

Guilherme Theodoro Freire

Tenacificação do PLA por Blenda com Borracha Natural

Trabalho de Formatura - PMT3596

Orientador: Prof. Dr. Hélio Wiebeck

Universidade de São Paulo
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação-na-publicação

Freire, Guilherme

Tenacificação do PLA por Blenda com Borracha Natural / G. Freire -- São Paulo, 2021.

47 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.PLA 2.Borracha Natural 3.Blenda 4.Polímero 5.Biodegradável
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Resumo

Este presente trabalho visa estudar uma rota viável industrialmente para a melhoria das propriedades de resistência ao impacto do poliácido láctico (PLA). A motivação por trás é o fato do PLA ser um polímero verde (oriundo de fontes renováveis) e biodegradável e que possui suas aplicações limitadas por esta propriedade e por seu custo. A rota de escolha foi pela blenda com a borracha natural, material elastômero oriundo de fontes renováveis e com custo bem inferior ao PLA. Todo o processamento foi realizado em equipamentos que possuem um correspondente em escala industrial e produziu resultados promissores. A resistência ao impacto obteve melhorias significativas, mas houveram perdas em outras propriedades mecânicas e que poderiam ser aliviadas utilizando-se um material compatibilizante entre as duas fases.

Sumário

1	Introdução	4
2	Objetivos	5
3	Revisão Bibliográfica	6
3.1	Materiais	6
3.1.1	Poliácido Láctico (PLA)	6
3.1.2	Borracha Natural (NR)	7
3.1.3	Blenda PLA/NR	8
3.1.4	Mecanismos de Deformação Plástica	11
3.2	Processamento	12
3.2.1	Estufa	12
3.2.2	Mastigação	14
3.2.3	Calandragem	16
3.2.4	Extrusão [24]	16
3.2.5	Injeção [24]	20
3.3	Caracterização	24
3.3.1	Ensaio de Tração (ASTM D638) [25]	24
3.3.2	Ensaio de Resistência ao Impacto (ASTM D256) [26]	26
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) [27]	28
3.3.4	Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR) [28]	30
4	Materiais e Métodos	33
4.1	Corpos de Prova	33
4.2	Ensaio de Tração (ASTM D638)	33
4.3	Ensaio de Resistência ao Impacto (ASTM D256)	34
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	34
4.5	Análise de Tamanho de Partículas	34
4.6	Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier	35
5	Resultados e Discussões	37
6	Conclusões	43
7	Referências	44

1 Introdução

Polímeros convencionais à base de petróleo são largamente utilizados em diversos tipos de produtos destinados à commodities, engenharia entre outras aplicações. Esses são diretamente afetados pelo preço do petróleo, bem como pela disponibilidade do mesmo [1]. Eles também permanecem muitos anos presentes no meio ambiente após seu descarte, tornando-os inadequados em aplicações de curtos períodos [2]. A poluição de sistemas terrestres pode ser observada desde o início do uso de plásticos em larga escala, mas a extensão dessa poluição em sistemas marinhos começou a ser reportada nos anos de 1970 [3], com a subsequente descoberta de uma grande extensão de área no oceano pacífico contendo resíduos plásticos [4]. Também há relatos da presença de microplásticos em sistemas de água limpa em diversos continentes, tanto em regiões habitadas quanto remotas [5].

Tendo isso em vista, fica clara a importância da substituição de materiais como estes por outros que causem significativamente menos impacto no meio ambiente e em sistemas humanos. Biodegradabilidade é bem definida pela comunidade científica e, para os plásticos, é descrita pela American Society for Testing Materials segundo a norma ASTM D6400 como a degradabilidade resultante das ações de microorganismos que ocorrem naturalmente, como fungos, algas e bactérias. O poliácido láctico (PLA) é um polímero verde (oriundo de fontes renováveis) biodegradável com propriedades muito boas se comparado a polímeros à base de petróleo [6]. Algumas dessas como seu

módulo de escoamento o tornam um possível substituto em algumas aplicações aos mais importantes polímeros desta última categoria, como poliestireno (PS), politereftalato de etileno (PET), polietileno de alta densidade (HDPE) ou polipropileno (PP) [1].

Entretanto, alguns fatores e propriedades ainda são limitantes para seu uso mais difundido. São eles: o elevado preço, baixa estabilidade térmica, propriedades de barreira a gás limitadas, elevada rigidez, fragilidade e baixo alongamento na ruptura, tanto no estado cristalino quanto no estado amorf. Dentre as propriedades mecânicas citadas, foram feitas diversas abordagens em trabalhos anteriores a fim de melhorá-las, seja por aplicação de plastificantes, copolimerização, produção de blendas ou adição de carga. Contudo, as alterações causadas em outras propriedades costumam ser muito substanciais para serem ignoradas [7].

2 Objetivos

Este presente trabalho tem como objetivo estudar uma rota de processamento economicamente viável num meio industrial para tenacificação do PLA por blenda com a borracha natural. Dentre as propriedades desejáveis, a expectativa é de ganhos em tenacidade e resistência ao impacto com perdas mínimas em propriedades de tração.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Materiais

3.1.1 Poliácido Láctico (PLA)

O ácido láctico ou ácido 2-hidroxipropanoico, segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry ou União Internacional de Química Aplicada), de formula estrutural $\text{CH}_3\text{-CHOHCOOH}$, é o ácido carboxílico de maior ocorrência e com uma gama de aplicações. Ele é derivado da fermentação de açúcares presentes em fontes de carboidratos, como o milho, a cana-de-açúcar e a tapioca. Seu polímero correspondente, o poliácido láctico (PLA), pode existir em três formas estereoquímicas: o poli(ácido L-láctico) (PLLA), o poli(ácido D-láctico) (PLDA) e o poli(ácido DL-láctico) (PDLLA), dependendo do monômero de origem (*figura 01*). A estrutura estereoquímica pode ser facilmente controlada (em relação à outros polímeros) selecionando-se esse monômero durante a fermentação, o que depende da bactéria escolhida para este processo.



Figura 01 - As duas formas estereoquímicas do ácido láctico em ordem: ácido L-láctico e ácido D-láctico

O PLA pode ser produzido pela simples policondensação do ácido láctico, porém a rota comercial mais comum é pela abertura de anel da lactida (o dímero

cíclico do ácido láctico) ou 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona, segundo a IUPAC (figura 02). Ambos os processos necessitam de altas concentrações dos reagentes a fim de se obter um polímero de elevada massa molecular, o que torna o processo de purificação dos produtos de fermentação de extrema importância e diretamente relacionada ao custo do material. A lactida, por sua vez, é obtida pela despolimerização catalítica de pequenas cadeias de PLA [8].

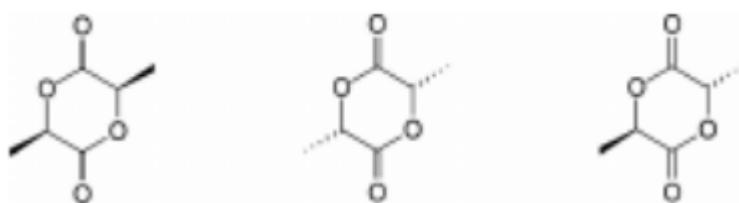


Figura 02 - As três formas estereoquímicas da lactida: D-lactida, L-lactida e meso-lactida, respectivamente.

O PLA comercial normalmente é preparado a partir da L-lactida, pois resulta no poli(ácido L-láctico), um material semicristalino com uma maior temperatura de fusão (T_m) e temperatura de transição vítreia (T_g) relativa. Quando as concentrações do monômero D alcançam valores de 12 a 15%, o material se torna completamente amorfó [8].

3.1.2 Borracha Natural (NR)

Borracha natural (em inglês, natural rubber, NR) é um elastômero encontrado primariamente no látex de algumas espécies de árvores, sendo a *Hevea Brasiliensis* a mais importante comercialmente. Sua composição química é o cis-1,4-polissopreno. Ele é separado por coagulação ácida sendo posteriormente lavado com água e conformado. Ele costuma ser misturado ao

enxofre, aceleradores e outras substâncias para seu uso direto em produtos. Estes causam o processo de reticulação de sua microestrutura, a chamada vulcanização, que melhora muito sua elasticidade e resistência mecânica para muitas aplicações. [9]

3.1.3 *Blenda PLA/NR*

Diversos trabalhos foram realizados sobre a blenda poliácido láctico e borracha natural. Todos estes concordam que a borracha pode ser utilizada como modificador de impacto ao PLA, onde pode haver ganhos de tenacidade e alongamento na ruptura com perdas em módulo de elasticidade e resistência à tração. Vale ressaltar que as perdas obtidas pela adição do modificador de impacto são menores em relação a outros métodos, como na adição de plastificantes, na modificação na estrutura cristalina ou na copolimerização com um polímero mais flexível [10].

A morfologia da blenda é de grande importância para suas propriedades finais. Como a maioria dos polímeros, essa blenda é composta por duas fases imiscíveis entre si, mas que ainda resultam em propriedades muito importantes. Essas propriedades são altamente dependentes da forma como a fase dispersa ocorre na fase matriz, mas também da interação interfacial entre as fases.

O processamento pelo qual o material passa influí na morfologia de forma impactante, devendo ser bem estudado e otimizado para obtenção de maiores performances do material final. A mistura no estado fundido é muito comum para

preparação de blendas, já que é um método fácil e econômico de modificar as propriedades do polímero [11].

Existem correlações propostas entre o diâmetro de fases dispersas (d), consideradas esferoidais como simplificação, e outros parâmetros. A correlação de Wu [12] foi proposta em 1988 e mostra a influência da razão de viscosidade (K) da viscosidade fase dispersa (η_d) com a viscosidade da fase matriz (η_m), com a taxa de cisalhamento aplicada (γ) e com a tensão interfacial (α):

$$d = \frac{4\alpha K^{\pm 0,84}}{\gamma \eta_m}$$

Equação 01 - Correlação de Wu

O valor do expoente de K é negativo quando $K < 1$ e positivo quando contrário. Vale observar que essa relação é bem simplificada e não leva em conta fatores como a concentração da fase dispersa ou efeitos viscoelásticos na relação da taxa de cisalhamento com o diâmetro da fase dispersa. De qualquer forma, ela deixa clara a relação entre viscosidade e dispersão de partículas devido à competição dos fenômenos de coalescência e quebra de gotículas que ocorrem durante o processamento [13].

De fato, foram observados microestruturas de gotículas dispersas nos trabalhos feitos com esta blenda. A dispersão e o tamanho destas gotas variaram significativamente com fatores como temperatura, concentração da fase dispersa e o processo de mastigação da borracha, sendo pouco ou nada afetados por fatores como a rotação do rotor do misturador interno e o tempo de mistura [10] [13].

O aumento da temperatura influencia diretamente na viscosidade da fase matriz, facilitando a coalescência das gotículas e resultando em diâmetros maiores da fase dispersa. Outro fenômeno que ocorre em temperaturas mais altas é a degradação térmica do PLA por reações de hidrólise ou alcoólise, que depende diretamente do teor residual de monômeros, umidade e de catalisadores organometálicos usados [14]. Essa degradação leva à redução do peso molecular médio, resultando em queda de viscosidade devido ao aumento da mobilidade de cadeias poliméricas.

Interessantemente, também foi observado uma redução da degradação do PLA com a adição da borracha natural. Esse fenômeno foi atribuído ao efeito lubrificante que ocorre devido à presença de lipídios, proteínas e/ou ácidos graxos residuais da formulação complexa da borracha natural. Estas moléculas, principalmente monômeros residuais (como isopreno e lactida), oligômeros do PLA e ácido graxos (como ácido palmítico e ácido linoleico), podem migrar para a superfície durante o processamento reduzindo os efeitos de atrito e o superaquecimento localizado, levando a redução da degradação do PLA [13].

A concentração da fase dispersa afeta diretamente o tamanho das gotículas pois facilita o fenômeno de coalescência devido à maior probabilidade de interação entre elas. O aumento do teor de borracha natural também ocasiona em perdas mais elevadas de propriedades mecânicas como o módulo de Young (módulo de elasticidade), em até 42% para concentrações 80/20 de PLA/NR, e resistência à tração em torno de 60% para a mesma concentração [10] [13]. Interessantemente, os resultados sobre o alongamento na ruptura

discordam entre si, fazendo-se necessária uma investigação mais profunda sobre as diferenças das condições dos ensaios que podem tê-lo afetado. Vale notar que as normas utilizadas para o ensaio diferem nos dois artigos.

3.1.4 Mecanismos de Deformação Plástica

Há dois mecanismos de deformação plástica de polímeros descritos na literatura: o multi-microfibrilamento (*crazing*) e o escoamento por cisalhamento (shear yielding) [15]. No primeiro mecanismo, o agente modificador de impacto possui três funções principais: a iniciação e a terminação do microfibrilamento no plano paralelo ao sentido da tensão aplicada; a inibição da propagação de trincas; a absorção de parte da energia através destes mecanismos [16]. No escoamento por cisalhamento, o mecanismo de absorção de energia ocorre pela cavitação das partículas de borracha, que é seguido pelo escoamento do material [17]. *Crazing* é mais comum em materiais frágeis, onde o *shear yielding* é mais comum em materiais dúcteis.

Para a efetiva atuação de um material como modificador de impacto, alguns requisitos são destacados: apresentar uma T_g abaixo da temperatura de utilização; formar uma blenda imiscível com a fase matriz; apresentar boa adesão e boa dispersão [18]. No caso da blenda de PLA com borracha natural, a melhoria da adesão interfacial entre as fases é o ponto que pode gerar melhores resultados, uma vez que um material é polar e o outro é apolar. O estudo de uma possível interação química entre as fases que poderia gerar uma melhor adesão entre elas será aprofundada neste trabalho, utilizando testes de FTIR.

3.2 Processamento

3.2.1 Estufa

A estufa deve ser a primeira etapa de processamento envolvendo o PLA, pois este sofre degradação por hidrólise da ligação éster quando exposto a temperatura e umidade (figura 03). Essa reação possui o efeito de redução do peso molecular das cadeias poliméricas, resultando em perdas de propriedades mecânicas e dificultando aplicações de longo prazo. O grau de cristalinidade do PLA tem pouco a nenhum efeito na degradação do mesmo [19].

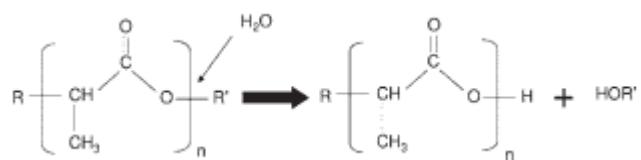


Figura 03 - Reação de hidrólise do PLA

Outra consequência da umidade é um efeito plastificante, que somado à redução da massa molar leva a um aparente aumento na cristalinidade do material. Essa cristalinidade, entretanto, não resulta em ganhos de propriedades mecânicas, uma vez que é subproduto do aumento de mobilidade das cadeias poliméricas [19].

Existem algumas fontes de umidade que podem comprometer o processamento do PLA. A primeira e mais previsível é no conteúdo residual de sua fabricação. Tanto a produção direta do PLA a partir do ácido láctico (não muito comum comercialmente) como a produção da lactida para a polimerização por abertura de anel produzem água (figura 04). A concentração desta deve ser bem controlada tanto para resultar em um produto com as propriedades

especificadas quanto para deslocar a reação na direção da polimerização, a fim de se obter massas moleculares mais elevadas. Na produção da lactida, o teor de água é controlado utilizando-se altas temperaturas (em torno de 210°C) e baixíssimas pressões (em torno de 10mbar ou menos) [8].

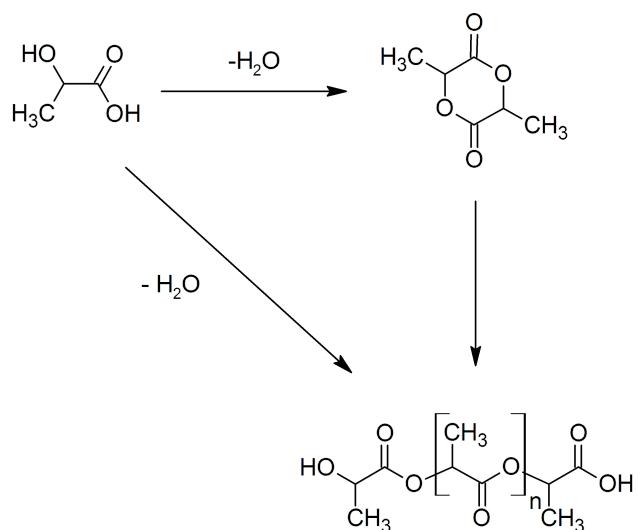


Figura 04 - Rotas de polimerização do PLA

O processo de produção da borracha natural também pode ser fonte de umidade residual, uma vez que ela é um produto de origem natural e passa por uma etapa de lavagem com água. Vale ressaltar que a borracha em si é hidrofóbica, o que significa que a umidade presente tem origem mecânica, não química. Outra possível fonte de umidade é durante o armazenamento do produto, podendo ser tanto por contato direto com água quanto pelo armazenamento em ambientes com alta umidade relativa. O controle das condições de armazenamento é, então, de suma importância para a manutenção das propriedades do material.

A estufa é um equipamento que consegue manter e isolar uma temperatura em seu interior por um longo tempo. Elas podem vir em escalas

industriais ou laboratoriais, normalmente utilizando energia elétrica como fonte de energia térmica, mas também podem utilizar gás natural [20]. Para o processamento do PLA em laboratório, o ideal é uma temperatura amena (entre 40°C e 80°C) por um período de pelo menos 24 horas [10] [13]. A desumidificação da borracha natural também deve ser feita com os mesmos parâmetros ou parecidos.

3.2.2 *Mastigação*

A mastigação é uma etapa importante na produção de bens à base da borracha natural. Ela foi desenvolvida em torno de 1820 por Thomas Hancock com a finalidade de reaproveitar pequenos fragmentos de borracha natural “crua” (sem os processamentos conhecidos hoje), sobras de sua produção. O mecanismo é simples, um conjunto de cilindros que rotacionam na mesma direção, comprimindo e cisalhando o material que passa entre eles. O resultado obtido foi bem melhor do que ele poderia esperar, não só uma massa unida e coerente de borracha como um aumento da solubilidade do produto final [21].

Nos anos subsequentes, houveram diversas melhorias ao design original de Hancock, este que era gerido pela energia mecânica de um trabalhador. A alteração da fonte de energia utilizada permitiu um aumento substancial na produtividade e na consistência do produto final do processamento. Outra melhoria veio em torno de 1830, na iteração de um homem chamado Edwin Marcus Chaffee, onde seu design permitia diferentes velocidades de rotação entre os cilindros, aumentando o cisalhamento aplicado ao material. Os modelos atuais utilizam os mesmos fundamentos destes, onde as mudanças mais

significativas estão em avanços na parte elétrica dos motores e na capacidade de aquecimento ou resfriamento do cilindro [22].

O processo de mastigação é de extrema importância na aplicação da borracha natural, uma vez que ele causa a redução no tamanho das cadeias poliméricas. A borracha natural tende a ter grau de polimerização que varia de 10000 a 100000 monômeros, onde elastômeros sintéticos tendem a ter cadeias menores, com grau de polimerização de 2000 a 10000 monômeros [18]. Este processamento permite uma redução no tamanho da borracha natural enquanto fase dispersa, com o PLA sendo a fase matriz (figura 05). Também apresentou maior grau de homogeneidade nessa dispersão, resultados importantes para a melhoria das propriedades da blenda PLA/NR [10]. Vale também destacar que este processo está disponível com calandras em escala industrial.

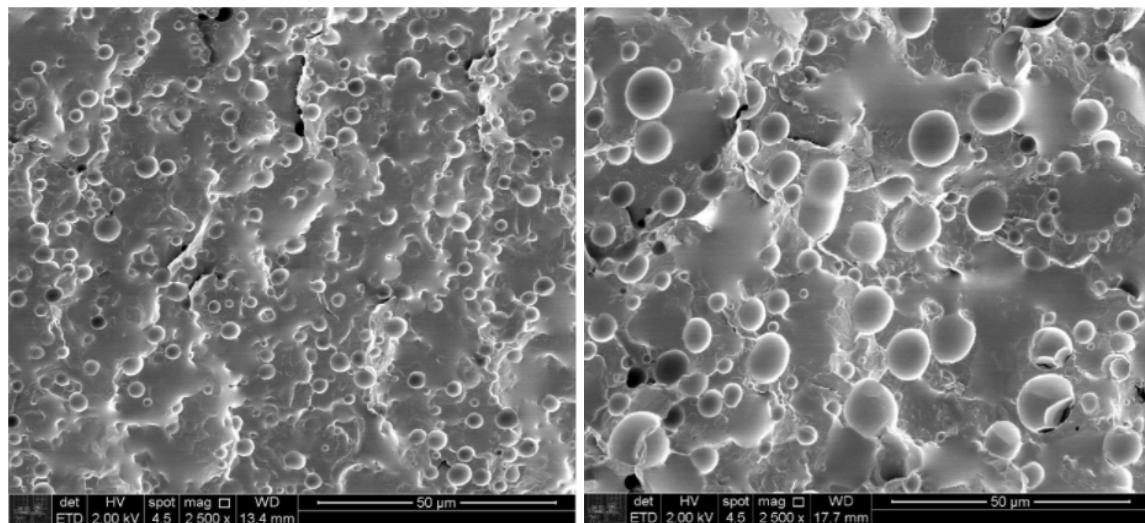


Figura 05 - Microscopia eletrônica de varredura da blenda PLA80/NR20. Na esquerda, a fase dispersa (NR) passou pelo processo de mastigação [10].

3.2.3 *Calandragem*

Este processamento é semelhante à mastigação, onde o material passa entre dois cilindros com controle de temperatura. Entretanto, o objetivo entre eles é diferente. A calandragem também pode ser utilizada em polímeros termoplásticos para a conformação de filmes e chapas do material. Logo, os perfis de temperatura e cisalhamento (gerados a partir da diferença de velocidade de rotação dos cilindros) são bem distintos, uma vez que o material precisa ser amolecido, mas não fundido [23]. Os exemplos mais comuns de materiais conformados por esse processo são o filme de PVC e a fita veda-rosca (um filme de PTFE).

3.2.4 *Extrusão [24]*

dadiferentes formas geométricas. Uma extrusora normalmente é dividida em três partes, de acordo com suas funções. São elas: a zona de alimentação, a zona de compressão e a zona de controle de vazão, podendo haver uma região posterior chamada de cabeçote (figura 06). Vale ressaltar que não existe um ponto em que a rosca deixa de exercer uma função para exercer outra, mas sim zonas onde alguns fenômenos são predominantes.

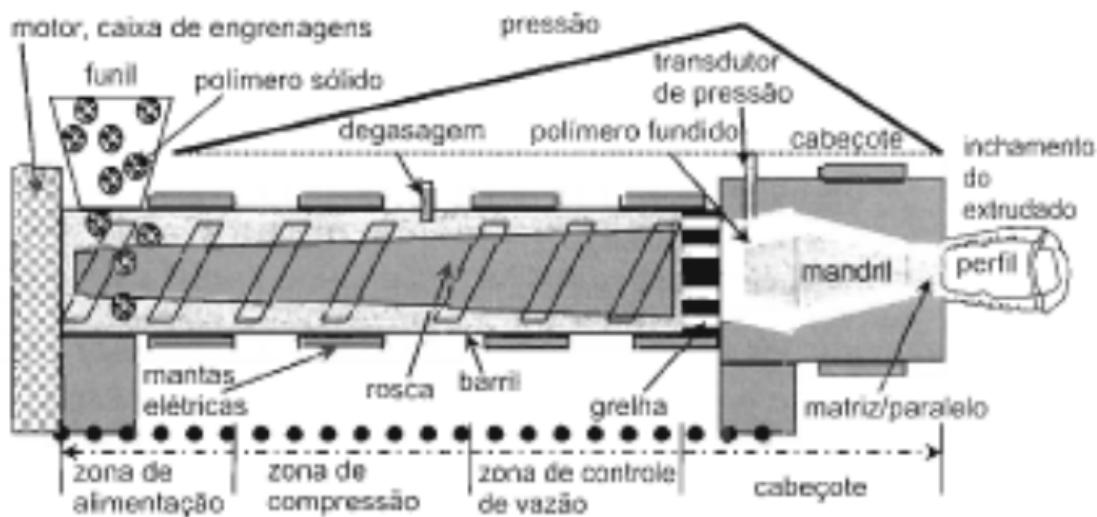


Figura 06 - Representação esquemática de uma extrusora e suas seções

A zona de alimentação é onde a matéria prima vai entrar no equipamento, normalmente por meio de um funil, devendo este ser adaptado ao estado da matéria prima (ela pode se encontrar em pó, grânulos, pellets, aparas ou uma combinação destas). O funil costuma ser orientado para cima a fim de se utilizar da gravidade para exercer uma pressão inicial. Nesta zona também se inicia o aquecimento do material através de mantas elétricas, que estão presentes em toda a extensão do canhão. Vale notar que uma parte do aquecimento é proveniente do atrito do polímero com as paredes do canhão e com a rosca, com as mantas responsáveis por mantê-la uniforme ao longo da extensão.

A zona de compressão é onde o polímero vai experenciar a maior parte de suas tensões cisalhantes. Isso ocorre pela geometria da rosca, onde o diâmetro interno aumenta gradualmente de sua dimensão na zona de alimentação até sua dimensão final na zona de controle de vazão.

O tamanho dessa zona pode afetar parâmetros importantes. Para zonas de compressão maiores, o polímero possui um maior tempo de residência na

extrusora, mas possui um menor grau de mistura já que o cisalhamento sobre o material é menor, ocorrendo maior convivência entre as fases sólido/líquido. Zonas de compressão muito pequenas resultam em uma grande taxa de cisalhamento sobre o material, o que pode levar ao superaquecimento localizado, principalmente em materiais com viscosidades mais elevadas. Também existem ocasiões específicas onde não é desejável a ocorrência de uma zona de compressão dedicada. A compressão então ocorre ao longo de toda a extensão do canal, pois o diâmetro interno aumenta gradativamente. Este tipo de rosca é desejável em materiais sensíveis à temperatura. Essa zona também pode possuir uma modificação chamada de elemento de mistura/cisalhamento intensivo. Este é um sistema com a geometria alterada em relação ao restante da rosca (como protuberâncias de diversos tamanhos e formatos) com a finalidade de produzir fluxos cisalhantes que promovem homogeneização e mistura.

Uma utilidade importante e comum nas zonas de compressão é o sistema de degasagem (ou até de saída de líquidos). Os gases/líquidos podem ter origem na degradação do polímero ou de outras matérias primas utilizadas (como plastificantes) ou até pela adsorção de água durante o armazenamento. Sua liberação ocorre por efeito de temperatura, de cisalhamento ou também devido ao arraste de gás devido à compressão da fase sólida. A degasagem é importante para garantir a homogeneidade do produto final, eliminando a presença de bolhas, microbolhas e substâncias que seriam prejudiciais para a microestrutura extrudada.

Ao alcançar a zona de controle de vazão, o polímero deve ser uma massa fundida homogênea (inclusive em relação à quaisquer aditivos adicionados) sem a presença de bolhas e microbolhas. Essa região tem como função garantir uma vazão constante, com o mínimo de flutuações possíveis. Para isso, normalmente possui um passo constante de profundidade de canal. Finalmente, o polímero alcança o cabeçote, zona onde ele irá tomar sua geometria final. Esta é constituída pela matriz e outros elementos, como a grelha (ferramenta para a quebra do fluxo) e/ou telas filtrantes. O fluxo aqui ocorre exclusivamente pela diferença de pressão e pode afetar o perfil de pressão ao longo de toda a extrusora.

Existem diversos parâmetros que podem ser otimizados no processo de extrusão em cada polímero. A geometria da rosca (o formato do parafuso, o ângulo das hélices e a presença de elemento de mistura), a velocidade de rotação (que afeta o tempo de residência do material), o controle de temperatura, entre outros. Entretanto, os parâmetros mais importantes são a razão L/D, entre o comprimento “ L ” e o diâmetro “ D ”, e a razão RC (razão de compressão da rosca), entre a profundidade de canal inicial “ h_i ” e a final “ h_f ”. O primeiro afeta diretamente a vazão total do processo, mas também garante que o polímero irá se comportar da mesma maneira nas diferentes zonas em extrusoras de tamanhos variados. O segundo afeta a taxa de cisalhamento ao longo do barril, alterando o comportamento viscoelástico do material bem como o aquecimento em decorrência do atrito.

Além de todos esses parâmetros, também é viável a utilização de extrusoras de rosca dupla (duas rosas), o que muda um pouco a dinâmica de mistura e processamento. Com tantas combinações possíveis, é importante a escolha cuidadosa dos parâmetros de uma extrusora a fim de se obter a qualidade desejada do material reduzindo custos com o equipamento e sua operação. Muitos estudos e dados existem sobre estas otimizações em cada material, sendo eles bem acessíveis.

3.2.5 Injeção [24]

A injetora é um equipamento composto de duas partes, um sistema que promove a fusão e a homogeneização do polímero e um molde onde esse material é injetado, recebendo sua forma final. A primeira seção é semelhante a uma extrusora, uma monorosca no interior de um canhão dividida em zonas com funções predominantes. Entretanto, existem alguns diferenciais que permitem uma eficiência maior durante o processo de injeção, até porque este não é contínuo como uma extrusão, mas segue um padrão conhecido como “ciclo de injeção”.

As zonas no barril de um injetora recebem os mesmos nomes e possuem as mesmas funções das zonas de uma extrusora. A zona de alimentação recebe o polímero ainda sólido, que vai iniciar seu aquecimento e seu transporte para zonas de maior cisalhamento. O aquecimento é feito por mantas elétricas, presentes em toda a extensão do canhão. Essa zona também costuma ser maior do que em uma extrusora, uma vez que a rosca se movimenta para trás durante

a etapa do ciclo onde ocorre o transporte do polímero. Esse movimento relativo faz com que a zona de alimentação seja encurtada.

A zona de compressão, analogamente à extrusora, é onde o material vai sofrer a maior parcela de seu amolecimento, principalmente devido ao aumento das taxas de cisalhamento aplicadas. O papel principal dessa zona continua sendo o de homogeneização e mistura do fundido, ocorrendo a eliminação de gases e/ou líquidos que possam estar presentes. O tamanho dessa zona influencia os mesmos fatores que influenciam numa extrusora: muito curto e o polímero pode sofrer superaquecimento localizado e degradação; muito longo e a taxa de cisalhamento e consequentemente a taxa de fusão e de mistura serão reduzidas. O tamanho ideal dessa zona pode ser determinado por equações e por softwares comerciais.

A zona de controle de vazão apresenta menor importância numa injetora uma vez que o material não sai do canhão de forma contínua. A principal função dessa zona é efetivar a homogeneização da massa polimérica e da temperatura. Diferentemente de uma extrusora, a rosca não possui o mesmo comprimento do barril, havendo um espaço chamado de volume de dosagem (V_D) que costuma variar entre 1D e 2D (podendo em circunstâncias específicas ser entre 3D e 4D). Uma unidade de D é o volume cilíndrico presente na frente da rosca onde o comprimento deste é igual ao diâmetro da rosca (figura 07). Esse volume de dosagem é o que determina os pesos máximo e mínimo que se pode injetar por ciclo. A determinação de um diâmetro ótimo pode ser feito com correlações

gráficas (que podem ser encontradas em handbooks e outros materiais) sabendo-se o peso da peça final (a peça mais os canais de injeção).

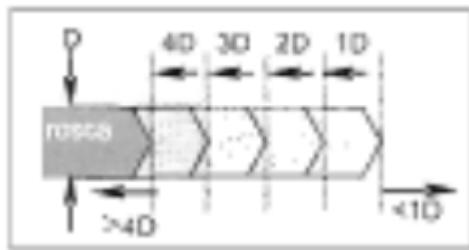


Figura 07 - Representação esquemática dos volumes de dosagem possíveis

A última parte acoplada à injetora é o molde, que permite a criação de designs complexos de peças ou até mesmo a alta taxa de produtividade e confiabilidade dos produtos. O molde é constituído de duas partes (normalmente) que se fecham formando uma cavidade, onde o polímero será injetado. Esta cavidade é ligada ao restante do equipamento por canais de injeção, o que gera um conjunto de rebarbas que devem ser removidos após a solidificação e ejeção da peça. É importante que as partes do molde exerçam uma força de fechamento, uma vez que a injeção ocorre sob pressão. Ela pode ser calculada por uma equação que depende da área projetada do molde, do número de cavidades, de uma constante relativa ao material utilizado e da pressão de injeção. O projeto de um molde é realizado tendo em vista as forças cisalhantes em seus canais, bem como uma distribuição homogênea do polímero. Caso estes sejam desconsiderados ou esquecidos, é possível e provável que o molde não seja completamente preenchido ou até que ocorra o empenamento da peça final. O projeto também deve facilitar a ejeção da peça após a solidificação da mesma.

O ciclo de injeção pode ser quebrado em duas partes: o ciclo da rosca e o ciclo do molde, que ocorrem simultaneamente. O ciclo da rosca se assemelha em operação a uma extrusora. O polímero é alimentado, fundido e homogeneizado enquanto é transportado para a frente do canhão pela rotação do parafuso. Entretanto, enquanto ocorre o transporte de massa a rosca de move para trás, liberando o volume de dosagem necessário. A massa polimérica que chega na frente da rosca não entra nos canais devido a uma válvula que se encontra fechada nesse ponto. Em seguida, após o fim do ciclo do molde, a válvula se abre e a rosca inicia um movimento de pistão, parando sua rotação e se deslocando para a frente, injetando o polímero nos canais do molde sob pressão. Após essa injeção inicial, a rosca continua exercendo pressão durante o chamado tempo de recalque, a fim de preencher toda a cavidade do molde e permitir a solidificação da peça.

O ciclo do molde se inicia com o molde fechado (com a força adequada) e vazio. O polímero é, então, injetado na cavidade, onde inicia o processo de resfriamento do fundido. Durante esse tempo, também atua a pressão de recalque pela rosca. O resfriamento da peça costuma ser a etapa que demanda mais tempo total no ciclo (figura 08). Quando esta etapa acaba, o molde se abre e a peça é ejetada, recebendo seus acabamentos em outro equipamento (como a remoção de rebarbas). O molde então se fecha novamente, iniciando um novo ciclo [ref].

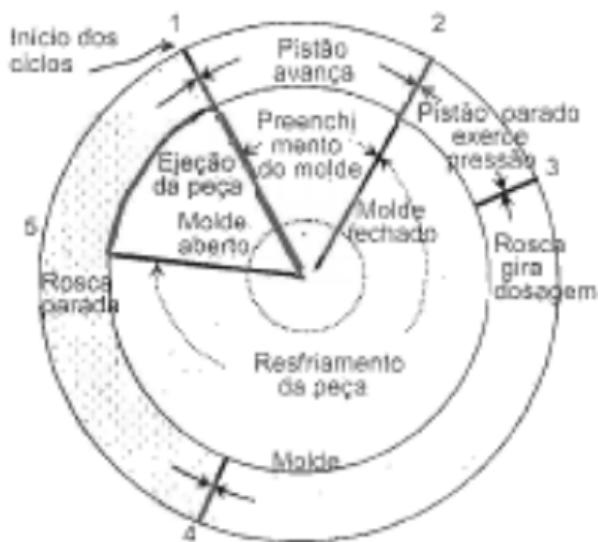


Figura 08 - Representação do ciclo de injeção. Parte interna do círculo: ciclo do molde; parte externa do círculo: ciclo da rosca

3.3 Caracterização

3.3.1 Ensaio de Tração (ASTM D638) [25]

Os ensaios de tração aqui tratados seguem a norma ASTM D638. Esse é um teste criado para verificar as propriedades mecânicas de tração de plásticos (reforçados ou não) usando um corpo de prova com formato de halter testados sob condições conhecidas (pré-tratamento, temperatura, umidade e velocidade do equipamento). Essa norma é apropriada para amostras de até 14mm de espessura e a partir de 1mm (para valores menores a norma ASTM D882 deve ser utilizada).

É importante notar que as propriedades aqui geradas não são absolutas, mas servem como um comparativo sólido com outros dados gerados dessa forma. Para tal, deve haver um controle rígido das condições de teste como temperatura, umidade e velocidade do teste. Diferentes rotas e parâmetros de

processamento também são capazes de gerar resultados distintos, uma vez que é possível a ocorrência de alterações na microestrutura do material (grau de cristalização, massa molecular, morfologia e orientação de fases/moléculas, entre outras).

O aparato necessário para o teste consiste em duas garras responsáveis pela fixação do corpo de prova: uma acoplada a um membro fixo e outra acoplada a um membro móvel (que irá exercer a força de tração). Também é necessário um mecanismo capaz de manter uma velocidade constante de deformação e indicadores de carga e de extensão (que vão produzir os dados). Existem cinco formatos de corpo de prova (figura 09): o tipo I deve ser o preferencial, com espessura de 7mm ou menos; o tipo II é usado quando o material não quebra na seção estreita no tipo I; o tipo III pode ser usado para todos os materiais com espessura entre 7mm e 14mm; o tipo IV é usado para comparação direta de polímeros não-rígidos com espessura de até 4mm; e o tipo V (de até 4mm de espessura) é utilizado quando há uma limitação de disponibilidade o material ou em testes de estabilidade térmica/ambiental de um número grande de amostras.

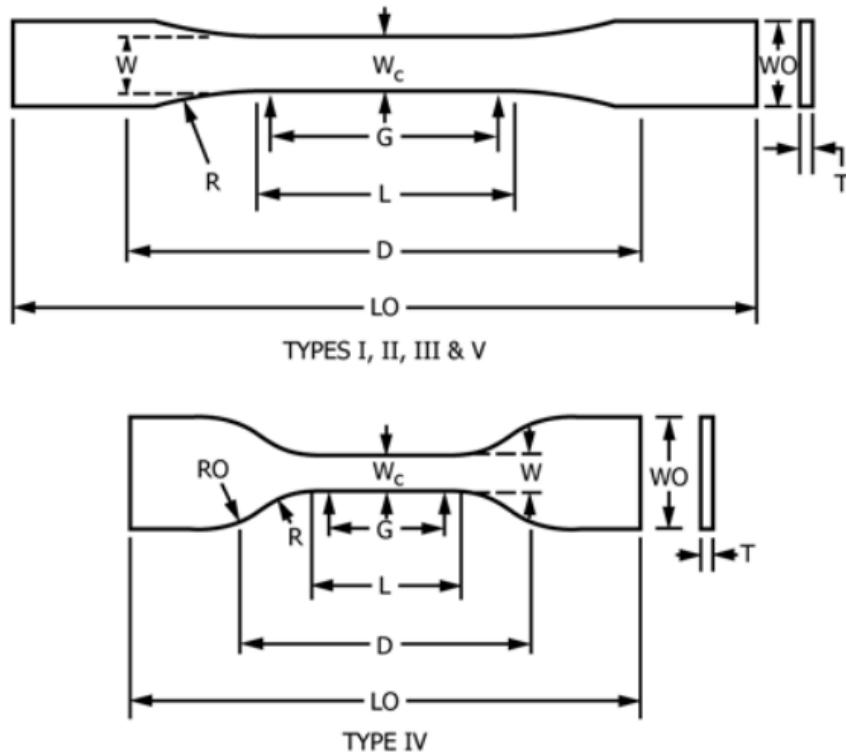


Figura 09 - Croqui do corpo de prova para a norma ASTM D638. Cada dimensão é especificada e pode ser consultada na norma

O resultado desse ensaio é um gráfico do tipo tensão (eixo y) versus deformação (eixo x) de onde podem ser calculados propriedades como a resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade. São estes dados que tornam esse ensaio tão importante para pesquisa e desenvolvimento e aplicações em engenharia.

3.3.2 *Ensaio de Resistência ao Impacto (ASTM D256) [26]*

Os ensaios de resistência ao impacto aqui tratados seguem a norma ASTM D256. Esse teste é apropriado para a determinação da resistência ao impacto de polímeros usando um pêndulo do tipo martelo. As amostras podem possuir um entalhe a fim de induzir uma fratura frágil para diminuir a perda de

energia por deformação plástica. É importante ressaltar que as propriedades e parâmetros de processamento, armazenamento e teste podem ter influência significativa sobre os resultados, devendo estes ser bem controlados.

O equipamento consiste em uma base com um torno capaz de prender o corpo de prova e um martelo com mecanismos capazes de prendê-lo e liberá-lo de forma consistente. A base também deve reduzir a dissipação de energia por vibrações, que pode ocorrer em materiais mais duros e com espessura maior. O ensaio é realizado quando o pêndulo fratura o corpo de prova, ocorrendo a dissipação de energia que pode ser medida e gerando o resultado.

O corpo de prova consiste em um espécime entalhado de dimensões conhecidas e padronizadas. Ele deve ser posicionado de forma que a colisão com o pêndulo seja perpendicular (figura 10). O resultado será dado em termos de energia absorvida por unidade de largura do corpo de prova.

Existem quatro métodos de teste: o método A utiliza o pêndulo com uma única oscilação para fraturar o corpo de prova quando o entalhe está na mesma direção do pêndulo; o método C é igual ao método A, exceto pela determinação da energia gasta para arremessar o corpo de prova (útil para materiais com resistência ao impacto Izod menores do que 27 J/m); o método D serve para avaliar a sensitividade do material ao entalhe ao reduzir seu raio; e o método E é igual ao método A, mas com o entalhe virado na direção oposta do pêndulo. Os resultados do método E dão uma indicação do comportamento do material sem entalhe, mas eles nem sempre concordam entre si.

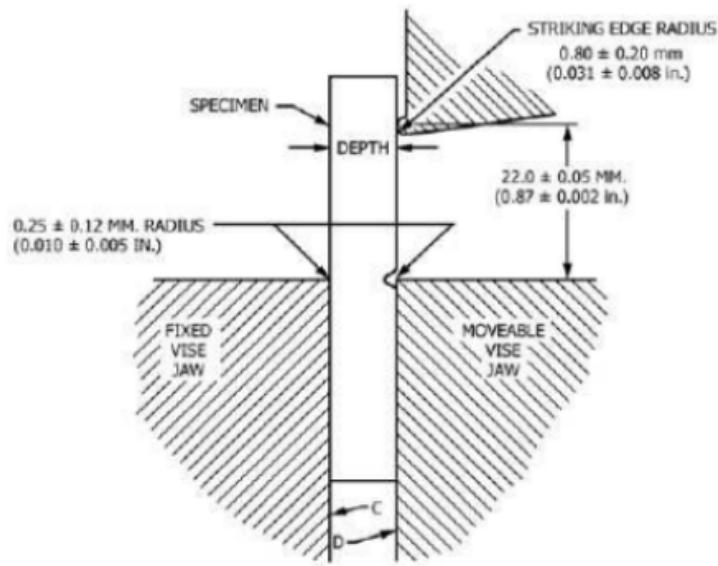


Figura 10 - Representação das condições ideais de teste (métodos A e C)

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) [27]

A microscopia eletrônica é um conjunto de técnicas que permite a resolução de imagens bem superior à microscopia óptica. Ela utiliza a interação entre um feixe de elétrons com a amostra, retirando a limitação da difração da luz que ocorre em grandes magnificações em seus equivalentes ópticos. Devido ao seu poder de resolução e outras informações que podem ser extrapoladas de seus detectores, microscópios eletrônicos são uma ótima ferramenta na análise de pequenas estruturas biológicas (como células, tecidos e outros) e de materiais (como metais, polímeros e outros) e são até utilizados em análises de falha e amostras de biópsia.

Quando um feixe de elétrons interage com um material, uma série de fenômenos pode acontecer. O espalhamento pode ser elástico (afetando a trajetória do elétron sem afetar sua energia cinética) ou inelástico (onde há mudança na energia cinética do elétron) (figura 11).

Espalhamentos elásticos são principalmente elétrons retroespalhados, onde os elétrons incidentes são refletidos para fora do chamado volume de interação da amostra. Essa mudança de direção ocorre pela deflexão dos elétrons incidentes pelo núcleo atômico, similar a uma assistência gravitacional em mecânica orbital. Analogamente, elementos mais pesados tendem a retroespalhar mais elétrons, dando uma diferença de contraste entre áreas com composições químicas diferentes. A energia de elétrons retroespalhados tende a ser de 50eV até a energia do feixe incidente.

Espalhamentos inelásticos incluem elétrons secundários, elétrons Auger, emissões de raios X e até catodoluminescência. Os elétrons secundários possuem baixa energia (inferior a 50eV) e englobam principalmente aqueles perdidos da camada de valência. A detecção destes elétrons permite a visualização da topografia da amostra com uma ótima profundidade de foco. Quando o elétron perdido é de uma camada mais interna, o decaimento do nível de energia de um elétron de uma camada externa para seu estado normal gera um fóton com energia na faixa do raio X. Este é conhecido como raio X característico, e funciona como uma assinatura do átomo, possibilitando uma análise quantitativa dos elementos químicos presentes. Outras interações como raios X contínuos (ou “bremsstrahlung”, radiação de frenagem), elétrons Auger e catodoluminescência não são do interesse deste presente trabalho.

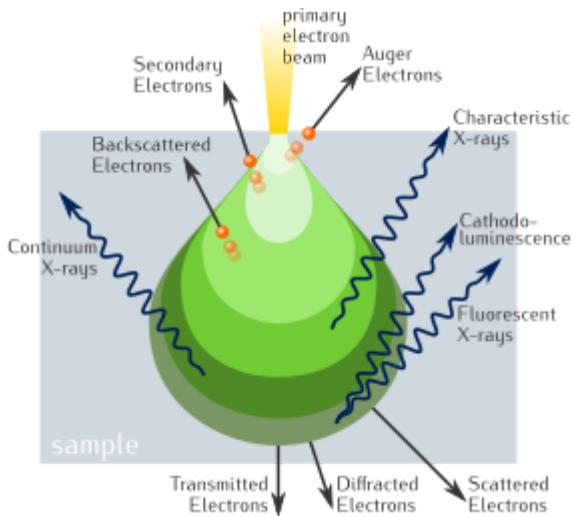


Figura 11 - Representação esquemática do volume de interação de um feixe de elétrons com uma amostra

3.3.4 Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR)

[28]

Essa técnica é utilizada para a obtenção de um espectro de absorção (ou emissão) de um material na faixa de comprimento de onda do infravermelho. A sigla FTIR vem do inglês (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) e deriva do fato que uma transformada de Fourier é necessária para a conversão dos dados brutos em um interferograma. O objetivo da espectroscopia é definir os níveis de absorção de um material pelos diferentes comprimentos de onda de luz. A forma mais direta seria a exposição a uma fonte de luz monocromática, repetindo-se para todos os comprimentos de luz desejados.

A espectroscopia por transformada de Fourier utiliza um feixe de luz com diferentes comprimentos de onda em sua composição. Esse feixe então passa por um interferômetro de Michelson, uma configuração de espelhos capaz de cancelar um comprimento de onda por vez (figura 12). A fonte de luz passa por

um divisor, onde metade do feixe segue seu caminho e a outra metade é refletida para um caminho diferente. Esses feixes refletem então em espelhos, unificando-se após passar pelo divisor novamente. Dependendo da distância viajada pelos diferentes feixes e do comprimento de onda da fonte luminosa, os feixes podem interferir construtivamente ou destrutivamente. Isso ocorre devido à diferença de caminhos entre ambos os feixes, podendo deixá-los fora de fase em relação ao outro. Quando essa diferença de fase é de 180° os feixes interferem destrutivamente, onde nenhuma luz vai em direção ao detector.

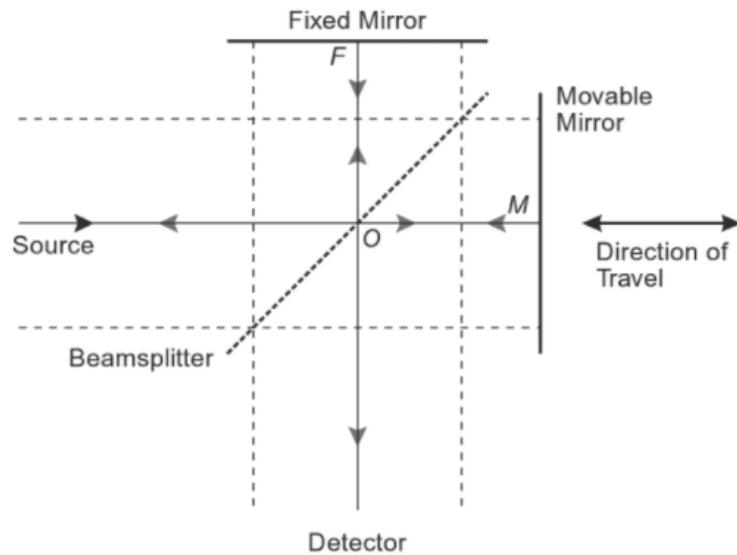


Figura 12 - Representação esquemática de um Interferômetro de Michelson.

Mantendo um espelho fixo e permitindo ao outro se deslocar na direção perpendicular ao feixe, é possível a todo momento se obter um feixe de luz que contenha diferentes comprimentos de onda em sua composição. Uma transformada de Fourier é então aplicada aos dados brutos. O resultado é um interferograma que possui o comprimento de ondas (ou seu inverso) no eixo x e o nível de absorção (ou transmitância) no eixo y.

A faixa de comprimentos de onda do infravermelho não possui energia o suficiente para gerar transições eletrônicas nos materiais. Entretanto, ela possui a energia necessária para excitar transições entre estados de energia rotacionais e vibracionais em moléculas. A forma clássica de visualização é com um sistema de pesos ligados por molas, onde os pesos (com sua massa) se referem aos átomos dentro de uma molécula e as molas (com sua rigidez) se referem às ligações interatômicas características. Esse sistema possui modos de oscilação naturais, com frequências próprias. Diferentes modos de oscilação podem interagir entre si (fenômeno conhecido como “coupling”). Isso faz com que cada molécula apresente seu espectro de absorção inerente, uma digital da mesma. A complexidade dos espectros gerados permite a geração de um banco de dados, que em termo permite a comparação de diferentes materiais conhecidos com o material de interesse.

4 Materiais e Métodos

4.1 Corpos de Prova

Foi utilizado poliácido láctico (PLA) fornecido pela NatureWorks (tipo Ingeo 3D850) [29] e borracha natural (NR) fornecida pela Basile Química (tipo granulado escuro brasileiro tipo 1, GEB-1) [30]. Os corpos de prova produzidos foram da blenda constituída de 80% de PLA e 20% de borracha natural e do PLA puro como controle. O material ficou 24 horas numa estufa a 40°C sob vácuo, para eliminação da umidade residual. A borracha natural passou por um ciclo de mastigação de 20 minutos, com temperaturas entre 45°C e 60°C. Os dois materiais foram pré-misturados em uma calandra, seguido de duas passagens em uma extrusora de rosca dupla a 190°C. Após a saída, o filete passou por uma esteira de ar comprimido para refrigeração (já que o uso de água pode gerar umidade no PLA) e seguiu para um granulador. A blenda em formato de grãos passou, então, em mais um ciclo de estufa. O corpo de prova foi conformado usando-se uma injetora.

4.2 Ensaio de Tração (ASTM D638)

Foram criados 8 corpos de prova do PLA puro e 5 corpos de prova da blenda 80/20 nas especificações da norma ASTM D638. O equipamento utilizado foi do modelo Emic DL10000. Ambos seguiram a mesma programação (Tesc versão 3.04) e foram testados no mesmo dia dentro de um intervalo de uma hora (mesmas condições ambientais). Foram medidas as relações entre

tensão/deformação e força e tensão de ruptura. As dimensões dos corpos de prova do PLA puro ficaram em média 13,48 x 3,114 mm e da blenda 80/20 ficaram em média 13,48 x 3,080 mm (ambos com coeficientes de variação de Pearson inferiores a 1%).

4.3 Ensaio de Resistência ao Impacto (ASTM D256)

Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados na máquina Shanta Engineering, seguindo a norma ASTM D256, método A, com pêndulo de 2,0 J, à temperatura de 23 °C. Os corpos de prova do PLA puro (7 espécimes) apresentaram dimensões médias de 13,05 x 3,24 mm e da blenda 80/20 (10 espécimes) ficaram em média 12,82 x 3,31 mm, ambos com coeficiente de variação inferiores a 1%. Os teste feitos foram com corpos de prova sem entalhe para os testes.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram realizadas microscopias eletrônicas da morfologia na superfície de fratura de corpos de prova criogenicamente fraturados tanto do PLA puro como da blenda no sentido transversal do sentido do fluxo de injeção. O equipamento utilizado foi o AMETEK do modelo EDAX TSL, a 2kV. A superfície analisada foi recoberta por uma fina camada de ouro por deposição de vapor.

4.5 Análise de Tamanho de Partículas

A partir das imagens produzidas na microscopia eletrônica, foram realizadas análises de tamanho de partícula utilizando o software ImageJ. As

partículas foram cuidadosamente delineadas e destacadas utilizando ferramentas do software e suas respectivas áreas foram determinadas. Considerando as partículas como esferas perfeitas, determinamos que a área descoberta é resultado da projeção dessa esfera em um plano, ou seja, a área de um círculo. Com essas aproximações, utilizou-se a equação abaixo para determinação do tamanho de partícula (em diâmetro):

$$d = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}}$$

Equação 02 - Tamanho de uma partícula esférica a partir da área projetada

Onde d é o diâmetro (em μm) e A é a área (em μm^2). Foram, então, calculadas a média e o desvio padrão desses resultados.

4.6 Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier

Foram realizadas espectroscopias infravermelhas por transformada de Fourier em 4 amostras dos materiais NR puro e da blenda 80/20 e em 6 amostras do PLA puro. A região de análise foi do número de onda 4000cm^{-1} até 400cm^{-1} , com sensitividade igual a 50. Cada análise gerou 7468 pontos, que podem ser mapeados entre si. O *threshold* (valor base para a absorbância) variou em torno de -0,020 para a maioria das leituras. Tanto o PLA puro quanto a blenda foram testados após todo o processamento descrito, inclusive as duas passagens pela extrusora de rosca dupla. A borracha natural foi testada após a mastigação, uma vez que ela não poderia passar por todo o processo em sua forma pura.

O objetivo dessa análise é a verificação de uma possível reação química entre os componentes das duas fases da blenda. Essa reação poderia tanto gerar um aumento na compatibilidade entre elas (por ligação química na interface) como prejudicar suas propriedades (por decomposição). Para esse estudo, foram feitas quatro análises de cada material: PLA puro, borracha natural pura e da blenda 80/20. Foram escolhidos resultados representativos dos materiais pós processamento e então gerados curvas reais da blenda e curvas teóricas. Para essa última, os pontos foram obtidos pela somatória das curvas do PLA puro e da borracha natural pura, respeitando-se a proporção mássica entre elas (PLA80/NR20). Quaisquer picos ou desvios significativos podem representar compostos químicos gerados pela interação entre os componentes.

5 Resultados e Discussões

Os resultados do ensaio de tração podem ser visualizados na tabela abaixo, onde estão descritos os valores médios seguidos do desvio padrão e do coeficiente de variação de Pearson.

Tabela 01 - Resultados dos ensaios de tração (ASTM D638).

Material	Tensão de Ruptura [MPa]	Along. Ruptura [%]	Módulo de Elasticidade [GPa]
PLA Puro	$42,96 \pm 5,98$ [13,7%]	$2,99 \pm 0,22$ [7,5%]	$1,79 \pm 0,16$ [8,9%]
Blenda	$13,02 \pm 1,53$ [11,7%]	$1,51 \pm 0,30$ [19,7%]	$1,16 \pm 0,01$ [1,2%]

O coeficiente de variação de Pearson das medidas de tensão e alongamento iniciais se apresentaram bem altos (de 30% a 40%) nas amostras de PLA puro. Isso ocorreu devido à falha precoce do corpo de prova número 6, elevando o desvio padrão de amostragem e reduzindo a média. Essa disparidade pode ter sido resultado de um problema durante a testagem ou durante a fabricação do corpo de prova. Por consequência, o resultado foi descartado e os valores já atualizados se encontram na tabela acima.

Os valores de propriedades do PLA puro ficaram um pouco abaixo da ficha de dados técnicos do fabricante do polímero, o que é esperado pela degradação que ocorre após os processamentos realizados no grupo de controle. De qualquer forma, fica evidente o prejuízo em propriedades de resistência à tração, com 69,7% de perda na tensão de ruptura, 49,5% no alongamento e 35,1% no módulo de elasticidade da blenda em relação ao polímero puro. Esses valores podem ser explicados pela baixa compatibilidade e interação entre as fases, fato que será aprofundado a seguir. Estão descritos os

valores médios, desvio padrão e o coeficiente de variação de Pearson (entre colchetes), respectivamente.

Tabela 02 - Resultados dos ensaios de resistência ao impacto (ASTM D256, método A).

Material	Resistência ao Impacto [J/m]
PLA Puro	17,08 ± 0,70 [4,1%]
Blenda	60,55 ± 16,35 [27,0%]

Foi observado um ganho de 255% na resistência ao impacto da blenda, confirmando que uma fase borrachosa possui efetividade no aumento dessa propriedade. O coeficiente de variação de Pearson também apresentou um aumento expressivo, fato que prejudica a confiabilidade do material.

As imagens da microscopia eletrônica podem ser encontradas abaixo (figura 13). Pode ser observado que a variação de tamanho de partículas foi relativamente alta, fato que será explorado na análise objetiva abaixo.

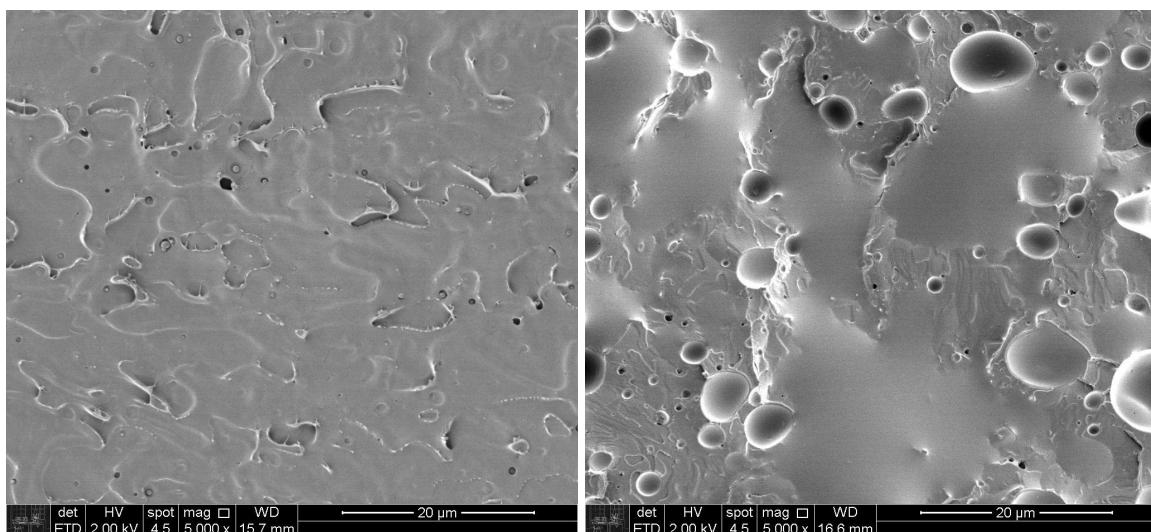


Figura 13 - Microscopia eletrônica de varredura de superfícies de fratura dos materiais. Na esquerda, PLA puro. Na direita, a blenda PLA80/NR20

Na análise de tamanho de partículas, foi levado em conta as pequenas impurezas presentes na amostra de PLA puro, como um grupo de controle. Estes podem ser aditivos ou contaminantes (mais provavelmente carbonatos para redução de custos sem perdas significativas de propriedades) e seu tamanho médio de partícula é de $0,472\mu\text{m}$, criando um limite inferior para as análises de tamanho da blenda.

O resultado do tamanho de partículas obtido utilizando essa metodologia foi de $1,704\mu\text{m}$, com desvio padrão de $1,533\mu\text{m}$. Análise de um número maior de imagens poderia gerar mais precisão nesse resultado. Este resultado está alinhado com os valores encontrados na literatura ($2,00\mu\text{m} \pm 0,70$ [13] e $2,548\mu\text{m} \pm 0,987$ [10]¹). Tamanhos menores representam uma boa dispersão da fase borrachosa, que em tese gera melhores resultados.

Os espectros de absorção obtidos por FTIR dos materiais puros obtidos podem ser encontrados no gráfico abaixo (figura 14). É interessante observar que os espectrogramas da borracha natural apresentaram maior variação entre si, com correspondências menores em relação ao material de referência. Isso se deve ao fato do reator deste material ser a seringueira, gerando inconsistências entre diferentes lotes.

¹ Esse valor não foi dado pelo autor. Ele foi encontrado utilizando a imagem de MEV disponível no artigo com o mesmo tratamento feito neste trabalho.

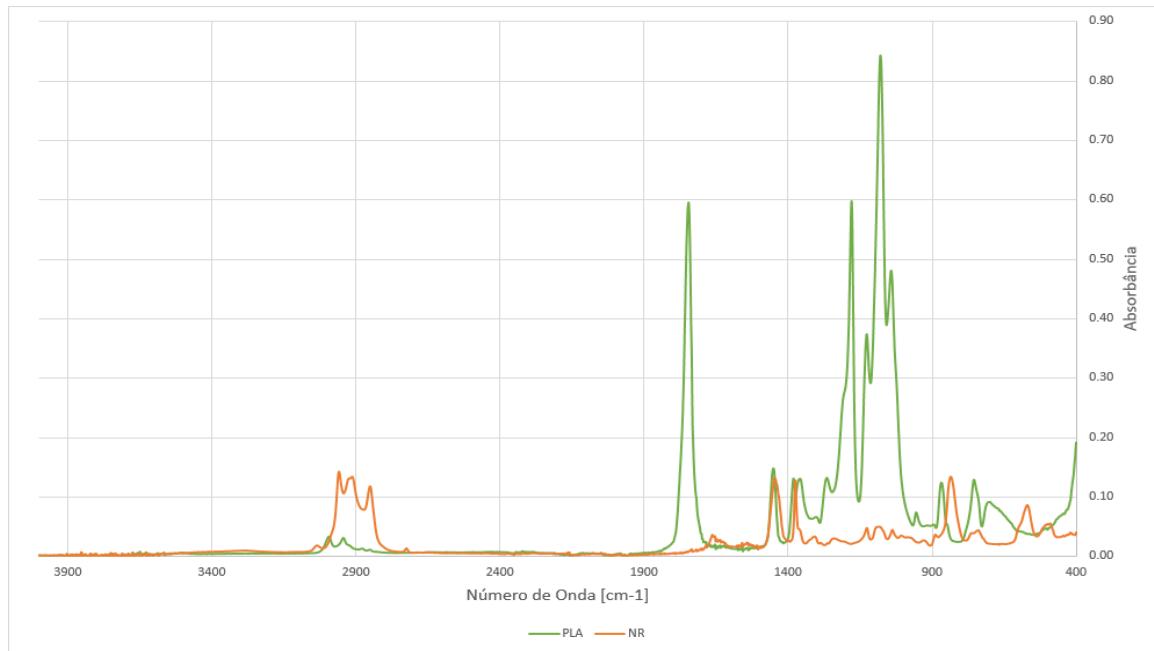


Figura 14 - Espectrograma do PLA puro e da borracha natural pura

Os espectrogramas da blenda podem ser encontrados abaixo, tanto o real quanto o teórico simulado (figura 15). É possível notar que os picos de absorção na região entre 900cm^{-1} e 1400cm^{-1} são ligeiramente maiores do que o teórico.

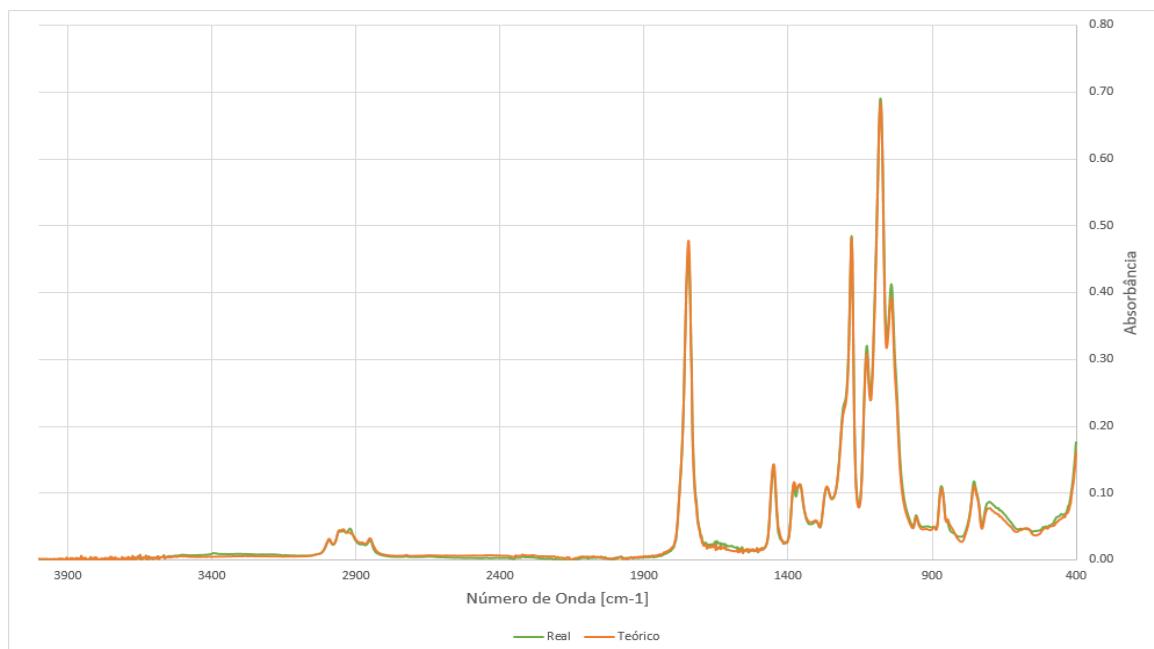


Figura 15 - Espectrograma real e teórico da blenda PLA80/NR20

A interpolação dos valores teóricos com os valores reais são bem coerentes, sem nenhum pico de absorção adicional. Isso significa que não houve nenhuma reação química em quantidade significativa para ser detectada pela técnica de FTIR. Logo, não houveram mudanças na interface entre as fases que poderiam gerar maior compatibilização ou degradação dos materiais. O cálculo da diferença das duas curvas não é muito representativa, uma vez que há uma pequena variação no número de onda dos picos de uma medição para outra. Entretanto, foi calculada a diferença ponto-a-ponto e calculada uma média móvel utilizando os 50 dados no entorno de cada ponto (figura 16). O maior desvio encontrado foi de 0,022 de absorbância no número de onda 1030cm^{-1} , que se trata de uma simples variância de teste para teste.

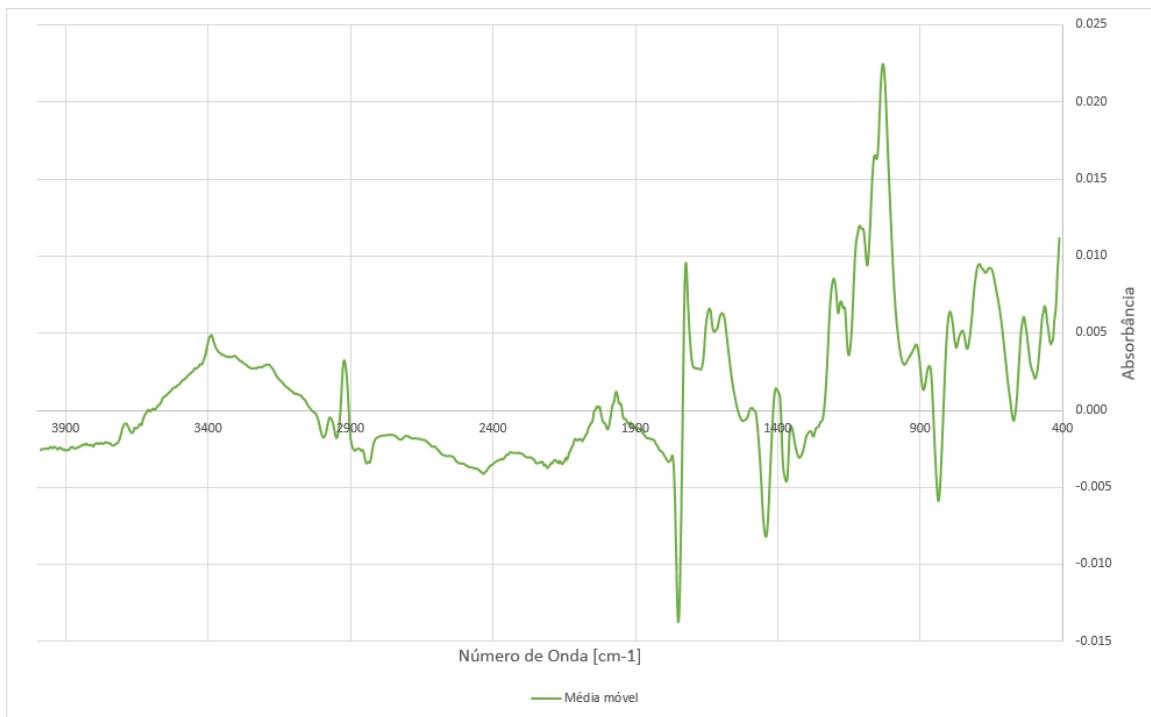


Figura 16 - Diferença entre os espectrogramas real e teórico da blenda PLA/NR utilizando uma média móvel de 50 pontos para normalização do número de onda

No geral, foram obtidos grandes ganhos em resistência ao impacto, mas com grandes custos em outras propriedades mecânicas de tração. Isso se deve ao fato do principal mecanismo de deformação, o multi microfibrilamento (*crazing*) ser favorecido em fraturas frágeis. A melhoria da compatibilidade entre as fases poderia gerar resultados de resistência ao impacto similares com perdas menores em outras propriedades mecânicas. Isso poderia ser feito pela adição de um terceiro componente, como um copolímero miscível com as duas fases. Este iria atuar na interface, reduzindo a tensão da mesma.

6 Conclusões

A borracha natural pode atuar como modificador de impacto do PLA em rotas de processamento industrialmente viáveis. Foram encontrados grandes ganhos em propriedades de impacto, mas também grandes perdas em outras propriedades mecânicas. Estas poderiam ser reduzidas pela melhoria na compatibilidade entre as fases, uma vez que uma é apolar e a outra é higroscópica. Também não houve nenhuma reação química entre os componentes que poderiam melhorar essa compatibilidade ou gerar efeitos prejudiciais.

Economicamente, todos os processos aqui utilizados estão disponíveis em escala industrial. A mistura do PLA com um material mais barato reduz seu custo e ao mesmo tempo proporciona mais possíveis cenários de aplicação. Ambos os materiais são polímeros verdes (oriundos de fontes renováveis), com o PLA sendo também biodegradável, fato que pode fornecer um caminho sustentável para a redução de custos deste nicho de materiais poliméricos.

Futuros estudos podem focar na melhoria da compatibilidade entre as fases da blenda, na análise de biodegradabilidade da mesma e na performance em outras aplicações mais mainstream do PLA, como impressão 3D. No caso da análise de biodegradabilidade, é importante observar se há a degradação da matriz de PLA sem efeito nas partículas borrachosas dispersas, que poderia levar à produção de microplásticos no ambiente.

7 Referências

- [1] NOFAR, Mohammadreza et al. Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. *International journal of biological macromolecules*, v. 125, p. 307-360, 2019.
- [2] GROSS, Richard A.; KALRA, Bhanu. Biodegradable polymers for the environment. *Science*, v. 297, n. 5582, p. 803-807, 2002.
- [3] CARPENTER, Edward J.; SMITH, Kenneth L. Plastics on the Sargasso Sea surface. *Science*, v. 175, n. 4027, p. 1240-1241, 1972.
- [4] SOBRAL, Paula; FRIAS, João; MARTINS, Joana. Microplásticos nos oceanos-um problema sem fim à vista. *Revista Ecológica, Lisboa*, v. 3, p. 12-21, 2011.
- [5] KAWECKI, Delphine; NOWACK, Bernd. Polymer-specific modeling of the environmental emissions of seven commodity plastics as macro-and microplastics. *Environmental science & technology*, v. 53, n. 16, p. 9664-9676, 2019.
- [6] PLATT, David K. Biodegradable polymers: market report. *iSmithers Rapra Publishing*, 2006.
- [7] NAMPOOTHIRI, K. Madhavan; NAIR, Nimisha Rajendran; JOHN, Rojan Pappy. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource technology*, v. 101, n. 22, p. 8493-8501, 2010.
- [8] AURAS, R.; LIM, L.; SELKE S. E. M.; TSUJI, H. Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications. 2010.
- [9] BOKOBZA, Liliane. Natural rubber nanocomposites: A review. *Nanomaterials*, v. 9, n. 1, p. 12, 2019.

[10] SILVEIRA, Éder Baroni da. Borracha Natural como Modificador de Impacto do Poli(Ácido Láctico): Influência da Mastigação da Borracha na Morfologia e Propriedades Mecânicas da Mistura. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 15, 2019, Bento Gonçalves. Anais...

[11] Miles, I. S. & Rostami, S., 1992. Multicomponent Polymer Systems (Polymer Science and Technology Series). Harlow: Longman Publishing Group.

[12] WU, Souheng. A generalized criterion for rubber toughening: the critical matrix ligament thickness. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 35, n. 2, p. 549-561, 1988.

[13] BITINIS, Natacha et al. Structure and properties of polylactide/natural rubber blends. *Materials Chemistry and Physics*, v. 129, n. 3, p. 823-831, 2011.

[14] SIGNORI, Francesca; COLTELLI, Maria-Beatrice; BRONCO, Simona. Thermal degradation of poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) and their blends upon melt processing. *Polymer degradation and stability*, v. 94, n. 1, p. 74-82, 2009.

[15] BUCKNALL, Clive B. Fracture and failure of multiphase polymers and polymer composites. In: *Failure in Polymers*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1978. p. 121-148.

[16] COLLYER, Anthony A. (Ed.). *Rubber toughened engineering plastics*. Springer Science & Business Media, 2012.

[17] VALERA, T. S. Reaproveitamento de vidros laminados provenientes de rejeitos industriais e pós-consumo. 2005. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil.

[18] SILVEIRA, Éder Baroni da. Estudo da tenacificação do PLA pela adição de elastômero termoplástico EMA-GMA. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

[19] HARRIS, Angela M.; LEE, Ellen C. Heat and humidity performance of injection molded PLA for durable applications. *Journal of applied polymer science*, v. 115, n. 3, p. 1380-1389, 2010.

[20] FORNOS de Laboratório. Rhomos, 2016. Disponível em: <<https://rhomos.com.br/categorias-produtos/estufas/>>. Acesso em: 05 de dez. de 2020.

[21] GENT, Alan N. Rubber. Encyclopædia Britannica, 04/06/2020. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/rubber-chemical-compound>>. Acesso em: 05/01/2021

[22] LOADMAN, John et al. Tears of the tree: the story of rubber-a modern marvel. Oxford University Press on Demand, 2005

[23] ELDEN, Reginald Alfred; SWAN, A. D. Calendering of plastics. Iliffe for the Plastics Institute, 1971.

[24] MANRICH, Silvio. Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes. Artliber Ed., 2005.

[25] ASTM INTERNATIONAL. ASTM D638-14, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM International, 2015.

[26] ASTM, ASTM. D256-10e1, Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2018.

[27] KAHN, Henrique. Microscopia eletrônica de varredura e microanálise química. São Paulo: PMI/EPUSP, 2004.

[28] GRIFFITHS, Peter R.; DE HASETH, James A. Fourier transform infrared spectrometry. John Wiley & Sons, 2007.

[29] NATUREWORKS. Ingeo Biopolymer 3D850 Technical Data Sheet. [s.d.]. Disponível em: <https://www.natureworksllc.com/~/media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3D850_monofilament_pdf.pdf?la=en>. Acesso em: 26 out. 2021.

[30] BASILE QUÍMICA LTDA. Basile Química, c2021. Produtos. Disponível em: <<http://www.basilequimica.com.br/produtos/geb1-granulado-escuro-brasileiro/>>. Acesso em: 26 de out. de 2021.