA, e amorfa, quando o produto é PDLLA, mas ambas ainda possuem alta fragilidade e, portanto, deve-se recorrer a soluções de diversos tipos para melhorar as propriedades do PLA. Existe um extenso estudo sobre essa problemática na literatura, especialmente focando na tenacidade do biopolímero em questão, testando e indicando diversas teorias a fim de superar estas limitações, sendo as principais resoluções possíveis reportadas: copolimerização, preparação de blendas, preparação de compósitos e adição de agentes plastificantes.^{1,3,4,6,9-17}

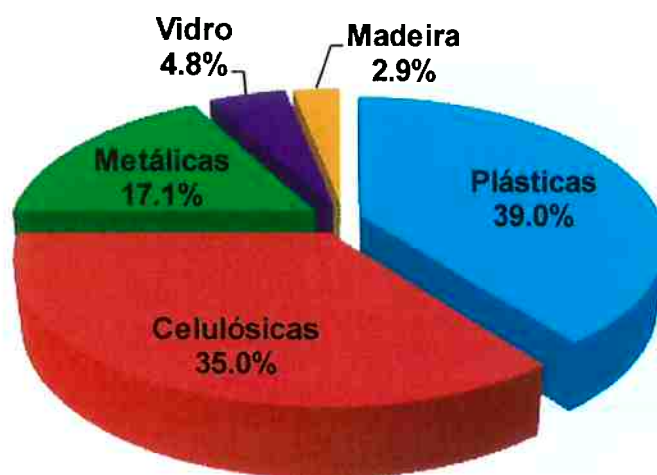
Figura 2 – Hidrólise do PLA e cisão de cadeia (esquerda); biodegradação de uma garrafa de PLA em condições reais de compostagem.



Fonte: Armentano et al. (2013)

Conforme dito, o PLA já é utilizado em algumas aplicações, principalmente em embalagens cujo mercado crescendo nos últimos anos mundialmente e, no Brasil, em 2014 a estimativa é que a receita líquida seja de 52 bilhões de reais, sendo a evolução em relação a 2013 de cerca de 8%. As embalagens plásticas representam quase 40% desta receita, como mostra a Figura 3, sendo o principal segmento do mercado atual. Dessa forma, o mercado de embalagens plásticas reafirma-se com forte competitividade, uma vez que os principais polímeros utilizados já tem suas aplicações bem definidas e o processo de fabricação e implementação é consolidado e difundido no mundo todo.¹⁸ Exemplos muito conhecidos são: PET em garrafas plásticas transparentes, polietileno e PVC em filmes plásticos para alimentos, PP em embalagens rígidas etc. O principal fator que torna o PLA competitivo neste mercado é, então, sua biodegradabilidade.¹⁹

Figura 3 – Participação de cada segmento na produção bruta de embalagens plásticas em 2013



Fonte: IBGE 2013

As embalagens de PLA são geralmente termoformadas e são utilizadas em aplicações de uso rápido, como em alimentos e demais produtos perecíveis, e que, ao mesmo tempo, não demandem altas temperaturas e transparência. Desta forma, são evidenciados os principais usos de polímeros em embalagens nos quais o PLA poderia competir na Tabela 1. É evidente que inúmeros testes de acordo com normas extremamente restritas devem ser feitos caso a caso, principalmente relacionados a propriedades de barreira a fluidos.

Tabela 1 - Exemplos de polímeros empregados para a fabricação de materiais de embalagem para contato com alimentos e exemplos de suas respectivas aplicações. Adaptado de Fabris (2007).

Polímero	Exemplos de Aplicações
PEBD	Embalagens flexíveis multicamada: frutas e hortaliças desidratadas, pescados. Embalagens flexíveis grampeadas: queijos minal frescal e ricota. Sacos: grãos, sal, açúcar, produtos de panificação, leite pasteurizado. <u>Potes e frascos: sorvete, mostarda.</u>
PEAD	Alimentos sensíveis à umidade: cereais matinais, produtos desidratados. Produtos lácteos: leite esterilizado e pasteurizado, iogurte líquido. Óleos vegetais em embalagens institucionais, bombonas e engradados em indústrias. Arroz e pratos congelados prontos para consumo, arroz tipo “boil-in-bag”.
PP	Estruturas laminadas: doces, biscoitos, massas, snacks, chocolates. Garrafas sopradas: água mineral, sucos. Filmes monocamadas: frutas e hortaliças minimamente processados. Embalagens coextrusadas sopradas: molhos de tomate, maionese. Embalagens sopradas e biorientadas: produtos desidratados, frutas e hortaliças desidratadas. <u>Embalagens termoformadas: água, margarinas, condimentos, queijos, pratos prontos, tampas.</u> Copolímero PP: produtos de panificação, produtos perecíveis.
PVC	<u>Embalagens rígidas: óleos comestíveis, água, maionese, vinagre.</u> <u>Embalagens termoformadas: blisters geléia, doces em pasta.</u> Filmes: envoltórios para confeitos, filmes esticáveis: frutas, carnes e aves, queijos, vegetais.
PET	Garrafas de diferentes volumes para bebidas carbonatadas, água mineral, óleos comestíveis, molhos, temperos, maionese. Filmes laminados para café, biscoitos, laminados flexíveis esterilizáveis, bag-in-box, produtos cárneos, frutas e hortaliças congeladas. Embalagens termoformadas (PET cristalizado - 28 - 30%) para bandejas e potes para uso em forno de microondas e forno convencional em produtos como pratos prontos, sopas, molhos.
PA	Coextrusados: com poliolefinas para termosoldagem, barreira à umidade e redução de custo. Multicamadas: embalagem à vácuo para cárneos processados.
PS	Laminados para massas, carnes. <u>Embalagens rígidas para balas, sorvetes.</u> <u>Bandejas rígidas para queijos cremosos.</u>
EVOH	<u>Co-extrusados: carne vermelha, carnes processadas, queijos.</u> Laminados: condimentos. Recobrimento por extrusão: embalagens assépticas. <u>Termoformagem: iogurte.</u> <u>Moldagem por co-extrusão: ketchup.</u>

2.2. Nanocompósitos

Pela definição, compósitos são materiais que possuem pelo menos dois componentes de natureza diferente, isto é, com propriedades físicas e/ou químicas diferentes. A finalidade de produzir um compósito é obter um material com propriedades dos dois componentes originais de forma balanceada e otimizada. Os nanocompósitos são, portanto, compósitos em que um dos componentes tem uma de suas dimensões em escala nanométrica. Estudos sobre nanocompósitos de matriz polimérica com adição de uma carga inorgânica foram realizados para muitos casos: modificando-se tanto a tipologia da fase matriz como da fase dispersas, quantidade de fase dispersa, uso de aditivos para compatibilização.

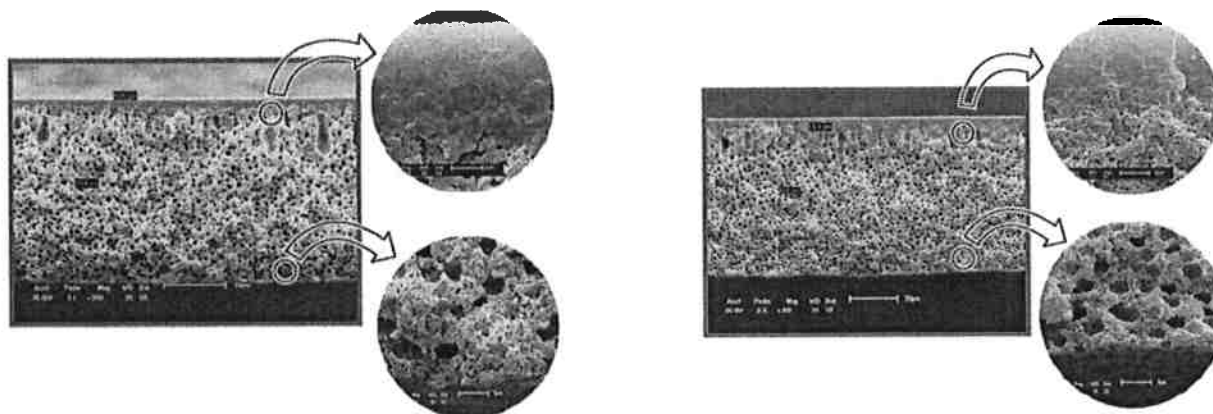
De forma geral, a revisão da literatura permitiu concluir que os nanocompósitos apresentam melhorias de propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, quando comparadas às propriedades dos compostos originais e dos polímeros puros.^{4,9,20,21} Os artigos referentes a nanocompósitos polímero/argila destacam o efeito da adição de argila nas propriedades das matrizes poliméricas de acordo com o tipo de matriz polimérica utilizada, com o nível de esfoliação das lamelas de argila e com a quantidade de argila adicionada.

Leite et al.²⁰ estudaram a melhoria nas propriedades de barreira que a adição de carga na matriz polimérica produz. A adição de argila aumentou a quantidade de poros e a uniformidade de sua distribuição, isto é, propiciou “caminhos mais tortuosos” para passagens de gases, melhorando propriedades de barreiras. Vale ressaltar que foram obtidas membranas com adição da argila sódica, isto é, não modificada, e argila modificada organofílica, ou seja, argila tratada com cátions orgânicos, que substituem os cátions metálicos presentes no espaço interlamelar das argilas.

A modificação da argila é importante porque a torna mais compatível com o polímero e propicia uma esfoliação, ou seja, uma separação eficiente das lamelas da argila. A modificação foi realizada a partir da troca dos cátions metálicos (geralmente íons sódio) por sais quaternários de amônio. Como pode ser visto nas Figuras 4A e

4B, a membrana com adição de argila modificada (Figura 4B) apresentou melhor distribuição e maior quantidade poros que a membrana sem argila (Figura 4A).

Figura 4 – Micrografias de membranas porosas com adição de argila não-modificada (A) e modificada (B).



Fonte: Leite et al. (2009)

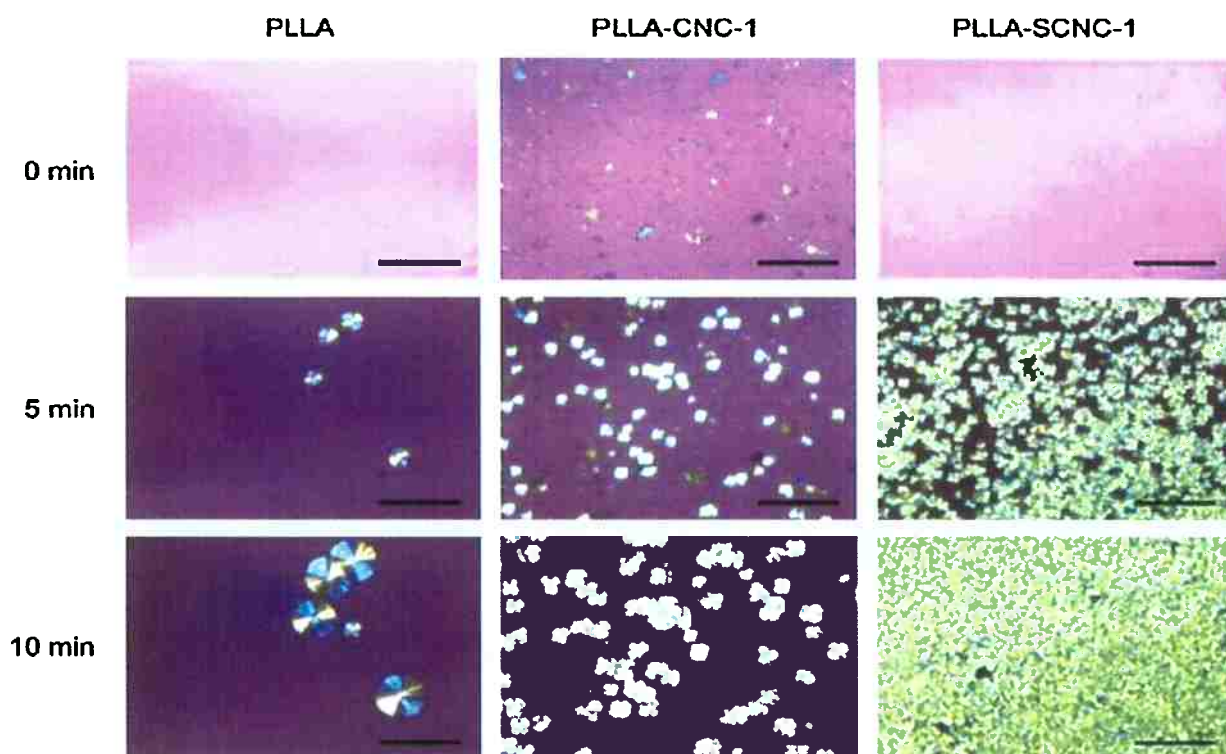
Resultados encontrados no nanocompósito PLA/nano-titânia adicionada em partículas revestidas por poli(ϵ -caprolactona) permitiram concluir: a adição de C-TiO₂ contribui na melhoria de propriedades mecânicas do nanocompósito, como alongamento na ruptura, se comparado a valores do PLA puro. Até 26,5% de C-TiO₂ adicionado, o alongamento na ruptura aumentou de 4% para 64%, tendo seu valor diminuído para 20% quando a adição de C-TiO₂ foi de 32,4%. Outra diferença notada foi a pouca ou nenhuma melhora de propriedades com a titânia não-revestida. O estudo permitiu concluir que a adição da carga possibilitou uma fratura dúctil, o que indica melhora na tenacidade.⁹

Estudos conduzidos em bionanocompósitos de PLA com diversas cargas, como nanocristais de celulose e silicatos em camadas, por exemplo, argilas, saponita e mica também descreveram as mesmas relações já observadas entre fase matriz/fase dispersa para propriedades mecânicas, térmicas e de barreira. Em relação à cristalinidade do PLA, tanto argilas organofilizadas, como

bionanopartículas provaram ser sítios de nucleação de esferulitos de alta densidade, aumentando a cristalinidade do biopolímero. A evolução dos esferulitos pode ser observada na Figura 5, que também compara dois tipos de carga, sendo a carga SCNC melhor distribuída na fase matriz. Uma maior dispersão da carga na matriz de PLA cria mais sítios de nucleação.⁴

De um modo geral, os artigos mostraram que o nível de distribuição ou espalhamento da carga, como por exemplo, a esfoliação de uma argila na matriz polimérica é um dos fatores mais decisivos para se obter nanocompósitos com as melhores propriedades possíveis. Um alto nível de esfoliação propicia uma grande área de contato entre a carga e a matriz, implicando em um melhor sinergismo de propriedades. Além disso, a compatibilidade entre carga e matriz deve existir, seja organofilizando uma argila ou revestindo uma nanopartícula.

Figura 5 – Microscopia óptica polarizada do PLLA, PLLA+1%CNC e PLLA+1%SCNC depois de 0, 5 e 10 minutos a 125°C – cristalização a partir do fundido.



Fonte: Amentano et al. (2013)

2.3. Blendas Poliméricas

De acordo com Utracki^{22,23} o termo “mistura polimérica” é definido como a mistura física ou mecânica de dois ou mais polímeros ou copolímeros. Esses polímeros podem ser miscíveis ou imiscíveis. Na maioria dos casos, são imiscíveis e formam produtos multifásicos que, se adequadamente compatibilizados, possuem propriedades que representam o sinergismo das propriedades de ambos os componentes da blenda. As propriedades de uma blenda estão relacionadas com sua morfologia.

A morfologia de uma mistura polimérica é um conceito que descreve a forma em que as diferentes fases da mistura se encontram na microestrutura, e para o caso de misturas imiscíveis observa-se que as morfologias mais frequentes são aquelas formadas por: dispersão de gotas de um polímero em uma matriz de outro polímero, dispersão de bastonetes de um polímero em uma matriz de outro polímero, morfologia co-contínua e morfologia fibrilar.

As propriedades de uma mistura polimérica estão diretamente relacionadas à sua morfologia e qualidade entre os componentes presentes, uma vez que deseja obter o máximo de sinergia possível entre eles. Por sua vez, a morfologia está diretamente ligada à: características reológicas, compatibilidade, condições de processamento e composição de cada componente da mistura.²⁴ Assim, para atingir propriedades desejáveis, é necessário que se melhore as interações interfaciais entre os polímeros, sendo umas das formas mais comuns a inclusão de um terceiro componente chamado compatibilizante que, por sua vez, deve ser miscível ou ao menos compatível com as duas fases poliméricas. Os tipos mais comuns são: homopolímeros e copolímeros em bloco, grafitizados ou tipo estrela. A compatibilização da mistura pode ser via incorporação por adição ou através de um processo de compatibilização reativa. A adição deste terceiro componente à mistura tem a função de:

- Diminuir o tamanho de gota da fase dispersa.

- Estabilizar a mistura, evitando a coalescência das gotas de fase dispersa durante o processo de mistura no estado fundido.
- Assegurar uma forte adesão interfacial entre os componentes da mistura no estado sólido.

Estudando-se previamente propriedades de ambos os polímeros a serem misturados, como a viscosidade, é possível prever o comportamento morfológico e o efeito causado em fase dispersa a partir de uma característica reológica chamada razão de viscosidade λ . Sendo $\lambda = \eta_d/\eta_m$, onde η_d é a viscosidade da fase dispersa e η_m é a viscosidade da fase matriz, foi mostrado que para valores entre 1 e 1/3, é possível obter uma morfologia “fina” de gotas, descrita para diâmetros numéricos médios menores do que 2 μm .²⁴⁻²⁶

Assim, com o intuito de melhorar propriedades de impacto e tenacidade do PLA, deve-se escolher um polímero que tenha afinidade físico-química com o PLA, possua módulo de elasticidade e temperatura de transição vítrea inferiores aos do PLA, além de processabilidade.

2.4. Polímeros Tenacificados

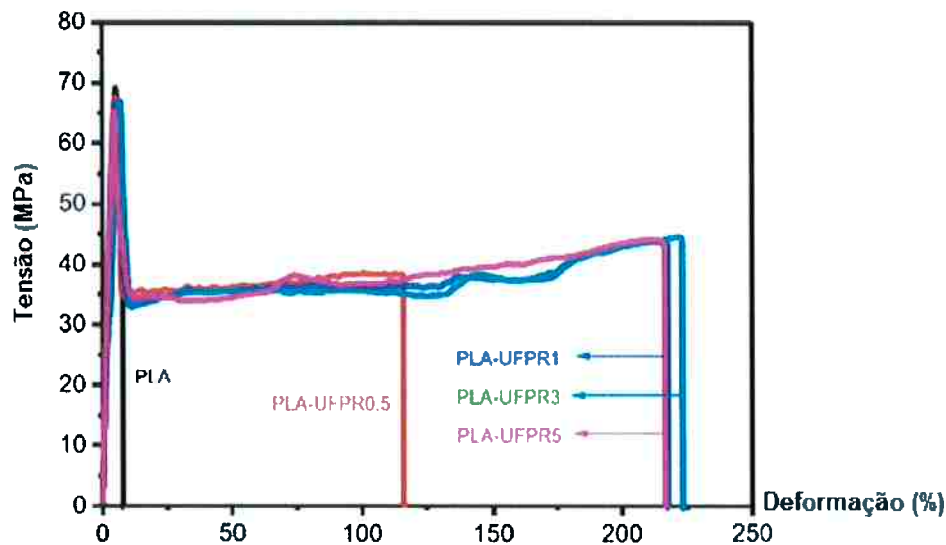
Inúmeros estudos foram conduzidos para produção de blendas capazes de melhorar as propriedades de impacto do PLA, mantendo, ao mesmo tempo, vantagens já conhecidas como biodegradabilidade, rigidez e resistência mecânica. O intuito, como dito, é alcançar um equilíbrio de propriedades, contudo, mais especificamente no caso do PLA, procura-se um agente ou polímero dito “modificador de impacto”, de modo a obter-se um biopolímero dúctil e termicamente resistente.¹

Um exemplo de excelente melhoria nas propriedades mecânicas do PLA é o da blenda polimérica preparada por Zhao et al.⁶, no qual foi adicionada uma borracha pulverizada ultrafina e vulcanizada, acrilato de etila (EA-UFPR), em matriz de PLA. Com apenas 1% em massa de adição de fase dispersa, ótimos resultados

foram observados: a manutenção aproximada de valores de resistência à tração e módulo de elasticidade do PLA, concomitantemente ao aumento nos valores de resistência ao impacto e valores surpreendentemente mais significativos de alongamento na ruptura, indo de 6% no PLA puro para 220% na blenda PLA/1% em massa de EA-UFPR. Teores mais elevados de borracha adicionada apresentaram resultados similares aos anteriores, como é possível observar na Figura 6. O gráfico tensão-deformação mostra o significativo aumento da área sob a curva das blendas em relação ao PLA puro (curva preta), o que indica aumento de tenacidade. Estes resultados positivos foram atribuídos a dois principais fatores: alta e uniforme dispersão da fase dispersa na matriz de PLA e boa compatibilização entre os dois polímeros, isto é, alta adesão interfacial foi alcançada de modo que mecanismos de absorção de energia típicos de elastômeros e borrachas, como a microcavitação, foram observados na interface dos polímeros durante estiramento.

Outro grupo de pesquisa¹⁰ obteve sucesso na preparação de uma blenda PLA/PC/SEBS utilizando o copolímero EGMA como compatibilizante: inicialmente, foram comparadas propriedades do PLA puro, blenda PLA com copolímero hidrogenado SEBS e blenda PLA/SEBS com copolímero poli(etileno-co-glicidila metacrilato) EGMA. Os resultados obtidos indicaram que as blenda com compatibilizante apresentam aumento nos valores de alongamento na ruptura e resistência ao impacto em relação à blenda sem compatibilizante que, por sua vez, apresenta melhores resultados em relação ao biopolímero puro. O recozimento por 48 horas de ambas as blendas a aproximadamente 80°C, no entanto, mostrou quedas drásticas nas propriedades adquiridas, mostrando seu frágil comportamento térmico. Expondo as blendas a altas temperaturas, ocorre um processo de fragilização por cristalização do PLA, diminuindo o efeito de tenacificação do SEBS. Dessa maneira, adiciona-se o policarbonato à blenda PLA/SEBS/EGMA, já que este polímero dúctil possui alta estabilidade térmica e temperatura de transição vítrea em torno de 140°C.

Figura 6 – Curvas tensão-deformação para PLA puro e para 4 composições da blenda: 0.5, 1, 3 e 5% de UFPR



Fonte: Zhao et al. (2013)

Os resultados desta segunda etapa apontaram não só bons valores de resistência ao impacto e alongamento na ruptura – um pouco menos elevados que na blenda ternária, porém ainda significativos – como também aumento da estabilidade térmica, temperatura de transição vítrea e temperatura de distorção térmica na blenda quaternária. A adição do PC, portanto, produziu uma blenda não só super-tenacificada, como termicamente resistente, na qual os valores de tenacidade e alongamento na ruptura se mantêm em temperaturas até 80°C. Esta mistura polimérica mostrou que a boa afinidade físico-química entre os polímeros devido ao compatibilizante, criou um sinergismo de propriedades capaz de gerar ótimos resultados para o PLA.¹⁰

Outros estudos conduzidos com blends também obtiveram êxito na tenacificação do PLA, aumentando significativamente valores de resistência ao impacto e alongamento na ruptura; no entanto, quedas nos valores de resistência à tração e módulo de elasticidade foram observadas: embora tenha possibilitado uma maior deformação plástica da matriz a partir do mecanismo de *crazing*, a adição de celulose acetilada provocou uma diminuição de 60% nos valores do módulo de elasticidade;¹⁶ já a adição do poli(butileno adipato-co-tereftalato), PBAT – polímero termoplástico biodegradável flexível e dúctil – em matriz de PLA, proporcionou uma

blenda imiscível com ótima aderência interfacial e distribuição de fase dispersa, alcançando valores de resistência ao impacto praticamente 100% mais elevados em relação ao PLA puro, tendo, contudo, uma queda representativa nos valores de resistência à tração e módulo de elasticidade.¹²

O mecanismo de *crazing* citado acima é também chamado de multi – microfibrilamento e, da mesma forma que o mecanismo de escoamento por cisalhamento, é observado em blendas poliméricas tenacificadas uma vez que a fase dispersa age como concentrador de tensões. Desta forma, no caso de *crazing*, micro-trincas se formam nos arredores das gotas de fase dispersa, por exemplo, formando vazios separados por fibrilas orientadas paralelamente à direção da tensão aplicada. Quando os *crazes* encontram outra gota, o mecanismo é interrompido e, assim, é formada uma grande quantidade de pequenos *crazes* o que requer alta absorção de energia. Já no caso do mecanismo de escoamento por cisalhamento, a presença da fase dispersa propicia o processo de cavitação em seu interior, o que alivia, em um primeiro momento, as tensões aplicadas e uma considerável absorção de energia ocorre antes do mecanismo por cisalhamento de fato começar a ocorrer na fase matriz.²⁴

3. Objetivos

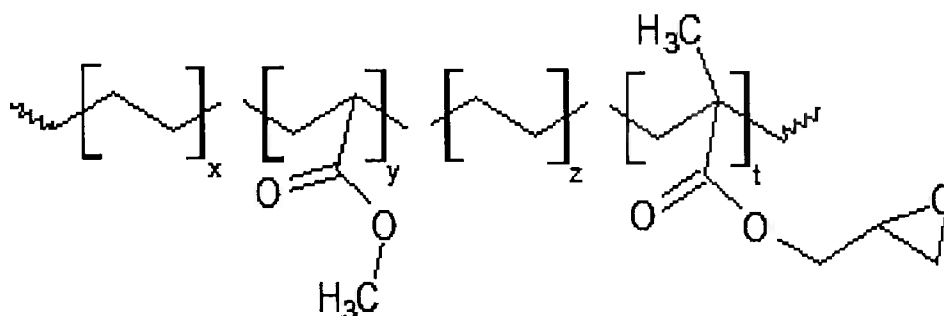
O presente trabalho se propôs a estudar e caracterizar a tenacificação do poli(ácido láctico) ou PLA, através de sua mistura no estado fundido, com o terpolímero randômico de etileno/éster acrílico/glicidil metacrilato, EMA-GMA, de características simultaneamente elastoméricas e termoplásticas. O objetivo do trabalho foi obter uma maior com maior ductilidade e com aumento significativos nos valores de resistência ao impacto, quando comparado ao polímero puro, e com em propriedades mecânicas semelhantes às obtidas para polímeros concorrentes de mercado do PLA, como o poliestireno de alto impacto.

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

O polímero poli(ácido láctico) (PLA) foi fornecido pela empresa Nature Works, grade Ingeo 3251D. As estruturas de sua unidade de repetição já foram mostradas na Figura 1. O terpolímero randômico utilizado como tenacificador é etileno/éster acrílico/glicidil metacrilato (EMA-GMA) e foi fornecido pela empresa Arkema, grade AX8900. A estrutura de sua unidade de repetição está ilustrada na Figura 7.

Figura 7 – Estrutura da unidade de repetição do terpolímero EMA-GMA.



Este terpolímero apresenta características que o tornam adequado tanto como modificador de impacto, como compatibilizante, não sendo necessária a adição de um terceiro composto que exerça esta função. As propriedades mais interessantes para o presente estudo advêm do alto conteúdo de éster acrílico, o que torna este polímero adequado para aplicações que requerem alta absorção de impacto. Além disso, possui baixa cristalinidade, alta estabilidade térmica durante processamento e é compatível com quaisquer copolímeros de etileno e com o LDPE em diversas proporções, apresentando também boa adesão com termoplásticos de engenharia como poliésteres (PBT e PET), PC/PBT, PPS entre outros. É importante evitar degradação através de umidade, através de sua estocagem em lugares secos e com

temperaturas que não ultrapassem 40°C. As principais características do terpolímero estão na Tabela 1. Foram estudadas três diferentes blendas de PLA/EMA-GMA cujas composições são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades e características do copolímero.

Característica	Valor	Unidade	Método
Teor de Metil-Acrilato	24	% em massa	FTIR
Teor de Metacrilato	8	% em massa	FTIR
Ponto de Fusão	65	°C	ISO 11357-3
Densidade	0,94	g/cm ³	ISO 1183/ASTM D1505
Módulo de Flexão	<30	MPa	ISO 178/ASTM D790
Alongamento na ruptura	1100	%	ISO 527-2/ASTM D638
Dureza Shore D	18	-	ISO 868/ASTM D2240

Tabela 3 – Composição das blendas estudadas.

Composição	% PLA	% EMA-GMA
PLA puro extrusado	100	0
Blenda 95/05	95	5
Blenda 85/15	85	15
Blenda 75/25	75	25
EMA-GMA puro extrusado	0	100
Blenda 70/30*	70	30

Todas as composições da blenda foram submetidas a uma série de análises e testes de modo a caracterizá-las para, então, comparar os resultados e avaliar o efeito da quantidade de fase dispersa adicionada. Paralelamente a este trabalho, outras três composições foram preparadas – 90/10, 80/20 e 70/30 – a fim de determinar um teor ótimo de terpolímero adicionado ou quantidade que permita atingir um equilíbrio de propriedades mais vantajoso.

*Vale ressaltar que uma quarta composição de blenda com 30% de fase dispersa adicionada foi preparada pelo aluno de Mestrado Eder Baroni da Silveira e está elencada nos resultados para fins comparativos.

4.2. Preparação das Blendas

Os materiais puros, tanto PLA como o EMA-GMA, foram desumidificados durante 24 horas em estufa a vácuo a 40°C, previamente à mistura. As composições foram obtidas via extrusão em extrusora de dupla rosca Haake, modelo Rheomex PTW16, acoplada ao Reômetro de Torque – Polylab 900, com perfil de aquecimento T1 = 160°C e T2 = T3 = T4 = 180°C, velocidade de 10 rpm, dosagem de 8 rpm e auxílio de bomba de vácuo para retirada de voláteis. Para resfriamento, utilizou-se sistema de esteira com ar comprimido, SCHULZ, modelo Rothy 80851. O material extrusado contínuo foi cortado em tamanho de pellets com o peletizador Primotécnica modelo PGS50.

Amostras para teste de resistência ao impacto Izod e resistência à tração foram moldadas por injeção, utilizando-se a máquina injetora Demag Ergotech (diâmetro de rosca de 25 mm e L/D 20) com perfil de aquecimento T1 = 160°C, T2 = 165 °C, T3 = 170°C e T4 (bico de injeção) = 180 °C.

4.3. Caracterização das Blendas

Características Reológicas: As análises de reometria capilar foram realizadas em um reômetro marca CEAST modelo SR20, disponível na Universidade Federal do ABC, a viscosidade foi medida utilizando um capilar com diâmetro de 1 mm e comprimento de 20 mm com taxa de cisalhamento variando de 1.000 a 10.000 s⁻¹, a 180°C.

Análise Térmica: Os ensaios de análise termogravimétrica (TGA) foram realizados no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, em equipamento DTA/TG marca Netzsch modelo STA 449F1, com gás de arraste inerte (N₂) com fluxo de 20 mL/min, programação de temperatura de 25 até 1000°C, velocidade de aquecimento de 10 °C/min mantida constante para todas as composições.

Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados em equipamento DSC Q2000 da TA Instruments. Todas as amostras foram seladas em cadinho de alumínio e tinham em média 10 mg, com ciclo térmico obedecendo ao seguinte procedimento: para apagar o histórico térmico das amostras, as mesmas foram aquecidas de 25 a 200°C (ida da 1ª corrida) e resfriadas de 200 à -90°C (volta da 1ª corrida) e novamente aquecidas de -90 a 200°C (ida da 2ª corrida). Todas as corridas foram realizadas com razão de 10°C/min. No resfriamento da 1ª corrida foi determinada a temperatura de cristalização a quente (T_{mc}). Já nos aquecimentos tanto da 1ª quanto da 2ª corrida foram determinadas as temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização à frio (T_{cc}) e fusão cristalina (T_m) das diferentes composições.

Morfologia: A morfologia das amostras foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando detector de elétrons secundários (MEV-SEI), equipamento AMETEK, modelo EDAX TSL, 5000x de ampliação e 10kV. Os corpos de prova foram produzidos a partir da seção reduzida de corpo de prova de tração, fratura criogênica, sem ataque por solvente, em duas direções para cada composição, longitudinal e transversal ao sentido do fluxo de injeção, recobertas com uma fina

camada de ouro. As micrografias foram tratadas utilizando softwares Adobe Photoshop e Image J para determinar diâmetro numérico médio d_n , diâmetro volumétrico médio d_v das gotas de fase dispersa e distância interpartículas. Em seguida, foi utilizada a correção Salticov que leva em conta o fato que a superfície fraturada pode não ter cortado as gotas na posição de maior diâmetro.

Ensaio Mecânico: Os ensaios de resistência à tração foram realizados em máquina universal INSTRON 3369, seguindo a norma ASTM D638, corpo de prova tipo I, velocidade de 1 mm/min no regime elástico e 5 mm/min até ruptura, à temperatura de 23 °C, com extensômetro, 7 corpos de prova para cada composição. A composição P2 (100% EMA-GMA) apresenta deformação superior a 100%, por esse motivo, a velocidade de ensaio foi alterada para 50 mm/min.

Os ensaios de resistência à flexão também foram realizados em máquina universal INSTRON 3369, seguindo a norma ASTM D790, corpo de prova com dimensões médias de 127 x 12,7 x 6,2 mm, velocidade de 2 mm/min, à temperatura de 23°C, sete corpos de prova para cada composição.

Os ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe foram realizados na máquina Tinius Olsen, modelo Impact 892, seguindo a norma ASTM D256, método A, corpo de prova com dimensões 63,5 x 12,7 x 3,17 mm, pêndulo de 2,0 J, à temperatura de 23°C. Utilizaram-se sete corpos de prova para cada composição.

Os valores de dureza Shore D foram obtidos de acordo com a norma ASTM D2240, utilizando durômetro manual HOMIS, modelo HT6510D, dez medições para cada composição em corpos de prova de flexão, a temperatura ambiente de 23°C.

5. Resultados e Discussões

5.1. Razão de Viscosidade

Este ensaio permite obter os dados de viscosidade tanto da fase matriz, como da fase dispersa em função da taxa de cisalhamento aplicada e, a partir disso, determinar a razão de viscosidade entre os polímeros. Esta característica reológica fornece informações que possibilitam prever a morfologia da fase dispersa que, por sua vez, tem influência direta na melhoria ou piora das propriedades mecânicas da blenda. Os resultados obtidos estão reportados nos gráficos da Figura 8 e na Tabela 3.

Figura 8 – Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PLA e copolímero EMA-GMA.

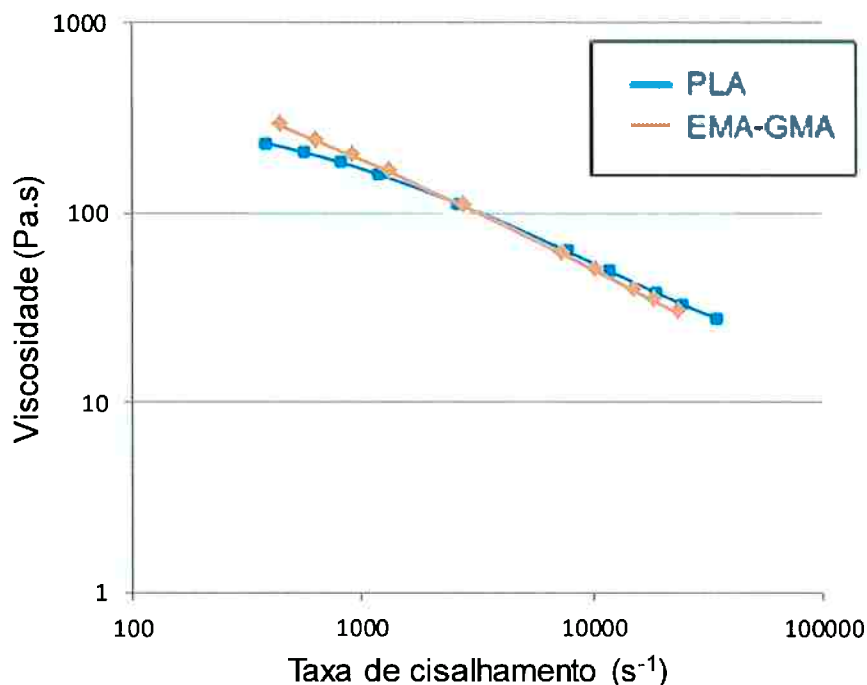


Tabela 4 – Resultados de razão de viscosidade obtidos a partir das curvas de viscosidade para o PLA e copolímero EMA-GMA a 180°C.

Composição	Viscosidade (Pa.s) em 1.000 s ⁻¹	Viscosidade (Pa.s) em 10.000 s ⁻¹
EMA-GMA	118,2	51,8
PLA	112,6	55,5
Razão de viscosidade:	1,0	0,9

Conforme já dito, espera-se que as blendas apresentem razão de viscosidade entre 1 e 1/3 para que o processo de quebra de gotas da fase dispersa seja favorecido durante o processamento. As curvas da Figura 7 mostram que o comportamento viscoso do PLA e do copolímero são bem semelhantes para uma mesma taxa de cisalhamento, de forma que a razão de viscosidade se aproxime de valores próximos de 1. No caso da blenda em estudo, como pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela 3, a razão de viscosidade apresenta valores 1,0 para taxa de cisalhamento 1.000 s⁻¹ e 0,9 para taxa 10.000 s⁻¹. Assim, para a condição de injeção, na qual são utilizadas taxas de cisalhamento em torno de 10.000 s⁻¹, e que representa a condição em que os corpos de prova foram obtidos, espera-se que a morfologia da fase dispersa observada nas microscopias eletrônicas de varredura seja grosseira e que não haja favorecimento de processo de quebra de fase dispersa, uma vez que a razão de viscosidade obtida é aproximadamente 1,0. De acordo com a literatura, sabe-se que valores de razão de viscosidade ideais para que a fase matriz de fato colabore no processo de quebra de gotas giram em torno de 0,6; além disso, para diâmetros menores que 2 µm e razão de viscosidade entre 1 e 1/3, pode-se classificar a morfologia como “fina”.^{25,26}

Em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados referentes à morfologia, a partir dos quais será possível discutir tipo e qualidade da morfologia da fase dispersa e verificar se há imiscibilidade, compatibilidade e adesão entre as fases.

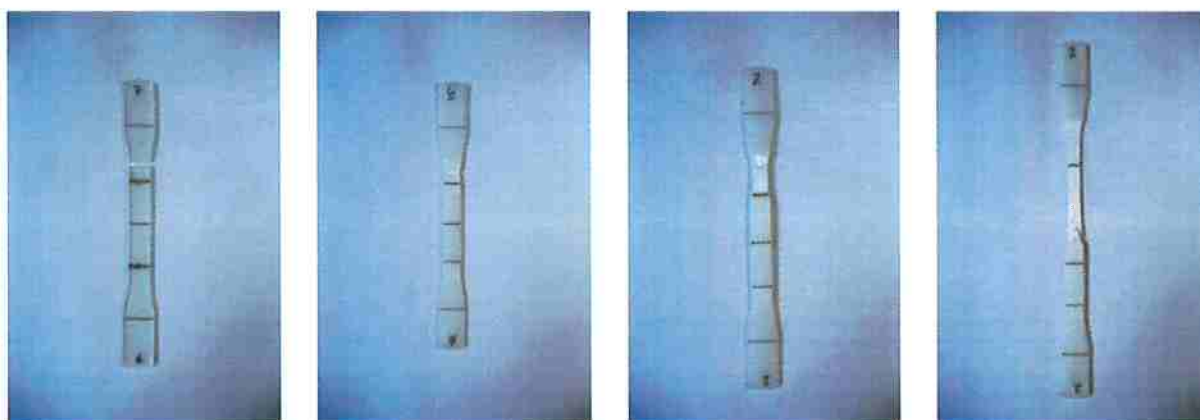
5.2. Morfologia

Inicialmente, foi feita uma observação macroscópica dos corpos de prova utilizados no ensaio de tração e, a partir da análise do plano de fratura, foi também possível classificar o tipo de fratura que ocorre com cada composição. Em seguida, foram realizadas as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) em corpos de prova criofraturados transversalmente, possibilitando a obtenção de micrografias com diferentes aumentos (2.500x, 5.000x e 10.000x). A partir destas, softwares foram utilizados para a análise quantitativa de fase dispersa, fornecendo distribuição do tamanho de fase dispersa, o valor do diâmetro médio numérico d_n e diâmetro médio volumétrico d_v .

5.2.1. Observações Macroscópicas

A Figura 9 mostra fotografias feitas após o ensaio de tração do PLA puro processado e das blendas B1, 85/15 e 75/25. Primeiramente, é possível constatar a fratura frágil e abrupta característica do PLA, sem diminuição da área da seção transversal, indicando pouca ou nenhuma deformação plástica antes da fratura. Nas demais fotografias, observa-se não somente uma redução na área da seção transversal de fratura, indicando fratura dúctil a partir dos corpos de prova com adição de 5% em massa de fase dispersa, como também um alongamento do corpo de prova, indicando empescoçamento típico de deformação plástica de polímeros principalmente para corpos de prova com 25% em massa de fase dispersa. Essas constatações estão de acordo com os resultados obtidos nos ensaios mecânicos, reportados adiante.

Figura 9 – Fotografias dos corpos de prova de tração fraturados após ensaio de tração.



PLA puro

Blenda 95/05

Blenda 85/15

Blenda 75/25

Fratura frágil

Fratura dúctil

Fratura dúctil

Fratura dúctil

A fratura dúctil da blenda 95/05 indica uma provável compatibilidade e adesão entre fase matriz e fase dispersa, uma vez que apenas 5% de adição do terpolímero já aumentou a deformação plástica da matriz, mas ainda de forma reduzida. No entanto, é importante que exista um equilíbrio de propriedades, como já dito, sem que a adição da fase dispersa cause perdas muito significativas em propriedades já interessantes do PLA puro, como módulo de elasticidade e rigidez.

5.2.2. Caracterização Microestrutural

Nas Figuras 10, 11 e 12 são apresentadas as fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando detector de elétrons secundários (MEV-SEI), das três composições tanto no sentido transversal quanto longitudinal. Geralmente, as micrografias longitudinais não são apresentadas em estudos sobre polímeros tenacificados, pois se assume que a morfologia de gotas é esférica nas três dimensões e, assim, as micrografias seriam muito semelhantes às transversais. No entanto, as micrografias longitudinais foram realizadas e apresentaram resultados interessantes: com o aumento de fase dispersa adicionada, a morfologia tende a se tornar mais fibrilar, e as gotas presentes se tornam cada vez menos esféricas, ou seja, alongadas.

Figura 10 – Fotomicrografias transversal e longitudinal da blenda 95/05. MEV-SEI.

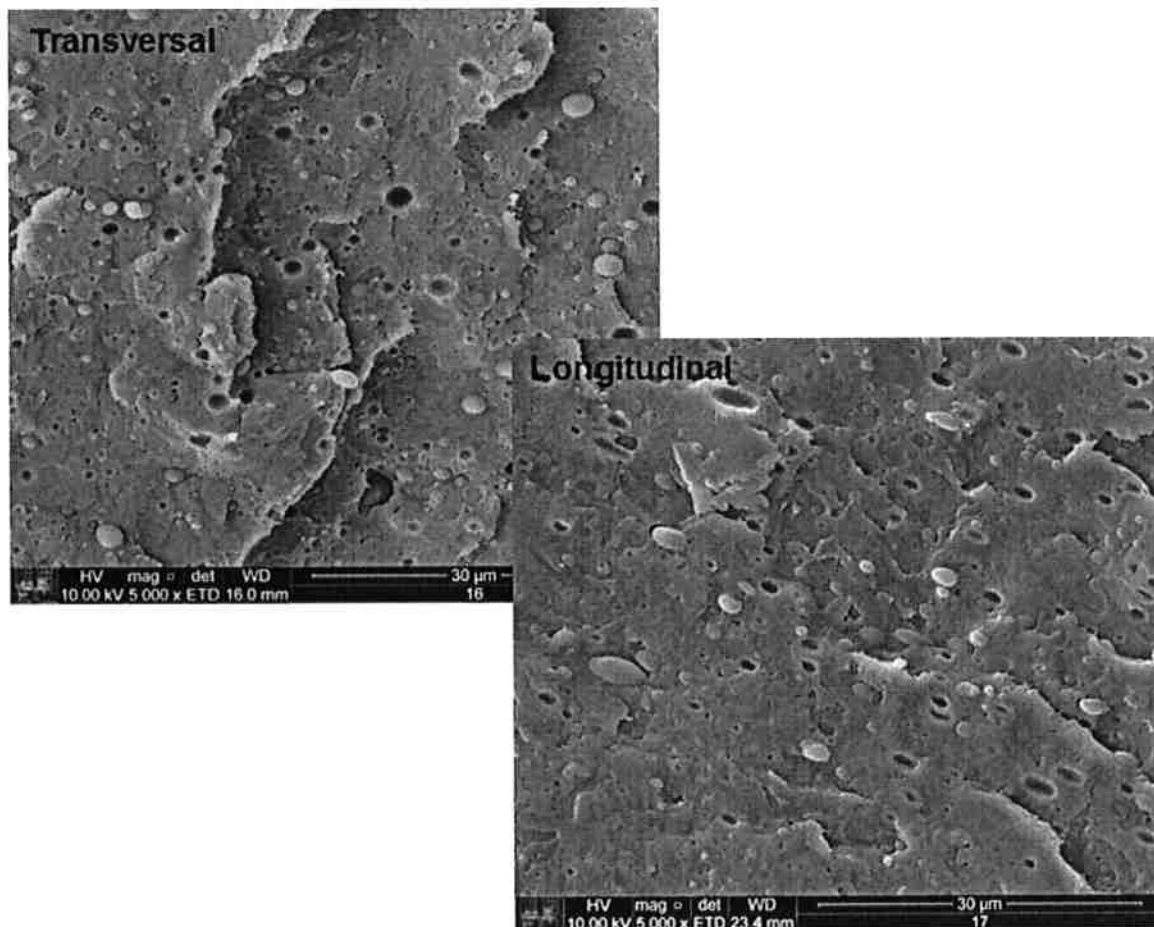
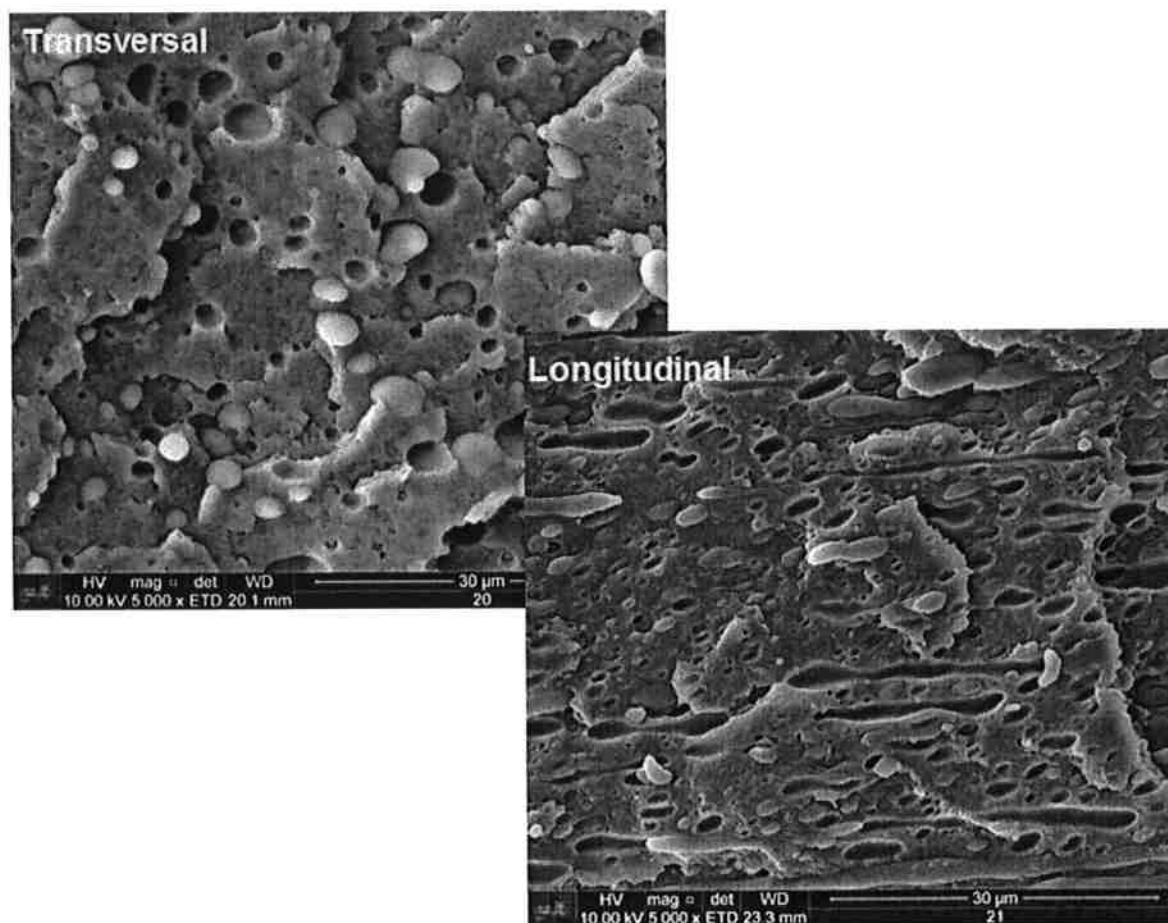
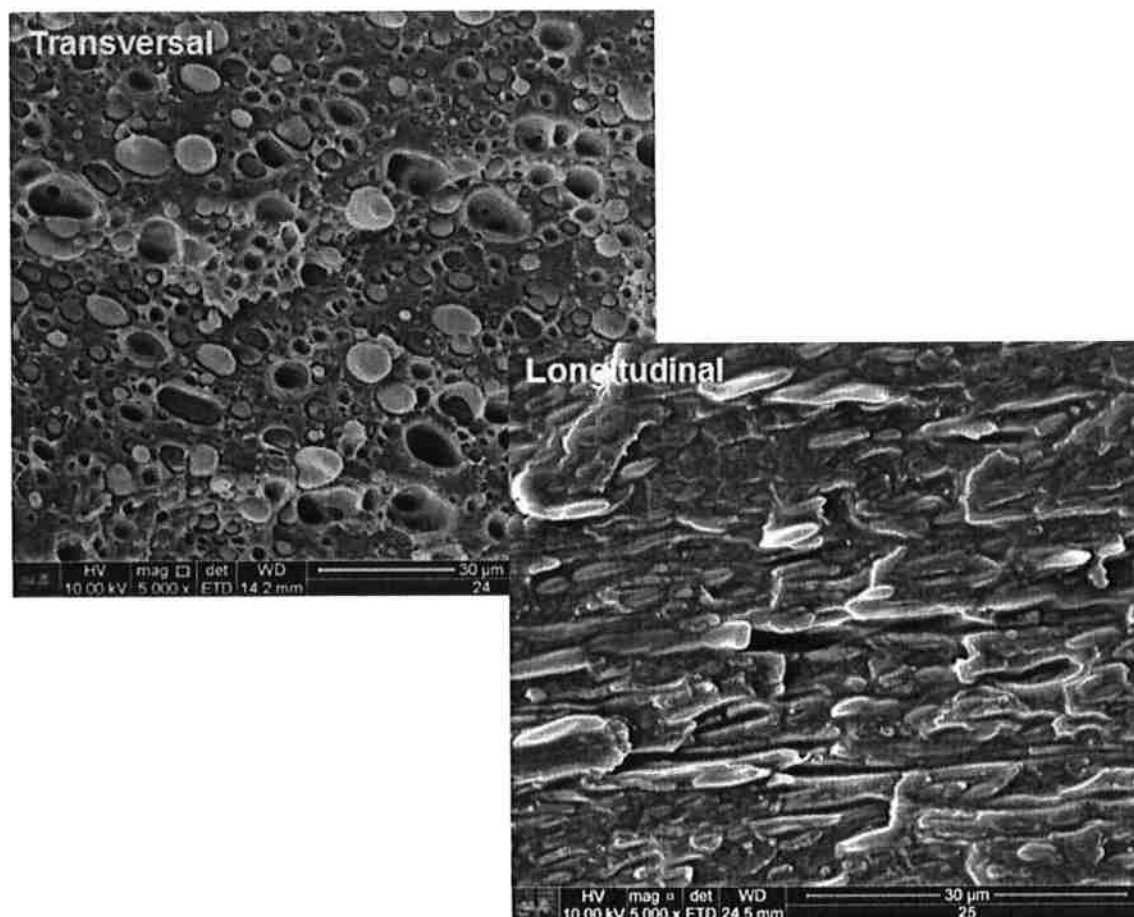


Figura 11 – Fotomicrografias transversal e longitudinal da blenda 85/15. MEV-SEI.



A Figura 10 mostra o comparativo entre as micrografias transversal e longitudinal da blenda 95/05, sendo possível observar na primeira morfologia predominante de gotas esféricas em toda a área analisada, enquanto que na segunda, observam-se gotas ligeiramente mais alongadas. Já na Figura 11, a diferença entre as fotomicrografias é maior: a blenda 85/15, com 15% em massa de fase dispersa, apresenta gotas esféricas na micrografia transversal, enquanto que na micrografia longitudinal, observa-se uma morfologia mista entre gotas esféricas, gotas alongadas e fibrilas. A Figura 12 permite concluir uma progressão no comportamento da morfologia da fase dispersa, uma vez que a fotomicrografia longitudinal não apresenta mais predominância de morfologia de gotas, com presença de gotas esféricas muito pequenas e poucas gotas alongadas, sendo predominante a morfologia fibrilar.

Figura 12 – Fotomicrografias transversal e longitudinal da blenda 75/25. MEV-SEI.



A análise das fotomicrografias permitiu constatar que a morfologia, a partir da blenda 85/15, é mista, com presença de gotas esféricas, alongadas, e fibras, sendo possível observar uma diminuição no tamanho de gotas esféricas na blenda 75/25 e grande volume de fibras: na blenda 85/15 há predominância de gotas e na blenda 75/25 há predominância de fibras, envoltas por gotas “finas”. Além dos valores de razão de viscosidade determinados previamente, existem outros fatores de processamento que podem explicar esta variação na morfologia das blendas, pois se sabe que a razão de viscosidade não é a única variável que influencia diretamente no tipo e na qualidade da morfologia da fase dispersa: a taxa de cisalhamento, o tempo de residência dentro da extrusora, a pressão e a velocidade de injeção, o

tempo de resfriamento do material no molde da injetora, entre outras variáveis, são também fatores fundamentais.^{25,26}

As blendas foram processadas em extrusora dupla rosca aplicando altas taxas de cisalhamento durante a mistura, favorecendo o processo de quebra de gotas, apesar do fluxo extensional presente. No entanto, o tempo de residência dos polímeros durante sua passagem pela extrusora foi curto, e pode-se apontar este parâmetro como um dos responsáveis pela presença de gotas alongadas e morfologia fibrilar nas micrografias: quanto maior a quantidade fase dispersa, para um mesmo tempo de residência, maior é a dificuldade da no processo de quebra de fase dispersa.

Em teoria, como os materiais utilizados para fase matriz e fase dispersa são os mesmos para todas as composições, ou seja, todas as amostras possuem as mesmas características reológicas e mesmo comportamento interfacial, além das condições de processamentos terem sido as mesmas, infere-se que o fator capaz de alterar a morfologia entre as composições seria a concentração de fase dispersa. Deste modo, o aumento da quantidade de fase dispersa adicionada à matriz dificulta o processo de quebra de fase dispersa e a formação de gotas esféricas²⁵, como é possível observar gradualmente na sequencia das três micrografias transversais apresentadas. Também, a fase matriz não contribui para o processo de quebra, por não apresentar viscosidade superior à da fase dispersa, para a taxa de cisalhamento empregada no processo de extrusão. Como já descrito acima, quando os materiais foram submetidos à injeção, a pressão e velocidade de injeção, e o tempo de resfriamento do material no molde, podem ter contribuído para o alongamento dos domínios de fase dispersa, aliado ao fato da razão de viscosidade entre fase matriz e dispersa ser 1, para a taxa de cisalhamento empregada na injeção. Portanto, estas variáveis também podem ser responsáveis pela presença de gotas alongadas e de fibrilas. Para esclarecer quais variáveis de processo podem ter maior contribuição na morfologia da fase dispersa se faz necessário uma análise comparativa entre as morfologias das blendas, depois do processo de extrusão e depois da injeção, o que não será apresentado no presente trabalho.

As Figuras 13 e 14 apresentam as micrografias obtidas a partir do MEV das blendas 95/05 e 85/15 com aumento de 5.000x. As Figuras também mostram os histogramas de distribuição de tamanho de fase dispersa, relacionando frequência

em função do diâmetro, além de apresentar os valores calculados de d_n e d_v , todos obtidos a partir da correção Salticov. É importante lembrar que para o cálculo dos valores de d_n e d_v para a blenda 85/15 poucas gotas foram consideradas, pois a mistura apresenta morfologia mista, com gotas esféricas, alongadas e fibras. A contagem de gotas da micrografia da blenda 75/25 não foi realizada uma vez que praticamente todas as gotas observadas nas micrografias transversais são cortes das fibrilas longitudinais, de forma que a avaliação dos diâmetros não se aplica neste caso.

Figura 13 – Fotomicrografia do corpo de prova criofraturado transversalmente da amostra B1, com 5% de em massa de fase dispersa. Ao lado tem-se a análise quantitativa do tamanho de fase dispersa.

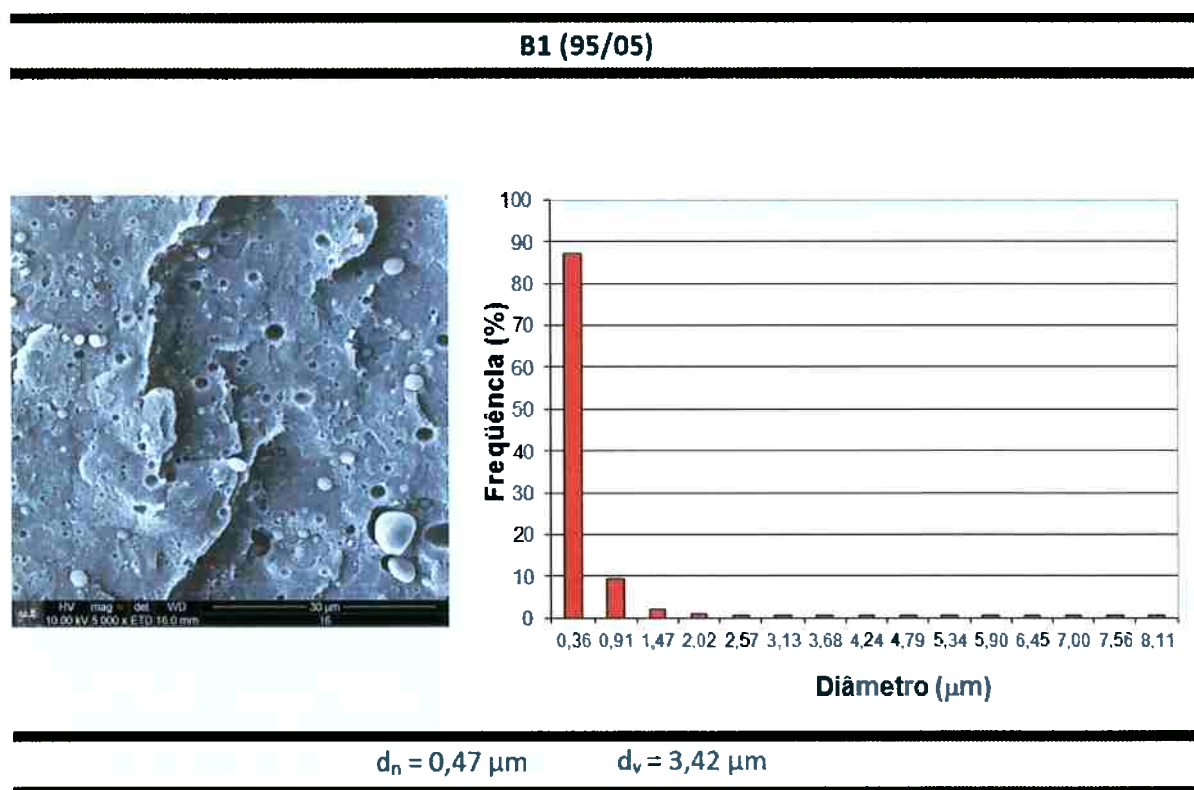
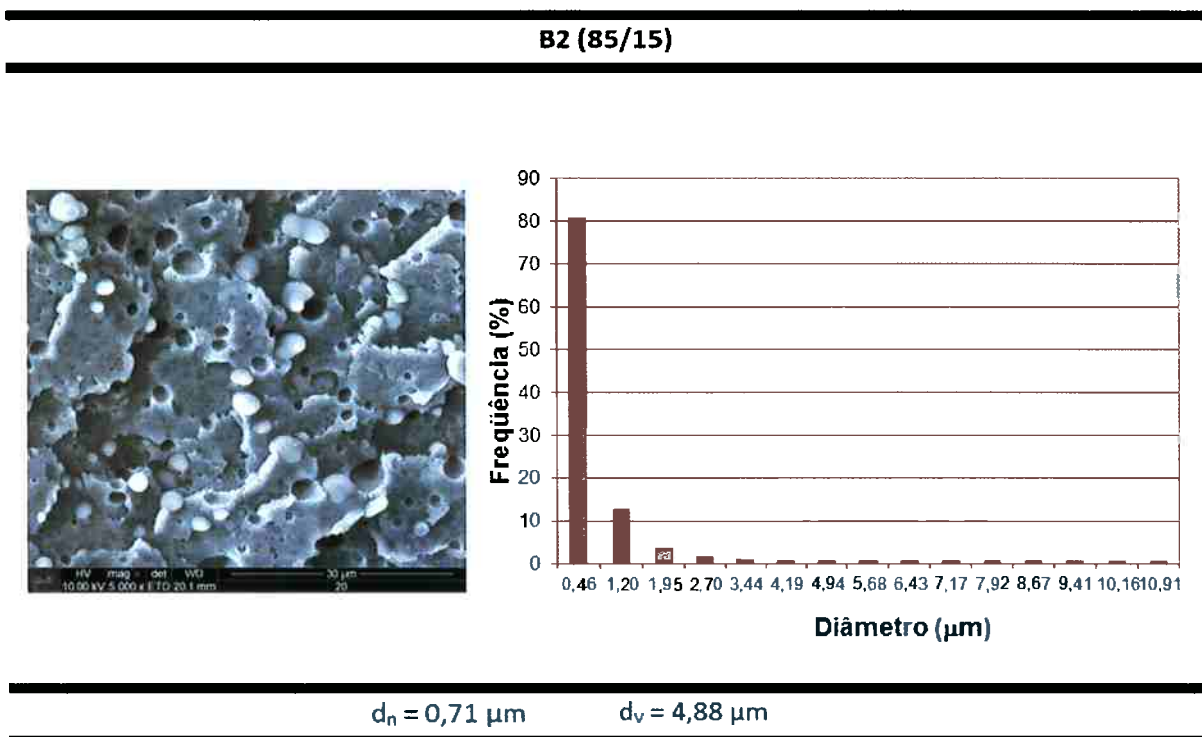


Figura 14 – Fotomicrografia do corpo de prova criofraturado transversalmente da blenda 85/15, com 15% em massa de fase dispersa. Ao lado tem-se a análise quantitativa do tamanho de fase dispersa.



Os histogramas permitem constatar que mais de 80% das gotas possui diâmetro inferior a $0,36 \mu\text{m}$ para a blenda 95/05 e $0,46 \mu\text{m}$ para a blenda 85/15. A relação entre d_n e d_v fornece a polidispersidade das amostras cujos valores são 7,3 para a blenda 95/05 e 6,9 para a blenda 85/15. Estes valores são considerados elevados, pois para valores de polidispersidade maiores que dois, a morfologia é considerada grosseira e heterogeneamente distribuída. Como ambas as micrografias possuem gotas alongadas, sendo estas predominantes na blenda 85/15, a razão de aspecto dos diâmetros avaliados foi alterada: a presença de gotas alongadas implica em diâmetros para o eixo x e para o eixo y diferentes, de forma que a análise das imagens fornece um diâmetro volumétrico médio que não condiz com a realidade. Assim, pode-se dizer que os valores de diâmetro numérico médio são mais confiáveis que os valores de diâmetro volumétrico médio, de forma que, observando somente d_n , têm-se valores de acordo com o esperado pela razão de viscosidade.

5.3. Análises Térmicas

5.3.1. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada variando-se a temperatura de 25 até 1000 °C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min, permitindo obter dados de variação de massa em função da temperatura para as seis composições analisadas. Os dados foram tratados e utilizados para construir gráficos de variação de massa das amostras (porcentagem) em função da temperatura. Os gráficos de cada composição são apresentados na sequência de curvas da Figura 15.

Primeiramente, é possível constatar que não houve liberação de vapor d'água durante a análise termogravimétrica, pois é possível observar que não há perda de massa significativa até aproximadamente 340°C para o PLA e para todas as blendas, e aproximadamente 400°C para o terpolímero.. É importante ressaltar que presença de umidade compromete a estabilidade da blenda, acelerando processos de degradação e comprometendo seu desempenho mecânico.

Observando a Figura 16 que apresenta todas as curvas obtidas pela análise termogravimétrica em um mesmo gráfico, é possível concluir que a presença de EMA-GMA disperso no PLA não altera a temperatura de início de decomposição da fase matriz. No entanto, após o início da perda de massa há efetivamente uma influência do comportamento térmico do terpolímero na blenda, o que pode ser comprovado na Tabela 5: para uma mesma perda de massa – 5% e 70% – observa-se um aumento na temperatura de acordo com o aumento de fase dispersa presente no PLA. Sem presença de fase dispersa, o PLA só perde 5% de massa a 329°C, e 70% a 364°C, enquanto que a blenda 75/25, com 25% de fase dispersa presente, apresenta os mesmos valores de perda a 333°C e 378°C. Esse resultado é coerente uma vez que o copolímero tem a degradação iniciada em temperaturas mais elevadas, de forma que uma maior quantidade de copolímero adicionado à mistura tende a retardar a temperatura de início de degradação da blenda.

Figura 15 – Gráficos plotados a partir dos dados obtidos na análise gravimétrica para os componentes puros processados e para as composições estudadas

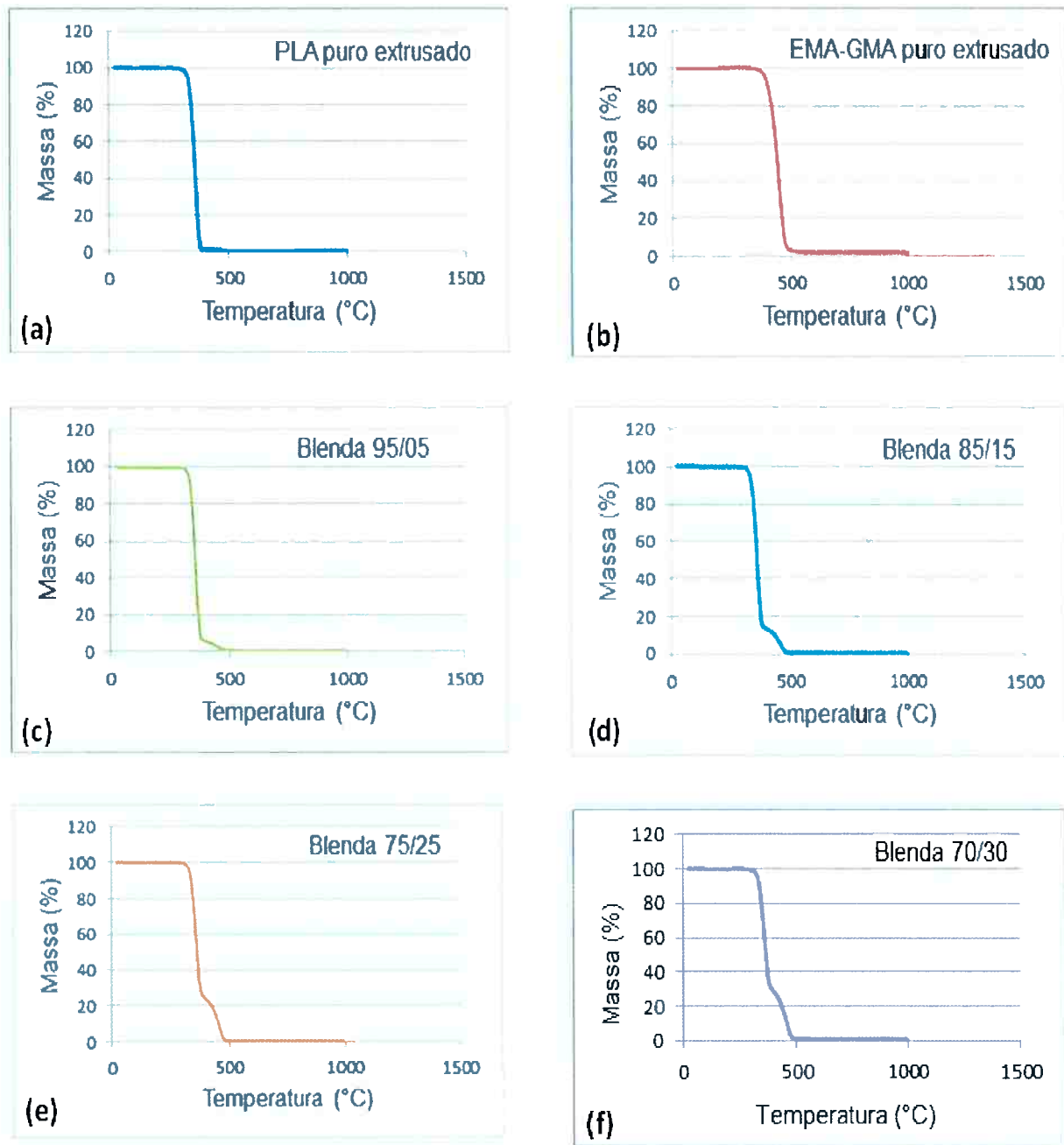


Figura 16 – Gráfico da perda de massa em função da temperatura das cinco curvas de TGA superpostas.

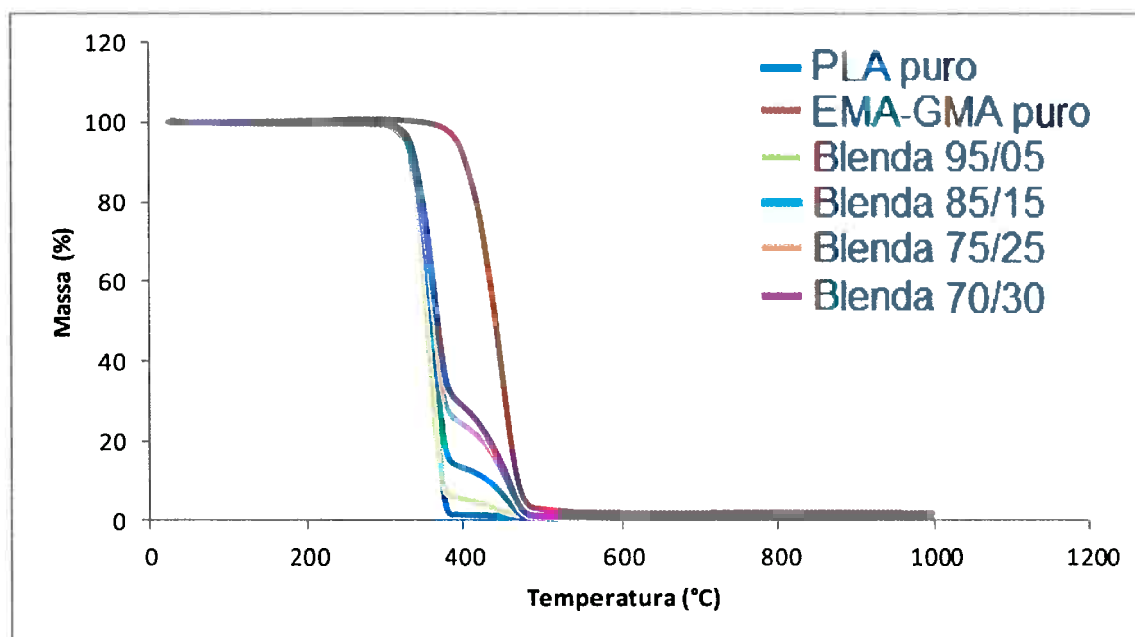


Tabela 5 – Temperaturas em que as composições atingiram 5 e 70% de perda de massa.

Amostra	5% de Perda de Massa	70% de Perda de Massa
PLA puro	329°C	364°C
Blenda 95/05	330°C	363°C
Blenda 85/15	330°C	370°C
Blenda 75/25	333°C	378°C
Blenda 70/30	334°C	393°C
EMA-GMA	396°C	453°C

5.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O ensaio de calorimetria exploratória diferencial permite determinar temperaturas características de um polímero ou blenda polimérica a partir do aquecimento ou resfriamento programado comparativo das amostras em relação a um composto termicamente inerte. Os gráficos obtidos são de fluxo de calor em função da temperatura, de forma que é possível observar picos característicos associados aos eventos térmicos típicos de um polímero: temperatura de cristalização a quente (T_{mc}), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) e temperatura de fusão cristalina (T_m). Quando se estuda uma blenda, o ensaio geralmente fornece duas temperaturas de transição vítrea, uma para cada polímero e, no caso de algum polímero ser semicristalino, obtém-se também temperatura de fusão e temperaturas de cristalização a frio e a quente. Além disso, o ensaio fornece as entalpias associadas aos eventos térmicos que são numericamente iguais às áreas sob os picos e, a partir delas, é possível determinar o grau de cristalinidade de uma blenda normalizando-se pela entalpia de fusão cristalina do polímero 100% cristalino teórico.²⁶

No estudo presente, espera-se obter para as blendas, portanto, cinco diferentes temperaturas: no primeiro aquecimento (1ª corrida), determina-se a T_g do PLA e do terpolímero, T_{cc} e T_m da blenda com histórico térmico de processamento; no resfriamento da 1ª corrida, determina-se a T_{mc} da blenda e, por fim, no aquecimento da 2ª corrida determinam-se as mesmas temperaturas de aquecimento da 1ª corrida, porém sem histórico térmico. As temperaturas obtidas na 2ª corrida representam o comportamento da blenda sem histórico térmico de processamento, mostrando como de fato os dois polímeros interagem sem influência de processos como injeção; no entanto, este comportamento não pode ser utilizado para explicar os resultados dos ensaios mecânicos que serão apresentados adiante, pois nenhum corpo de prova foi submetido a aquecimento prévio aos testes para eliminação de histórico térmico. Dessa maneira, é importante utilizar os valores do aquecimento da 1ª corrida para analisar os próximos resultados.

O conjunto de gráficos das Figuras 17, 18 e 19 apresentam o comportamento do PLA puro, do EMA-GMA puro e das três composições de blenda para o aquecimento da 1ª corrida, resfriamento da 1ª corrida e aquecimento da 2ª corrida, respectivamente.

Figura 17 – Curvas de DSC para o aquecimento na 1ª corrida do PLA puro (a), EMA-GMA puro (b), blenda 95/ 05(c), 85/15 (d), 75/25 (e)

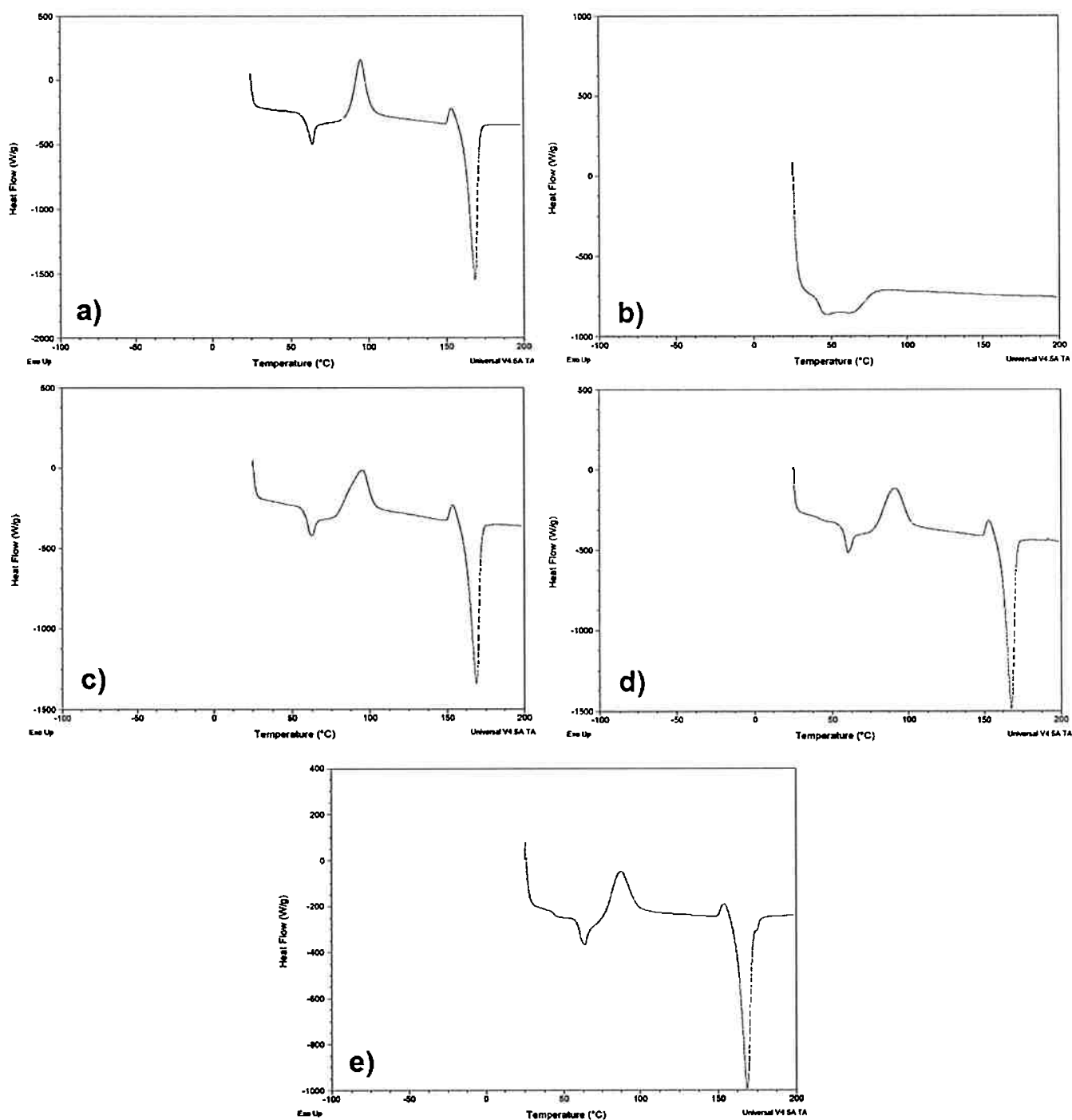
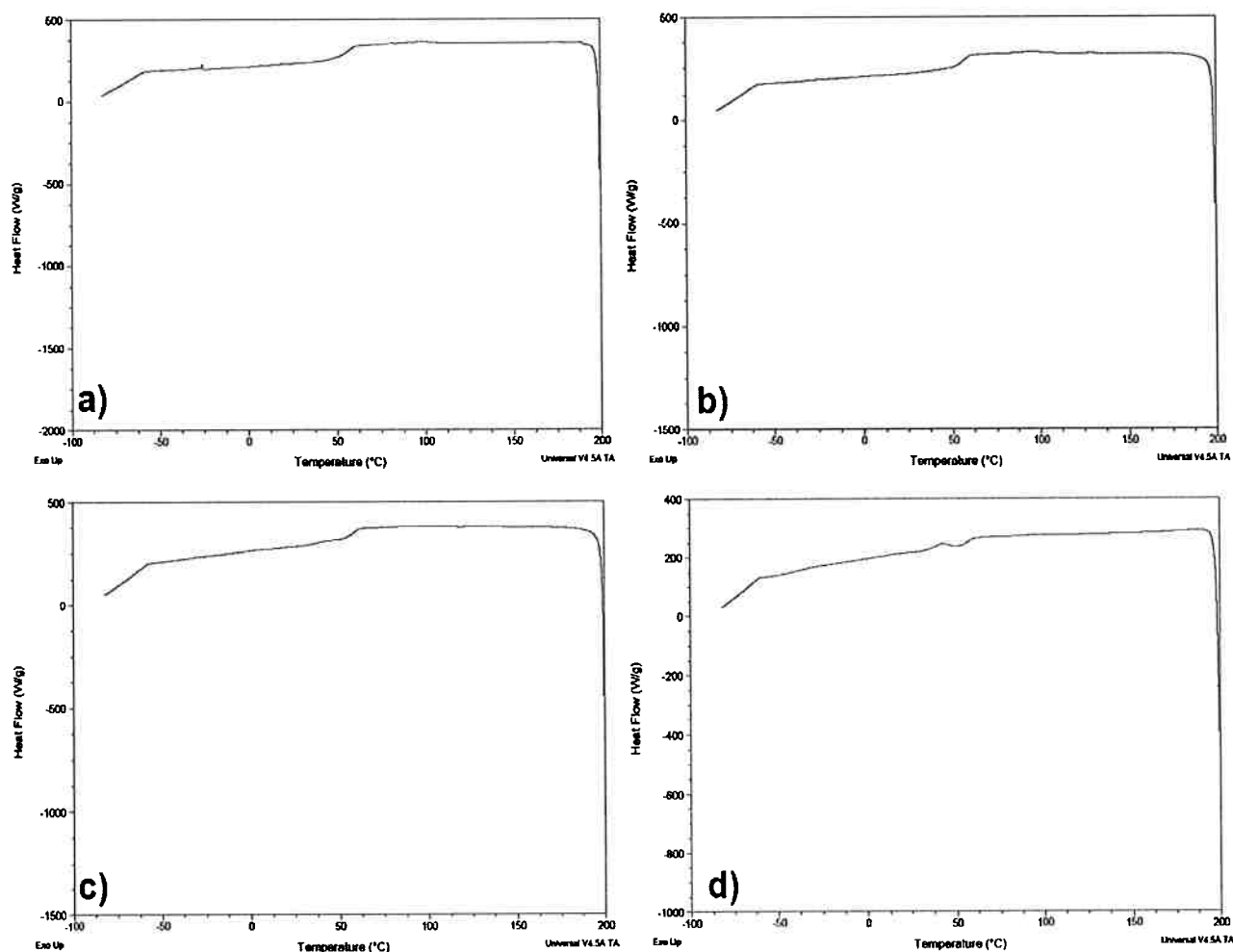
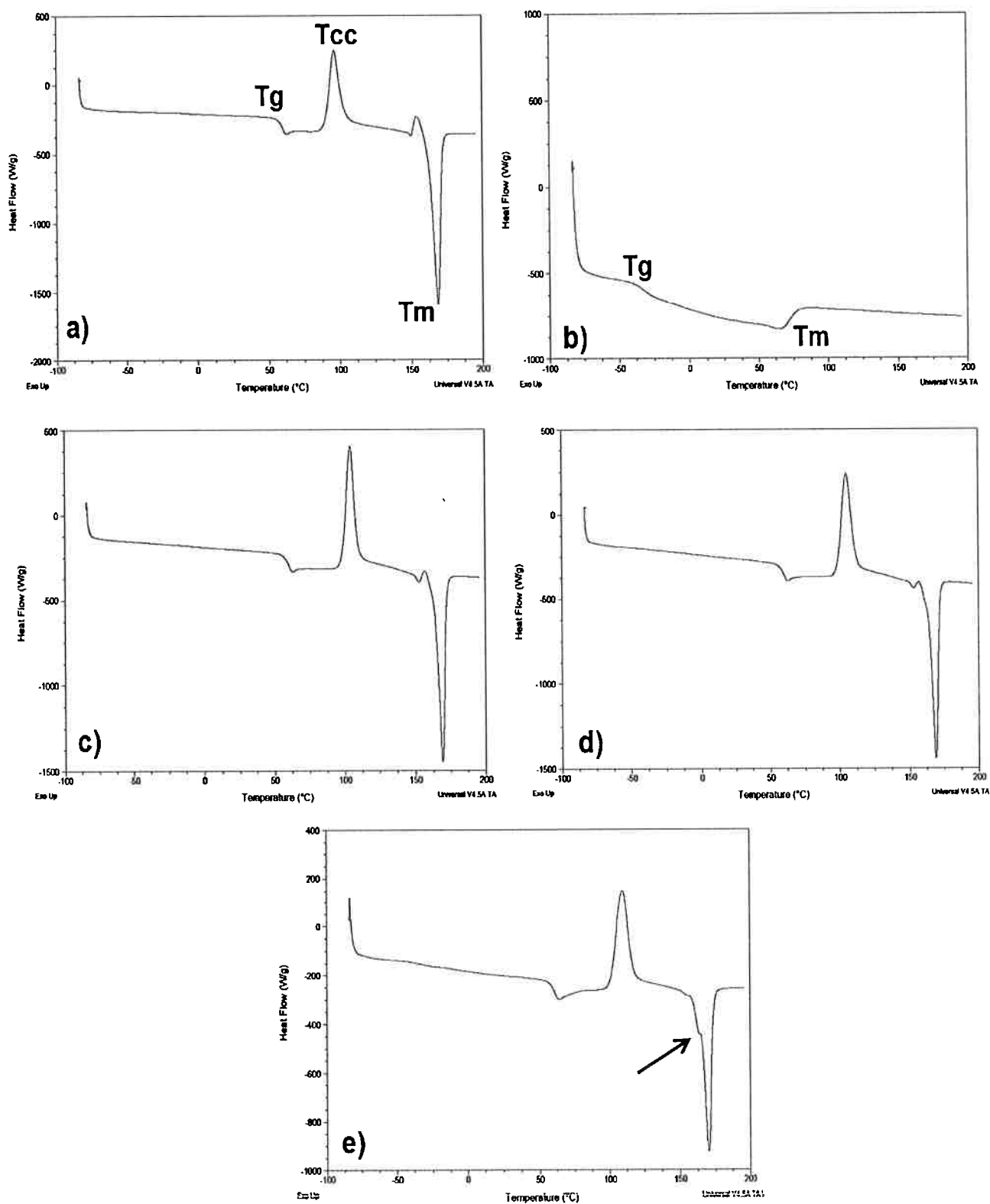


Figura 18 – Curvas de DSC para o resfriamento na 1ª corrida do PLA puro (a), blenda 95/05 (b), 85/15 (c), 75/25 (d)



Qualitativamente, a partir das curvas de DSC da Figura 17, constata-se que o PLA puro possui comportamento de acordo com a literatura, apresentando transição vítrea em torno de 60°C, seguida do pico de cristalização perto de 100°C e, por fim, sua fusão em temperaturas superiores a 160°C.²⁷ As curvas das blendas mostram comportamento semelhante ao do PLA puro e não é possível observar forte influência do copolímero nos eventos térmicos analisados. A Figura 17b indica algum evento térmico próximo de 60°C para o EMA-GMA que será explicado adiante. Além disso, é possível observar para o PLA puro e todas as composições, após a transição vítrea, um pico endotérmico que pode ser atribuído à relaxação de tensão dos corpos de prova, uma vez que estes ainda estavam sob tensões residuais advindas da injeção.

Figura 19 – Curvas de DSC para o aquecimento na 2ª corrida do PLA puro (a), EMA-GMA puro (b), blenda 95/ 05(c), 85/15 (d), 75/25 (e)



A observação da Figura 18, referente ao resfriamento na 1ª corrida, permite constatar que a curva do PLA possui um pico pouco evidente, indicando baixa cristalização durante o resfriamento a 10°C/min, sendo possível observar curvas ainda mais retilíneas para as blends, o que está de acordo com o comportamento encontrado na literatura.^{27,28}

A Figura 19 apresenta as curvas de DSC para o aquecimento na 2ª corrida, após exclusão do histórico térmico. Qualitativamente, não é possível destacar para o PLA puro e para as três composições da blenda grandes diferenças entre as curvas de aquecimento da 1ª e da 2ª corrida, a não ser picos mais pronunciados de cristalização a frio e picos menos pronunciados de relaxação de tensão na 2ª corrida. Contudo, para o copolímero, é possível observar uma diferença em relação ao primeiro aquecimento, uma vez que, para este aquecimento, foi utilizada uma variação de temperatura maior, de -90 a 200°C, sendo possível observar a presença de dois eventos térmicos. Lembrando que o copolímero deste estudo é um elastômero, de fato, esperava-se um evento térmico em temperaturas negativas, relacionado a sua transição vítrea; no entanto, o evento térmico já observado na Figura 17b pode ser atribuído a fusão de uma porção cristalina do terpolímero. Os valores de T_g e T_m do EMA-GMA, obtidos experimentalmente a partir da Figura 19b, se encontram em torno de -45°C e 65°C, respectivamente, e estão de acordo com a literatura.²⁹ Assim, é possível atribuir certa cristalinidade ao copolímero, porém desprezível se comparada à cristalização do PLA.

A Tabela 6 apresenta os valores de T_g , T_{cc} e T_m para o PLA puro e para as três composições de blenda preparadas, bem como as entalpias de cristalização a frio, $H_{T_{cc}}$, e de fusão cristalina, H_{T_m} . A partir destas entalpias, é possível determinar o grau de cristalinidade da blenda, X_c , utilizando a Equação (1). O grau de cristalinidade X_c refere-se à quantidade de cristais presentes no PLA, anteriores à etapa de aquecimento que sofreram fusão, uma vez que é subtraído o grau de cristalinidade referente à cristalização a frio. Na mesma coluna da Tabela 6, têm-se outros dois valores: o primeiro, grifado, refere-se ao grau de cristalinidade total, isto é, a cristalinidade presente nos corpos de prova utilizado nos ensaios mecânicos somada à quantidade de cristais gerados durante o aquecimento; e, entre parênteses, apresenta-se o grau de cristalinidade referente à fusão dos cristais gerados durante o aquecimento.

$$X_C = \frac{H_{Tm} - H_{Tcc}}{\%PLA \cdot H_{Tm100\%cristalino}} \quad \text{Eq. (1)}$$

Para determinar o grau de cristalinidade, é necessário dividir pela quantidade de PLA presente na mistura, em massa, uma vez que a cristalinidade do terpolímero pode ser desprezada e a entalpia calculada é obtida para toda a blenda. O valor de H_{Tm} para o PLA 100% cristalino é de 93 J/g, de acordo com a literatura.²⁸

Tabela 6 – Valores de temperatura e entalpia obtidos a partir do DSC do PLA puro e das três composições de blenda para o aquecimento na 1ª corrida. Valores de grau de cristalinidade calculados a partir da eq. (1).

Amostra	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)	H _{Tcc} (J/g)	H _{Tm} (J/g)	X _c (%)
PLA puro	59 ± 5	95 ± 5	169 ± 5	25,7	45,4	17,1/ <u>48,8</u> (31,7)
Blenda 95/05	58 ± 5	94 ± 5	169 ± 5	23,2	39,0	14,4/ <u>44,1</u> (29,7)
Blenda 85/15	57 ± 5	91 ± 5	168 ± 5	23,0	40,2	18,6/ <u>50,8</u> (32,2)
Blenda 75/25	58 ± 5	86 ± 5	168 ± 5	16,0	32,2	21,2/ <u>46,1</u> (24,8)

Não há variação significativa nos valores de T_g e T_m do PLA em função de adição do elastômero, quando consideramos um erro experimental de $\pm 5^\circ\text{C}$. Para a mistura com 25% em massa de elastômero, no entanto, há variação significativa na T_{cc} e na entalpia de cristalização a frio, ($H_{T_{cc}}$), e a quente (H_{T_m}). O grau de cristalinidade das blendas também difere do grau de cristalinidade do PLA puro: há tendência de aumento nos valores de grau de cristalinidade do PLA em função da adição de fase dispersa, quando se considera os valores de grau de cristalinidade dos corpos de prova no primeiro aquecimento, antes da cristalização a frio. Por outro lado, observa-se uma tendência de redução nos valores do grau de cristalinidade total em função da adição de fase dispersa ao PLA, gerado por redução do teor de cristalinidade referente à cristalização a frio. Logo, os resultados indicam que a fase dispersa atrapalha o processo de cristalização durante o aquecimento.

Por fim, é possível observar a presença de um pico de fusão duplo para a blenda 75/25, evidenciado na Figura 19e: este é um fenômeno bem conhecido e, no caso do PLA, é gerado pela modificação do crescimento dos cristais. Muitas vezes, é atribuída à coexistência de duas estruturas cristalinas: cristais menos perfeitos (cristais de forma α'), que têm tempo suficiente para fundir e se reorganizarem em cristais com maior perfeição estrutural (cristais de forma α), antes de fundir à temperatura mais elevada.^{30,31}

5.4. Ensaios Mecânicos

5.4.1. Resistência à Tração

A partir dos ensaios de tração realizados foram plotadas curvas de tensão em função da deformação dos corpos de prova, permitindo a análise das principais alterações nas propriedades mecânicas do PLA devido à presença do copolímero. As principais propriedades observadas nesta avaliação são: módulo de elasticidade em GPa, resistência à tração no escoamento em MPa, alongamento na ruptura em % de deformação e tenacidade em MJ/m³. Os valores de módulo de elasticidade foram obtidos através da tangente do ângulo entre o eixo x (deformação) e a parte retilínea da deformação elástica dos polímeros. A resistência à tração no escoamento é o valor máximo de tensão encontrado e o alongamento na ruptura é o valor máximo de deformação encontrado.

A Figura 20 apresenta os gráficos do PLA puro e das três composições de blenda preparadas, além da composição preparada paralelamente 70/30. Já a Figura 21 mostra as curvas superpostas, permitindo uma comparação do comportamento mecânico de cada composição. Os valores dos parâmetros mencionados medidos para o PLA puro, terpolímero puro e para as quatro blends se encontram na Tabela 7.

É possível observar que o PLA possui fratura frágil, e quase não há deformação plástica, como já previamente indicado pela observação macroscópica do corpo de prova após o ensaio. Em relação às blends, a adição de 5% de fase dispersa já altera a resposta à tração do PLA e observa-se uma deformação plástica maior. A progressão deste comportamento mecânico é observada analisando-se qualitativamente as demais curvas. Também observa-se diminuição da resistência à tração no escoamento à medida que aumenta-se a quantidade de fase dispersa, já a deformação plástica comporta-se de forma contrária, apresentando aumento em

função do aumento da quantidade de modificador de impacto, comportamento esperado para materiais tencificados. Os resultados da blenda 70/30, preparada em estudo paralelo, com 30% de fase dispersa, foram apresentados a fim de evidenciar que, de fato, há uma progressão na deformação plástica com o aumento de fase dispersa adicionada. Os valores mostrados na Tabela 7 confirmam a evolução do comportamento mecânico das blendas quantitativamente.

As blendas 75/25 e principalmente 70/30 apresentaram grande aumento na deformação plástica, mas, concomitantemente, uma maior queda nos valores de módulo de elasticidade e limite de resistência quando comparadas ao PLA puro. Isto pode ser mais bem observado na Figura 21 e na Tabela 7. É possível observar uma queda mais significativa nos valores de resistência à tração no escoamento entre a blenda 95/05 e 85/15, de 49 para 37 MPa, e nos valores de alongamento na ruptura entre as blendas 85/15 e 75/25, de 11 para 37%, atingindo 113% na blenda 70/30. Desta forma, pode-se dizer que os resultados estão de acordo com o esperado e previsto na análise da morfologia, pois houve não somente boa adesão entre as fases, mas também compatibilidade, uma vez que constata-se o sinergismo e transferência de tensões entre PLA e copolímero. Os resultados obtidos a partir do DSC também podem explicar os resultados obtidos para a blenda 75/25: a menor cristalinidade do PLA, torna-o menos frágil, podendo deformar-se mais plasticamente e, conseqüentemente, apresentar maiores valores de alongamento na ruptura e tenacidade.

Figura 20 – Gráficos plotados a partir dos dados obtidos no ensaio de resistência à tração para as composições estudadas.

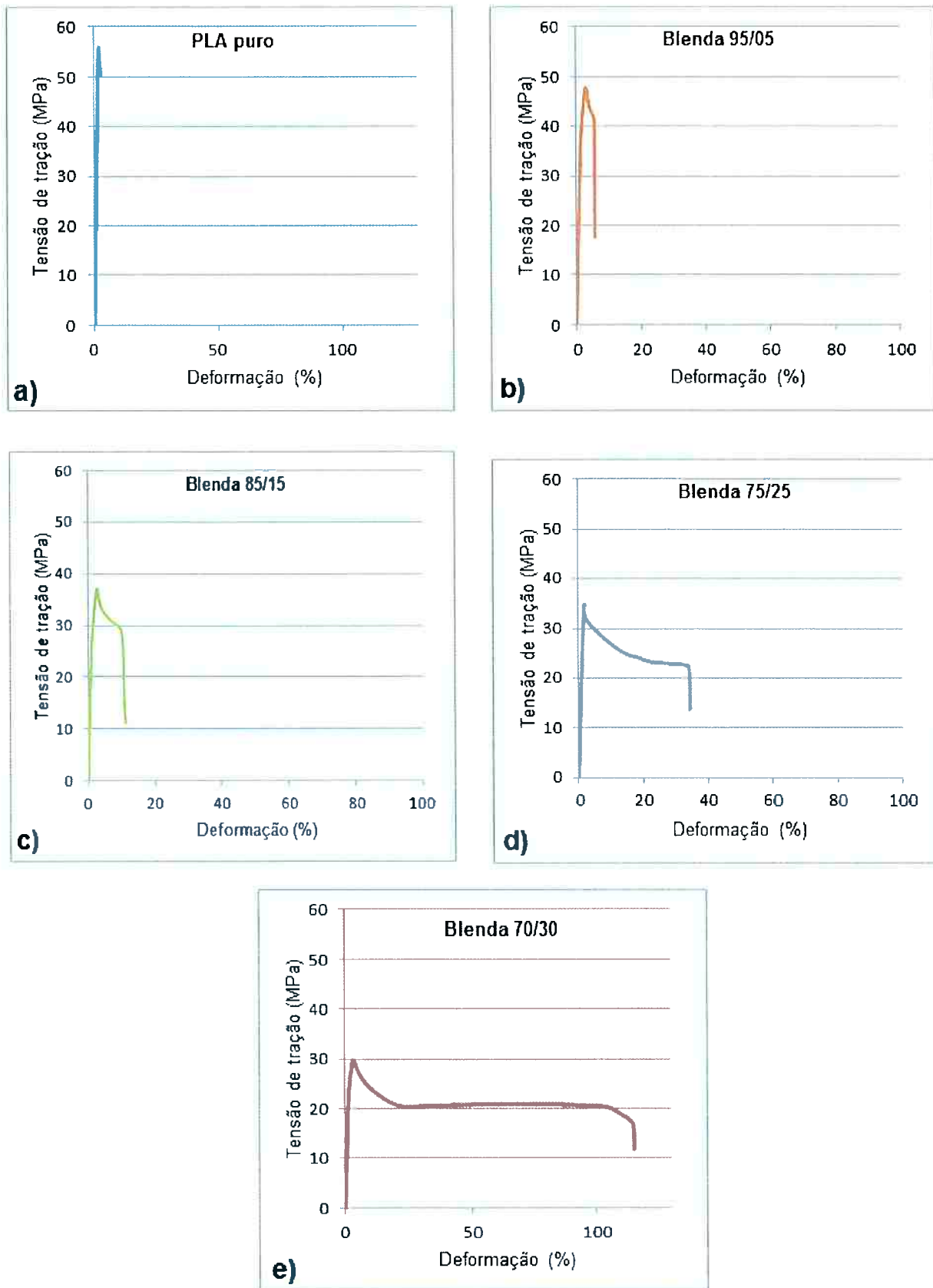


Figura 21 – Gráfico das cinco curvas de resistência à tração superpostas.

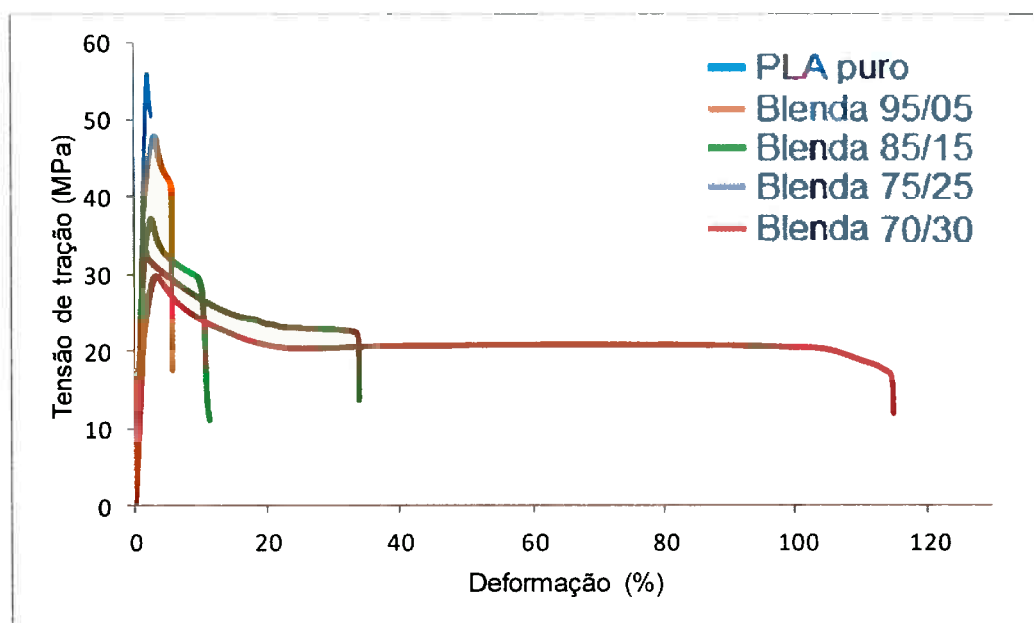


Tabela 7 – Valores obtidos a partir das curvas tensão-deformação das amostras analisadas.

Amostra	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência à Tração Escoamento (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
PLA puro	4,3 ± 0,7	56 ± 1	3 ± 0
Blenda 95/05	3,3 ± 0,1	49 ± 1	6 ± 1
Blenda 85/15	2,4 ± 0,3	37 ± 3	11 ± 1
Blenda 75/25	2,3 ± 0,2	35 ± 1	37 ± 7
Blenda 70/30	1,8 ± 0,2	29 ± 0	113 ± 15

Quando há maior deformação plástica, a curva tensão-deformação estende-se e a área sob a curva aumenta. Esta área é numericamente igual à tenacidade do polímero ou blenda analisados e, utilizando o software Origin 8.0, foi possível determinar estes valores. A Tabela 8 mostra os resultados obtidos para cada amostra. É possível constatar que os valores de tenacidade da blenda 95/05, com apenas 5% de fase dispersa presente, são 133% superiores à tenacidade do PLA puro, e a evolução deste aumento é ainda maior quando se compara o PLA puro às blendas 75/25 e 70/30, representando mais de 1000% e 2500% de aumento nos valores, respectivamente. Estes resultados são satisfatórios e corroboram não só a boa adesão e sinergia entre as fases, como a imiscibilidade desejada, indicando que algum provável processo de transferência de tensões e absorção de energia ocorre na interface fase matriz/fase dispersa. Pode-se dizer que o terpolímero atua efetivamente na tenacificação do PLA.

Tabela 8 – Valores de tenacidade obtidos a partir das curvas tensão-deformação das amostras analisadas.

Amostra	Tenacidade (MJ/m³)	Aumento (%)
PLA puro	1 ± 0	-
Blenda 95/05	2 ± 0	133
Blenda 85/15	3 ± 0	243
Blenda 75/25	9 ± 2	944
Blenda 70/30	23 ± 3	2456

5.4.2. Resistência ao Impacto Izod

Outra forma de avaliar a tenacidade de um material é o ensaio de resistência ao impacto Izod, no qual se mede a energia absorvida pelo material a partir de um impacto de alta velocidade/curto tempo. É importante utilizar o entalhe nos corpos de prova para criar uma região de concentração de tensões onde possa se originar a trinca, de maneira que ela se propague numa mesma direção em todas as amostras, caracterizando uma fratura frágil. Os resultados obtidos por este ensaio se encontram na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores de energia absorvida obtidos a partir dos ensaios de resistência ao impacto.

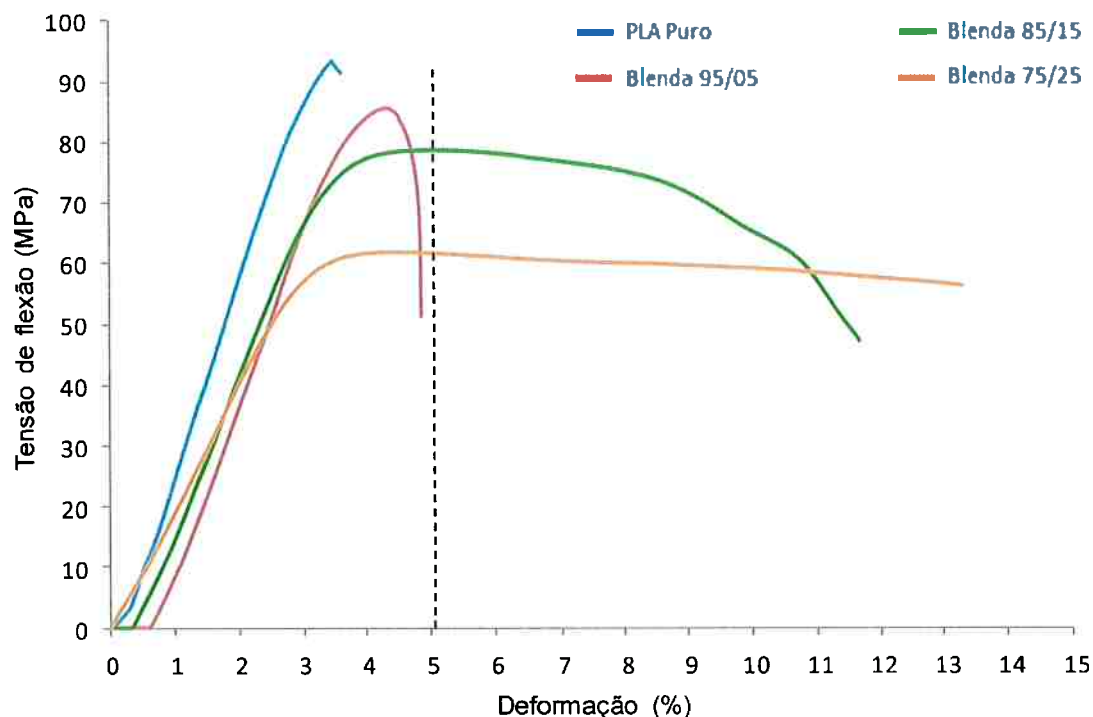
Amostra	Tenacidade (J/m)	Aumento (%)
PLA puro	27 ± 2	-
Blenda 95/05	47 ± 2	74
Blenda 85/15	81 ± 6	200
Blenda 75/25	110 ± 5	307
Blenda 70/30	564 ± 62	1990

Conforme resultados já obtidos, os valores de energia absorvida no ensaio de resistência ao impacto Izod mostraram uma progressão satisfatória em relação a maiores quantidades de terpolímero adicionado ao PLA. A blenda 95/05 aumentou em 174% a energia absorvida em relação ao PLA puro, confirmando mais uma vez a boa adesão entre as fases e a efetividade do copolímero como agente tenacificante. As outras três blendas corroboram novamente estas constatações, obtendo-se um aumento de mais de 300% nos valores de energia absorvida com 25% de fase dispersa adicionada e quase 2000% com 30%. Enfatiza-se que a blenda 70/30 possui comportamento considerado “super tenaz”, pois a energia absorvida é maior que 500 J/m de acordo com a literatura.¹⁰ Mais uma vez, o menor grau de cristalinidade do PLA a partir da blenda 75/25 também pode ter favorecido para maiores valores de energia absorvida ao impacto.²⁵

5.4.3. Resistência à Flexão

O ensaio de resistência à flexão tem o intuito de submeter gradativamente corpos de prova a tensões de flexão pura em seu centro até a ruptura. Este ensaio é de extrema importância, pois muitas aplicações, como em embalagens e bens de consumo, submetem o material a tensões de flexão. Os parâmetros obtidos a partir dos dados do ensaio de flexão e de suas curvas plotadas são: módulo de flexão em GPa e máxima tensão de flexão em MPa. A Figura 22 apresenta as curvas superpostas em um único gráfico, de forma a poder comparar o comportamento de cada composição.

Figura 22 – Comportamento em flexão para as diferentes composições. A linha tracejada em 5% de deformação indica o limite de representatividade da norma ASTM D790.



Ao observar o gráfico da Figura 22 é possível verificar um comportamento semelhante ao ensaio de tração, ou seja, à medida que se aumenta a concentração do elastômero, existe uma tendência de aumento na tenacidade. Ao ultrapassar o limite de 5% de deformação, a norma ASTM D790 deixa de ser representativa e por isso tracejou-se esta limitação na Figura. Desta forma, não é viável o cálculo da tenacidade através da determinação da área sob a curva. Contudo, embora todas as composições tenham ultrapassado esse limite, a região de comportamento elástico permanece anterior à mesma, sendo possível, portanto, calcular o módulo de flexão cujos valores são apresentados na Tabela 10. Na mesma Tabela também é apresentada a máxima tensão de flexão suportada pelas composições, que também se encontram antes da marca dos 5% de deformação.

Tabela 10 – Valores obtidos a partir das curvas tensão-deformação do ensaio de resistência à flexão das amostras analisadas.

Amostra	Módulo de Flexão (GPa)	Máxima tensão de flexão (MPa)
PLA puro	$1,3 \pm 0,0$	91 ± 7
Blenda 95/05	$1,2 \pm 0,1$	84 ± 4
Blenda 85/15	$1,0 \pm 0,0$	77 ± 1
Blenda 75/25	$0,8 \pm 0,0$	61 ± 1

De fato, tanto os valores de módulo de flexão como os de máxima tensão de flexão diminuem com o aumento de fase dispersa presente na blenda, tendo 33% de queda nos valores de módulo e 40% nos valores de tensão máxima para a blenda 75/25. Mais uma vez, estes resultados estão de acordo com o esperado, uma vez que polímeros tenacificados tendem a perder propriedades como módulo de flexão e máxima tensão de flexão.

5.4.4. Dureza Shore D

Utilizando a norma ASTM D2240, foi realizado o ensaio de medição de dureza Shore D para todas as composições. Os resultados foram plotados em um histograma mostrado na Figura 23. A dureza é uma medida comparativa e adimensional que informa quão resistente ao risco é o material e, ao adicionar uma fase macia como o terpolímero a uma matriz dura e rígida, espera-se uma diminuição nos valores de dureza. De fato, os valores de dureza do PLA decrescem com o aumento de fase dispersa presente na blenda. No entanto, os valores continuam elevados e, utilizando a classificação da escala de durezas da Figura 24, pode-se concluir que, mesmo com 25% de fase dispersa adicionada, a blenda continua extra-dura. Este resultado é satisfatório, pois retomando os valores de tenacidade obtidos anteriormente, pode-se dizer que houve grande ganho em tenacidade sem grande perdas em valores de dureza.

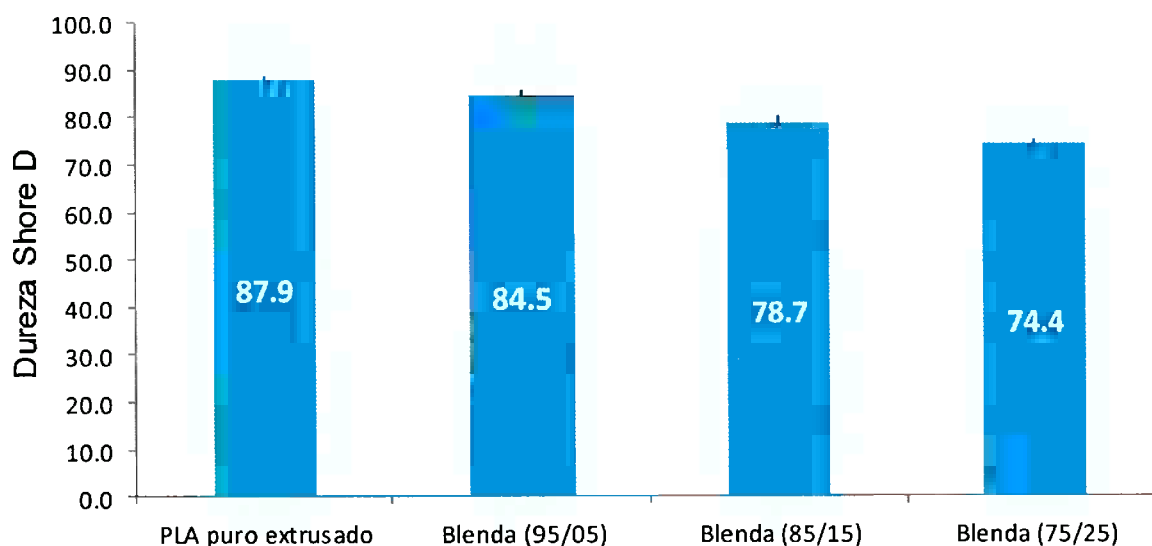
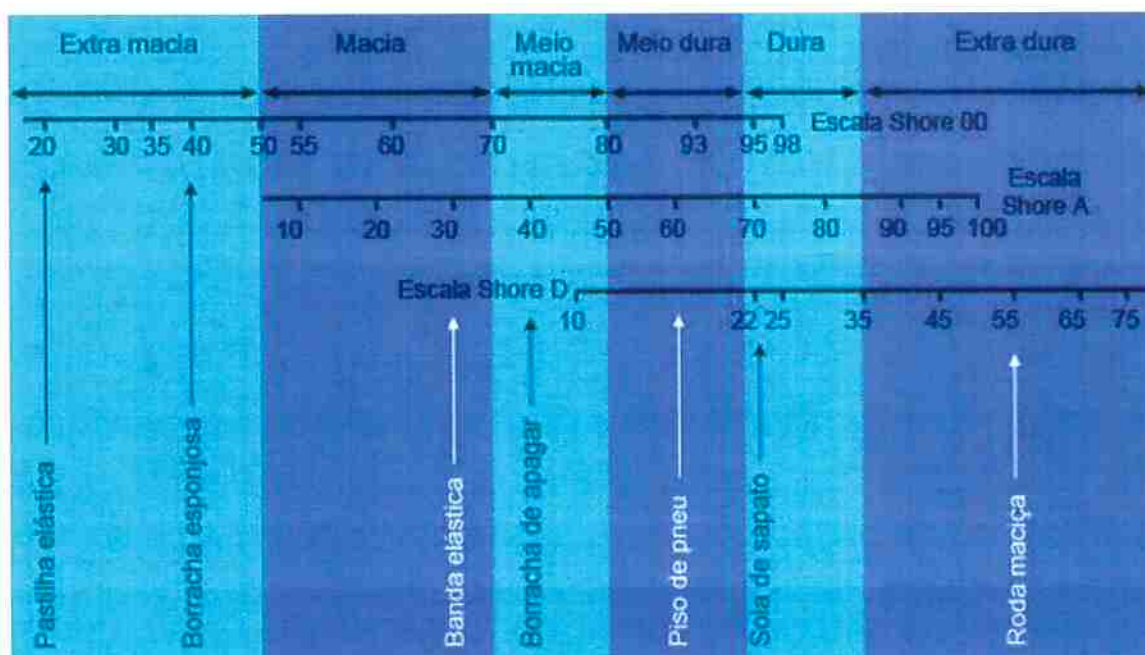


Figura 23 – Dureza Shore D para as diferentes composições.

Figura 24 – Escalas de dureza e classificação da dureza de cada material.



6. Considerações Finais

Após a análise de todos os resultados obtidos a partir dos ensaios realizados, é possível, primeiramente, afirmar que uma blenda tenacificada foi preparada e obtida com sucesso, de forma que o copolímero atuou efetivamente como agente tenacificante para o PLA. Apesar dos resultados iniciais de razão de viscosidade, a morfologia observada a partir dos MEVs não foi considerada “fina”, as gotas não eram totalmente esféricas e especialmente nas blendas com 25 e 30% foi possível observar morfologia predominantemente fibrilar envolta por gotas finas. Entretanto, os resultados dos ensaios mecânicos provaram que, mesmo com estrutura fibrilar presente na blenda, houve sinergismo entre as fases e que algum mecanismo de transferência de tensões ocorreu durante os ensaios de resistência à tração, à flexão, ao impacto e no ensaio de dureza. Isso pode ser atribuído à dispersão muito fina de gotas ao redor das fibrilas observadas, além da menor cristalinidade do PLA, como observado pelo DSC.

Assim, é possível afirmar que com o aumento de fase dispersa adicionada ao PLA tem-se: diminuição nos módulos de elasticidade e flexão, diminuição do limite de resistência à tração e à flexão, bem como nos valores de dureza Shore D; aumento nos valores de tenacidade ao impacto e à tração, bem como nos valores de alongamento na ruptura. Também foi observado o alongamento das gotas e a formação de morfologia fibrilar, conforme se aumentou o teor de copolímero.

Em termos da utilização da blenda preparada em aplicações de interesse como embalagens, bandejas e potes plásticos, pode-se comparar os valores encontrados neste estudo, principalmente em relação a propriedades mecânicas, com os principais polímeros utilizados nestes mercados, como o polietileno de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD, respectivamente), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS) e o poliestireno de alto impacto (HIPS). Essa comparação é mostrada na Tabela 11.

Tabela 11 – Tabela comparativa dos principais polímeros utilizados no mercado de embalagens, bandejas e potes em relação a suas principais propriedades mecânicas. Dados obtidos a partir dos fabricantes.

Polímero	Fabricante / Grade	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração no escoamento (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência ao impacto Izod (J/m)	Dureza Shore D
PLA	NatureWorks/ 3251D	3,0	62	3,5	16	Dado indisponível
PP	Braskem/ EP 448S	Dado indisponível	29	8	55	Dado indisponível
PEAD	Braskem/ IB58	Dado indisponível	28	250	30	59
PEBD	Braskem/ PB608	Dado indisponível	8	390	Dado indisponível	39
PS	Unigel/ U288	2,8	46	2	19	Dado indisponível
HIPS	Unigel/ U8854	2,0	20	>40	90	Dado indisponível
PLA puro processado	Autor	4,3	56	3	27	88
Blenda 95/05	Autor	3,3	49	6	47	84
Blenda 85/15	Autor	2,4	37	11	81	79
Blenda 75/25	Autor	2,3	35	37	110	74

É possível observar que os valores nominais do PLA comparados àqueles encontrados durante o presente estudo na amostra PLA puro processado são similares, principalmente se for levado em conta o efeito do processamento (extrusão e injeção). Após o processamento, o PLA apresentou aumento na resistência ao impacto, paralelamente ao aumento no módulo de elasticidade, e queda nos valores de resistência à tração no escoamento, se comparado aos valores reportados pela NatureWorks. Em ambos os casos, o PLA apresenta módulo de elasticidade superior ao poliestireno e HIPS, comportamento que se manteve na blenda 95/05. As blendas 85/15 e 75/25 apresentaram valores de módulo de elasticidade superiores aos do HIPS, o que pode ser visto como resultado positivo, uma vez que este também é um polímero tenacificado.

Em relação à resistência à tração no escoamento, pode-se dizer que a blenda 75/25, com maior efeito de tenacificação mantém estes valores elevados, sendo

apenas inferiores à resistência do PS. O alongamento na ruptura das blendas permanece muito inferior aos valores para os polietilenos, no entanto, a blenda 75/25 atinge valores próximos aos do HIPS. Já para valores de energia absorvida no ensaio de resistência ao impacto, a blenda 75/25 supera todos os polímeros apresentados, inclusive o HIPS, além da blenda 85/15 apresentar valores muito próximos aos do HIPS. Por fim, como dito anteriormente, a dureza das blendas diminui conforme aumenta-se a quantidade de fase dispersa adicionada, mas a blenda 75/25 ainda possui valores superiores aos polietilenos e continua sendo um material extra-duro pela escala de dureza Shore D.

Pode-se dizer que as blendas preparadas possuem um bom equilíbrio de propriedades quando seus valores correspondentes a propriedades mecânicas são comparados aos de polímeros com domínio de mercado. A blenda 75/25 é mais tenaz e, ao mesmo tempo, possui maior módulo de elasticidade que o HIPS, tornando-se uma opção atrativa, de acordo com a aplicação.

7. Conclusões

O PLA foi misturado ao copolímero EMA-GMA. Foram preparadas três composições de mistura: com adição de 5, 15 e 25% em massa de EMA-GMA no PLA. As misturas foram preparadas em extrusora dupla-rosca e moldadas por injeção, para confecção de corpos de prova, empregados em ensaios de resistência à tração, ao impacto e à flexão, e em análises térmicas (análises termogravimétricas, TGA, e DSC). Corpos de prova utilizados em ensaios de resistência à tração foram criosfraturados e as superfícies de fratura foram caracterizadas por MEV. Os resultados obtidos podem ser assim resumidos:

- Análises das fases puras, por reometria capilar, indicaram que os valores de viscosidade dos componentes das blendas é bastante semelhante, obtendo-se razão de viscosidade de 1 para o valor de taxa de cisalhamento empregado no processo de injeção;
- As fotomicrografias obtidas por MEV, com plano de observação transversal e longitudinal ao sentido do fluxo de injeção, indicaram a predominância da morfologia de gotas esféricas, para as blendas 95/05 e 85/15, com formação de gotas alongadas no sentido longitudinal ao fluxo de injeção, principalmente na mistura 85/15. A morfologia da blenda 75/25 é predominantemente fibrilar, com gotas finas, com formato esférico ou alongado, dispersas entre as fibras;
- As análises de TGA indicaram que a temperatura de degradação do PLA, a 5% de perda de massa, não sofreu alteração em função da adição de EMA-GMA. O valor do grau de cristalinidade do PLA foi alterado em função da adição da fase borrachosa: há tendência de aumento do grau de cristalinidade das amostras injetadas, em função do aumento do teor de fase dispersa, e diminuição do grau de cristalinidade referente à cristalização a frio.

- Os ensaios de resistência à tração das blendas indicaram duas tendências distintas: ganhos nos valores de alongamento na ruptura e tenacidade e perdas nos valores de módulo e resistência à tração no ponto de escoamento, em função do aumento da concentração de EMA-GMA. O comportamento das blendas no ensaio de resistência à flexão foi semelhante ao do ensaio de resistência à tração, com diminuição nos valores de módulo e resistência à flexão em função do aumento da concentração de elastômero no PLA. O PLA apresentou aumentos significativos nas propriedades de resistência ao impacto Izod com entalhe, em função do aumento da concentração de EMA-GMA, com destaque para as blendas 75/25, que apresentou valores de resistência ao impacto de cerca de 110 J/m.
- Esta composição possui propriedades mecânicas superiores ao poliestireno de alto impacto, um dos concorrentes comerciais do PLA no mercado de embalagens, uma vez que apresenta, simultaneamente, valores superiores de módulo de elasticidade e de energia absorvida no ensaio de resistência ao impacto Izod.

8. Bibliografia

- [1] Nampoothiri, K. M.; Nair, N. R.; John, R. P. – **An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research**, Bioresource Technology, 101, p. 8493-8501, 2010.
- [2] Wiebeck, H.; Harada, J. – **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**, Ed. Artliber, 2005.
- [3] Brito, F. G.; Agrawal, P.; Araujo, E. M.; de Melo, T. J. A. – **Tenacificação do Poli(ácido láctico) pela adição do terpolímero (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila)**, Polímeros, 22, pp. 164-169, 2012.
- [4] Armentano, I.; Bitinis, N.; Fortunati, E.; Mattioli, S.; Rescignano, N.; Verdejo, R.; Lopez-Manchado, M. A.; Kenny, J. M – **Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering**, Progress in Polymer Science, 38, pp. 1720-1747, 2013.
- [5] MatWeb. Material Property Data. **BASF ECOFLEX**. Disponível em <<http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=70ddd19b683b4a5aae9cb42b7ce00efc>>. Acesso em 05 dez. 2014.
- [6] Zhao, Q.; Ding, Y.; Yang, B.; Ning, N.; Fu, Q. – **Highly efficient toughening effect of ultrafine full-vulcanized powdered rubber on poly(lactic acid) (PLA)**, Polymer Testing, 32, pp. 299-305, 2013.
- [7] Feng, L.; Bian, X.; Chen, Z.; Li, G.; Chen, X. – **Mechanical, aging, optical and rheological properties of toughening polylactide by melt blending with poly(ethylene glycol) based copolymers**, Polymer Degradation and Stability, 98, pp. 1591-1600, 2013.
- [8] Heidemeyer, P.; Schober, M.; Helm, C.; Lasheras, A. – **Avaliação da temperatura de secagem do PLA**, Plástico Industrial, 100, Plastshow 2014.
- [9] Meng, B.; Tao, J.; Deng, J.; Wu, Z.; Yang, M – **Toughening of polylactide with higher loading of nano-titania particles coated by poly(ϵ -caprolactone)**, Materials Letters, 65, pp. 729-732, 2011.
- [10] Hashima, K.; Nishitsuji, S.; Inoue, T. – **Structure-properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance**, Polymer, 51, pp. 3934-3939, 2010.

- [11] Bulota, M.; Hughes, M. – **Toughening mechanisms in poly(lactic) acid reinforced with TEMPO-oxidized cellulose**, J Mater Sci, 47, pp. 5517-5523, 2012.
- [12] Jiang, L.; Wolcott, M. P.; Zhang, J. – **Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends**, Biomacromolecules, 7, p. 199-207, 2006.
- [13] Ma, P.; Spoelstra, A. B.; Schmit, P.; Lemstra, P. J. – **Toughening of poly(lactic acid) by poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate) with high β -hydroxyvalerate content**, European Polymer Journal, 49, p. 1523-1531, 2013.
- [14] Odent, J.; Leclerc, P.; Raquez, J.; Dubois, P. – **Toughening of polylactide by tailoring phase-morphology with P[CL-co-LA] random copolyesters as biodegradable impact modifiers**, European Polymer Journal, 49, p. 914-922, 2013.
- [15] Rathi, S.; Chen, X.; Coughlin, E. B.; Hsu, S. L.; Golub, C. S.; Tzivanis, M. J. – **Toughening semicrystalline poly(lactic acid) by morphology alteration**, Polymer, 52, p. 4184-4188, 2011.
- [16] Nyambo, C.; Misra, M.; Mohanty, A. K. – **Toughening of brittle poly(lactide) with hyperbranched poly(ester-amide) and isocyanate-terminated prepolymer of polybutadiene**, J Mater Sci, 47, p. 5158-5168, 2012.
- [17] Ma, P.; Hristova-Bogaerds, D. G.; Goossens, J. G. P.; Spoelstra, A. B.; Zhang, Y.; Lemstra, P. J. – **Toughening of poly(lactid acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents**, European Polymer Journal, 48, pp. 146-154, 2012.
- [18] ABRE. Associação Brasileira de Embalagem. **Centro de Informações: Dados de Mercado**. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/>>. Acesso em 16 nov. 2014,
- [19] Fabris, S. – **Desenvolvimento e validação de método analítico para a determinação de contaminantes voláteis provenientes de embalagens de PET (polietileno tereftalato) e sua aplicação em PET pós-consumo**, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2007.
- [20] Leite, A. M. D.; Lira, H. de L.; Araújo, E. M.; Barbosa, R.; Ito, E. N. – **Obtenção de membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida 6/argila nacional. Parte 1: influência da presença da argila na morfologia das membranas**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 19, pp. 271-277, 2009.

- [21] Liu, S.; Hwang, S.; Yeh, J.; Hung, C.; - **Mechanical properties of polyamide-6/montmorillonite nanocomposites - prepared by the twin-screw extruder mixed technique**, International Communications in Heat and Mass Transfer 38, 37–43, 2011.
- [22] Utracki, L.A. – **History of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature)**, Polymer Engineering and Science, 35, pp. 2-17, 1995.
- [23] Utracki, L.A. – **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology**, Munich Hanser, 1989.
- [24] Valera, T. S. – **Reaproveitamento de vidros laminados provenientes de rejeitos industriais e pós-consumo**, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2005.
- [25] Wu, S. H. – **Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects**, Polymer Engineering and Science, 27, p. 335-343, 1987.
- [26] Demarquette, N. R. – **Interfacial tension in polymer blends: measurements and analysis**, Tese de Doutorado, McGill University, Montreal, Canadá, 1994.
- [27] Suryanegara, L.; Nakagaito, A. N.; Yano, H. – **The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites**, Composite Science and Technology, 69, p. 1187-11892, 2009.
- [28] Cao, X.; Mohamed, A.; Gordon, S. H.; Willett, J. L.; Sessa, D. J. – **DSC study of biodegradable poly(lactic acid) and poly(hydroxy ester ether) blends**, Thermochimica Acta, 406, p 115-127, 2003.
- [29] Yow, B. N.; Ishiku, U. S.; Ishak, Z. A. M.; Karger-Kocsis, J. – **Fracture behavior of rubber-modified injection molded poly(butylene terephthalate) with and without short glass fiber reinforced**, Journal of Applied Polymer Science, 84, p. 1233-1244, 2002.
- [30] Raquez, J.-M. et al. **Surface-modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: A sustainably-integrated approach**. Composites Science and Technology, 72, p. 544–549, 2012.
- [31] Sarasua, J. et al. **Crystallization and Melting Behavior of Polylactides**. Macromolecules, 31, p. 3895–3905, 1998.