

TAÍS MARTINS DOS SANTOS

**Estudo das propriedades do PLA modificado pela adição de elastômero EMA-
GMA e carga rígida**

São Paulo

2016

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

TAÍS MARTINS DOS SANTOS

**Estudo das propriedades do PLA modificado pela adição de elastômero
EMA-GMA e carga rígida**

Trabalho de Formatura apresentado
à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para obtenção do
diploma de Engenheiro de Materiais.

Orientador:

Prof. Dra. Ticiane Sanches Valera

São Paulo

2016

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial minha mãe Katia e minha irmã Bruna pelo amor e apoio incondicional.

À professora Ticiane pela orientação neste projeto, suporte e inspiração durante a minha graduação.

Ao Eder pela paciência e grande ajuda durante este trabalho.

A todos os professores da Escola Politécnica em especial aos do PMT, pelos ensinamentos e por terem me auxiliado a me tornar a pessoa e profissional que sou hoje.

Ao pessoal do laboratório: Kleber, Natalia e Leticia.

Aos amigos que tornaram a jornada possível e inesquecível.

RESUMO

O presente trabalho estudou as propriedades de um híbrido a fim de avaliar as modificações em propriedades decorrentes da adição de argilas OMMT (Cloisite 20A e Cloisite 30B) em PLA já tenacificado pelo elastômero etileno/éster acrílico/glicidil metacrilato (EMA-GMA), a fim de comparar com resultados obtidos na literatura sobre a blenda PLA/EMA-GMA 80/20 (%massa). Foram estudadas quatro composições cuja matriz (PLA+argila) foi obtida pela extrusão em dupla-rosca seguida pela homogeneização da carga borrachosa pelo mesmo método. A avaliação da morfologia foi realizada por meio de micrografias obtidas por MEV e AFM. As propriedades mecânicas foram avaliadas através de ensaios de resistência à tração, ao impacto Izod com entalhe e dureza Shore D. A dispersão das argilas foi analisada pela difratometria de raios X. Os resultados morfológicos indicaram que a força de ligação obtida entre o EMA-GMA e PLA na blenda sem a presença de argila indica que essas matérias não estão unidos por ligações de primeiro grau e que a distribuição da fase dispersa está homogênea e predominantemente em formas de gotas para todas as composições. Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram queda nas propriedades mecânicas dos híbridos, em relação ao PLA tenacificado somente com elastômero.

ABSTRACT

The present work studied the properties of a hybrid in order to evaluate the changes in properties due to the addition of OMMT clays (Cloisite 20A and Cloisite 30B) in PLA already tenacified by the ethylene / acrylic ester / glycidyl methacrylate (EMA-GMA) elastomer, in order to compare with results obtained in the literature on PLA / EMA-GMA 80/20 blend (% mass). Four compositions were studied whose matrix (PLA + clay) was obtained by double-screw extrusion followed by the homogenization of the elastomer by the same method. The evaluation of the morphology was performed by micrographs obtained by MEV and AFM. The mechanical properties were evaluated by tensile strength, Izod impact resistance and Shore D hardness. The dispersion of the clays was analyzed by X-ray diffraction. Morphological results indicated that the bond strength obtained between the GMA-EMA and PLA in the blend without the presence of clay indicates that these materials are not bound by first degree bonds and that the dispersed phase distribution is homogeneous and predominantly in droplet forms, for all compositions. The results of the mechanical tests showed a decrease in the mechanical properties of the hybrids, in relation to the blend of PLA with the elastomer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do mero do poli(ácido láctico)[14].....	6
Figura 2 - Representação das estruturas dos diferentes isômeros do ácido láctico (L-ácido láctico e D-ácido láctico)[3]	7
Figura 3 - Representação das estruturas dos diferentes isômeros do ácido láctico (L-ácido láctico e D-ácido láctico)[9]	8
Figura 4 - Exemplificação das estruturas que o compósito de argila e polímero pode adquirir[20]	13
Figura 5 - Exemplificação da atuação das partículas na tenacificação. a) elastômero e/ou argila agindo como barreira física à propagação da trinca e b) cavitação nos elastômeros como modo de absorção de energia.	15
Figura 6 - Exemplificação do aumento na propriedade de barreira pela adição de argila a polímeros, devido a modificação no caminho da difusão[26].....	17
Figura 7 - Estrutura do EMA-GMA[2]	18
Figura 8 - Representação da estrutura da motmorilonita[20]	20
Figura 9 - Representação da posição e direção do corte estudado por MEV	26
Figura 10 - Micrografias das composições 1 e 2 obtidas a partir de corpos de prova de tração, superfície preparada em ultramicrotomo, corte na direção transversal.....	28
Figura 11 - Micrografias das composições 3 e 4, obtidas a partir de corpos de prova de tração, fratura criogênica, corte na direção transversal.....	29
Figura 12 - Micrografia eletrônica de varredura da blenda PLA/EMA-GMA, com concentração mássica 80/20.[10].....	30

Figura 13 - Exemplo de aglomerados de argila Cloisite 30B encontrados nas composições 3 e 4. Aumento x5000.	31
Figura 14 - Microscopia de força atômica da blenda composta por PLA/EMA-GMA na proporção 80/20.	32
Figura 15 – Curvas obtidas por DRX para as argilas Cloisite 20A e 30B.	33
Figura 16 – Curvas obtidas por DRX da matriz PLA+Cloisite 20A e da composição 1 (PLA+Cloisite 20A+EMA-GMA).	34
Figura 17 – Curvas obtidas por DRX da matriz PLA+Cloisite 30B e da composição 3 (PLA+Cloisite 30B+EMA-GMA).	35
Figura 18 - Valores de Dureza Shore D para as composições estudadas	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de polímeros ^[12]	2
Tabela 2 - Propriedades do EMA-GMA ^[13]	18
Tabela 3 -Estruturas comuns de montmorilonita modificadas, composto modificador e nome comercial ^[8]	21
Tabela 4 - Propriedades do PLA fornecido pela NatureWorks LLC (grade Ingeo™ Biopolymer 3251D) ^[30]	22
Tabela 5 - Propriedades do EMA-GMA fornecido pela Arkema (grade LOTADER®) ^[31]	23
Tabela 6 - Composições das misturas estudadas	23
Tabela 7 - Configurações utilizadas na injeção dos corpos de prova para os ensaios de tração, flexão e resistência ao impacto	25
Tabela 8 - Resultados dos ensaios de resistência à tração e ao impacto Izod para as composições estudadas.	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Copolímero de Acrilonitrila – Butadieno – Estireno
AFM	<i>Atomic force microscopy</i> Microscopia de força atômica
DRX	Difratometria de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFM	Microscopia de força modular
MMT	Montmorilonita
IPN	Reticulado interpenetrante
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PLA	Poli (ácido láctico)
PS	Poliestireno
OMMT	Montmorilonita organomodificada
STM	<i>Scanning tunneling microscopy</i> Microscopia de tunelamento com varredura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Poli (ácido láctico): PLA.....	6
3.2 Misturas poliméricas	9
3.2.1 Miscibilidade.....	11
3.3 Compósitos de matriz polimérica.....	12
3.4 Tenacificação de polímeros.....	14
3.5 Critérios adotados na seleção do elastômero e argila como modificadores.....	16
3.5.1 Etileno/ acrilato de metila/ metacrilato de glicidila (EMA-GMA).....	17
3.5.2 Montmorilonita (MMT)	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1 Morfologia	27
5.2 DRX	33
5.3 Ensaios mecânicos	36
6. CONCLUSÕES.....	39
7. BIBLIOGRAFIA.....	40

1. INTRODUÇÃO

Para atender às necessidades de mercado com relação às propriedades de engenharia, considera-se que as melhores opções para modificar as propriedades dos polímeros existentes são a formação de blendas poliméricas, compósitos ou ainda a utilização dessas duas técnicas em conjunto, visando sinergia de propriedades no material final, como processabilidade, resistência térmica, permeabilidade, propriedades mecânicas e reológicas. [1; 2]

No âmbito ambiental, o alto consumo de polímeros gera grande quantidade de resíduos sólidos, por descarte dos produtos pelo consumidor final, e a maioria dos materiais poliméricos é obtida a partir de matérias-primas derivadas do petróleo (recurso finito), causando grandes impactos ambientais decorrentes da extração e refino. [3]

Os biopolímeros são definidos como polímeros produzidos por organismos vivos, oriundos de plantas, ou cuja polimerização é realizada com ajuda de microrganismos. [4] Já polímeros verdes podem ser definidos como polímeros que inicialmente foram produzidos a partir de fontes fósseis, porém devido a avanços tecnológicos, atualmente podem ser sintetizados a partir de fontes renováveis como, por exemplo, o polietileno verde, obtido a partir de monômero oriundo da cana de açúcar. [3]

Há ainda polímeros biodegradáveis que podem ser definidos como polímeros que se decompõem rapidamente pela ação de microrganismos, tais como bactérias e fungos, ao passo que os polímeros ditos não biodegradáveis levam centenas de anos para serem bioassimilados [5]. Assim, o uso de biopolímeros e/ou polímeros biodegradáveis pode reduzir o volume de detritos plásticos que se acumulam nos aterros e a dependência em produtos derivados do petróleo, minimizando o impacto ambiental causado pelo grande consumo de materiais plásticos.

Dentre os biopolímeros, o mais utilizado comercialmente é o Poli (ácido láctico) (PLA), o qual possui propriedades semelhantes a vários polímeros de fontes fósseis comuns, além de ser produzido em larga escala. Esse polímero é produzido a partir de

recursos renováveis, consome até 55% menos energia durante sua produção, quando comparado a um polímero derivado de petróleo, é biodegradável, compostável e ao degradar gera compostos não-tóxicos. [3] As propriedades que tornam esse poliéster termoplástico atrativo são a resistência à tração e flexão e módulo de elasticidade, que são equivalentes ou superiores a polímeros comerciais, capacidade de barreira a gases e o fato de ser facilmente processado em equipamentos já utilizados para polímeros comerciais como PE (polietileno), PS (polistireno) e PET (poli(tereftalato de etileno)), como apresentado na Tabela 1. Essas características possibilitam seu uso em aplicações como produtos biomédicos (como linha de sutura), embalagens de alimentos de curta vida de prateleira e de insumos utilizados na agricultura. [1; 6; 7; 8]

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de polímeros^[12]

Polímero (fabricante/grade)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência à flexão (MPa)	Resistência à tração no escoamento (MPa)	Resistência ao impacto Izod (J/m)
PLA (NatureWorks/Ingeo 3251D)	3,0	108,0	62,0	16,0
Acrilonitrila butadieno estireno (ABS) ⁽¹⁰⁾	ND	30 a 54	ND	Médio impacto: 100 a 210 Alto impacto: 280 a 330 Extra alto impacto: 360 a 480
Polietileno de alta densidade (PEAD) (Braskem / IB58)	ND	ND	28,0	30,0
Polietileno de baixa densidade (PEBD) (Braskem / PB608)	ND	ND	8,0	ND
Polipropileno (PP) (Braskem / EP448S)	ND	ND	29,0	55,0
Poliestireno (OS) (Unigel / U288)	2,8	ND	ND	19,0
Poliestireno de alto impacto (PSHI) (Unigel / U8854)	2,0	ND	20,0	90,0

Porém, o PLA apresenta tenacidade e estabilidade térmica inferiores a polímeros comerciais e preço não competitivo quando comparado a esses polímeros, limitando sua área de atuação. [3; 9] Essas limitações podem ser mitigadas por adição de cargas

sintéticas ou naturais ao PLA, obtendo-se compósitos ou nanocompósitos e/ou por obtenção de blendas poliméricas, por mistura com outro polímero, de fonte fóssil ou não.^[2]

A adição de elastômeros em matrizes poliméricas é um método utilizado para aumentar a resistência ao impacto (ou tenacidade) de polímeros frágeis, como o PLA. Porém, em geral, acarreta em perda de propriedades mecânicas, principalmente em módulo de elasticidade e resistência à tração no ponto de escoamento.^[10]

O aumento na propriedade de impacto ou o aumento em tenacidade de um polímero pode também ser obtido por incorporação de um reforço ou uma carga rígida. Este reforço pode ser, por exemplo, fibra ou carga particulada, que quando adicionada às matrizes puras pode aumentar sua rigidez, resistência à tração, resistência térmica e a estabilidade dimensional das peças injetadas. Porém, para que as melhorias em tenacidade sejam tão significativas quanto as obtidas no sistema polímero / elastômero deve-se obter dispersão homogênea da carga na fase matriz e deve-se utilizar partículas finas, preferencialmente com dimensões em escala nanométrica, obtendo-se materiais denominados de nanocompósitos.^[11]

Nanocompósitos são materiais multifases cuja matriz é reforçada por um ou mais nanomateriais, os quais podem ser definidos como materiais que possuem pelo menos uma de suas dimensões menor que 100nm.^[12] Nanocompósitos apresentam propriedades especiais, decorrentes da sinergia de propriedades dos materiais que os compõem, o que acarreta em superiores propriedades mecânicas, estabilidade térmica, densidade, flexibilidade e durabilidade, quando comparados ao polímero puro.^[12; 13] Em comparação com compósitos convencionais, os nanocompósitos apresentam superiores propriedades físicas e mecânicas, devido à baixa taxa de percolação (~0.1 – 2% em volume), alta densidade de partículas por volume (10⁶-10⁸ partículas/μm³) e, principalmente, pela relação área interfacial/volume excepcionalmente elevada (10³-10⁴ m²/ml), o que faz com que as propriedades sejam modificadas mesmo com pequena quantidade de fase dispersa.^[12]

Nesse contexto, o presente trabalho se propôs a estudar um material multifásico, formado por adição de carga rígida e carga borrachosa à mesma matriz, PLA, para se que possa obter um material que apresente um balanço entre as propriedades de rigidez, resistência mecânica e tenacidade.

2. OBJETIVOS

Esse trabalho teve por objetivo estudar o material multifásico PLA/ terpolímero em bloco randômico de etileno - éster acrílico - glicidil metacrilato (EMA-GMA) / argila montmorilonita organofílica (OMMT) e comparar suas propriedades com as propriedades da mistura PLA / EMA-GMA.

O trabalho foi dividido nos seguintes objetivos específicos:

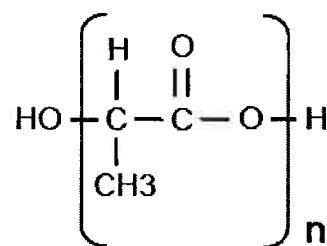
- Obtenção da mistura PLA / OMMT. As argilas organofílicas comerciais utilizadas foram a Cloisite 20A e 30B.
- Obtenção da mistura PLA/EMA-GMA/argila, utilizando a mistura PLA/OMMT como fase matriz.
- Caracterização das misturas PLA/EMA-GMA/OMMT, por avaliação das propriedades morfológicas e mecânicas.
- Comparação dos resultados da mistura PLA/EMA-GMA/OMMT com resultados prévios da mistura PLA/EMA-GMA, para avaliar o efeito da adição simultânea de carga rígida e elastomérica à mesma matriz.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poli (ácido láctico): PLA.

O PLA é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, sintetizado a partir de ácido láctico, cuja estrutura da unidade de repetição constitucional está representada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura do mero do poli(ácido láctico)^[14]



Autor: Shen, L. et al. (2009)

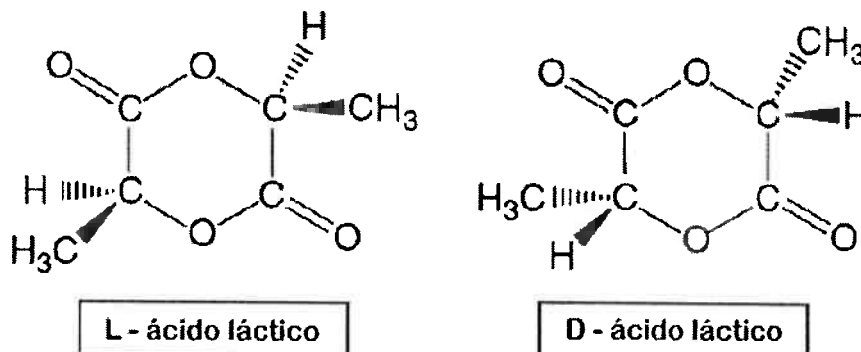
O PLA foi primeiramente produzido por Carothers em 1932, por aquecimento a vácuo do ácido láctico, removendo água do composto, gerando um polímero de baixa massa molar. Por isso o poli(ácido láctico) foi utilizado somente em 1974, como linha de sutura, após a descoberta de outras técnicas que permitissem obter o composto com maior massa molar, como as descritas mais adiante nesse trabalho.^[3; 14]

O ácido láctico possui dois isômeros ópticos (L-ácido láctico e D-ácido láctico) cujas estruturas estão representadas na Figura 2. A produção dos diferentes isômeros depende diretamente do método de síntese utilizado, que pode ser por via química ou biológica.

A síntese por via química consiste na hidrólise de lactonitrila por ácido forte, enquanto a biológica ocorre devido a fermentação de açúcares, principalmente por *Lactobacillus* em ambiente anaeróbico. [8]

Os açúcares que são comumente utilizados na síntese biológica de ácido láctico são: maltose (milho ou batata), sacarose (cana e beterraba) e lactose. Assim, essa técnica é interessante pois utiliza matéria-prima de baixo custo, pode ser realizada em baixa temperatura, com baixo consumo de energia, é considerada verde, ou seja, *eco-friendly*, e, principalmente, pois ao contrário síntese por via química, pode induzir a formação de um dos isômeros. [6; 8] que

Figura 2 - Representação das estruturas dos diferentes isômeros do ácido láctico (L-ácido láctico e D-ácido láctico) [3]

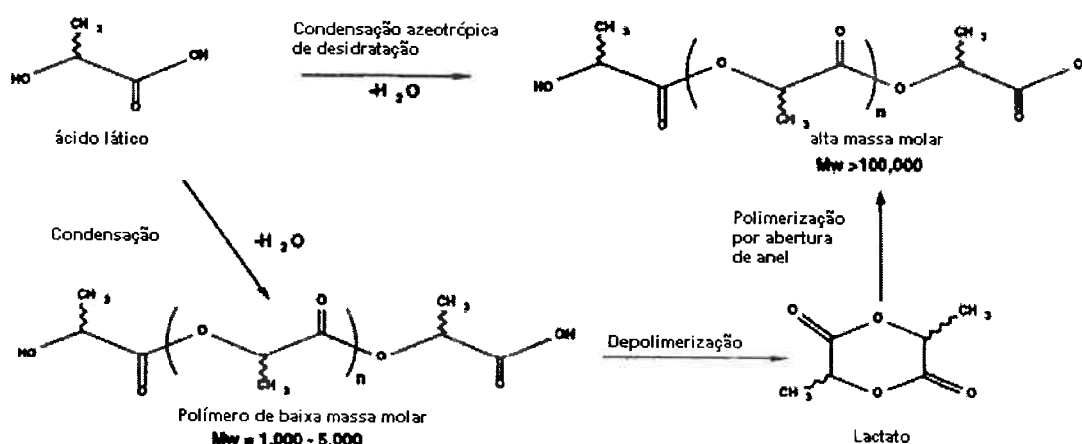


Autor: Brito, G.F. et al (2011)

O PLA pode ser produzido pela polimerização de diferentes frações dos isômeros do ácido láctico. A polimerização de um só isômero ou misturas que contenham maior quantidade de um dos isômeros produz um polímero semicristalino, enquanto a polimerização da mistura racêmica dos isômeros, ou seja, 50% L-ácido láctico/ 50% D-ácido láctico produz PLA amorfo. [8; 9]

A síntese do poli(ácido láctico) de alta massa molar pode ser realizada por dois métodos. O método de Mitsui Toatsu^[9], não mais utilizado industrialmente, consiste na condensação direta do polímero de alta massa molar da destilação azeotrópica do ácido láctico para remoção de água com o uso de solventes. Já o método sugerido por Cardill^[9], rota de manufatura mais utilizada e representada na Figura 3, consiste em um processo contínuo sem a utilização de solventes e que pode ser dividido em três etapas: polimerização de ácido láctico em polímero de baixa massa molar; despolimerização controlada com a formação de um composto aromático chamado lactato (produto intermediário); purificação por destilação seguido por reação catalítica de abertura de anel.^[9]

Figura 3 - Representação das estruturas dos diferentes isômeros do ácido láctico (L-ácido láctico e D-ácido láctico)^[9]



Autor: Lunt, J. (1998)

As propriedades mecânicas do PLA, bem como a de alguns polímeros comerciais, são apresentadas na Tabela 1. O PLA semicristalino apresenta propriedades mecânicas atrativas, como elevado módulo de elasticidade e resistência à tração no ponto de escoamento, quando comparado aos demais polímeros comerciais. Contudo, os valores

de alongamento na ruptura e resistência ao impacto são baixos, quando comparados a termoplásticos comerciais, evidenciando o comportamento frágil desse polímero, que consiste em uma de suas principais limitações, bem como seu elevado custo.^[1; 10]

Apesar da fragilidade do PLA, ele ainda é um ótimo substituto para os polímeros comerciais cujas propriedades foram apresentadas, tanto pelas propriedades equivalentes, quanto pela facilidade de processamento, uma vez que esse polímero pode ser moldado pelas mesmas técnicas utilizadas em polímeros comerciais, como injeção, extrusão, sopro, termoformagem e produção de filmes.^[1; 15]

Uma das vantagens do PLA é a rápida degradação quando submetido a condições ambientais adequadas, podendo levar cerca de 6 meses para degradar.^[3] O processo de degradação ocorre em etapas, pois, em geral, micro-organismos não conseguem metabolizar moléculas de alta massa molar.

No primeiro estágio a molécula de alta massa molar deve ser submetida a um ambiente de compostagem, onde hidrolisa em oligômeros; esse processo pode ser acelerado pela presença ácidos ou bases e é dependente da temperatura. Em seguida, essas partículas menores podem então ser assimiladas por micro-organismos e decompostas em CO₂ e H₂O.^[1; 2]

A principal limitação do PLA é sua fragilidade e baixa tenacidade, que corresponde à capacidade do material em absorver energia até sua ruptura.^[16] Uma vez que a tenacidade é uma propriedade fundamental para um polímero ser classificado como material de engenharia, será apresentado na sequência deste texto métodos para melhorar a tenacidade do PLA: formação de blenda com fase borrachosa e adição de carga rígida.

3.2 Misturas poliméricas

Misturas ou blendas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, e constituem em uma alternativa viável economicamente para obter melhorias em propriedades térmicas, mecânicas e químicas de um polímero, sem o custo e complexidade que a síntese de uma nova molécula apresenta, por combinação de polímeros que apresentam

sinergismo de propriedade. Além disso, blendas de termoplásticos podem ser recicladas, importante vantagem no âmbito ambiental.^[16]

Pode-se obter quatro morfologias diferentes quando preparamos uma blenda: dispersão em gotas, morfologia mais utilizada na tenacificação de polímeros e a desejada para o presente trabalho, dispersão em bastonetes, lamelar e fibrilar. Os fatores que influenciam na morfologia de uma blenda são as características reológicas dos componentes, interação entre fases (compatibilidade entre componentes), concentração dos componentes e método utilizado para obtenção da mistura.^[10]

Com relação às características reológicas, é possível prever a morfologia a ser obtida pela razão de viscosidades (λ), pois obtém-se dispersão em gotas quando $1/3 < \lambda < 1$.^[10]

$$\lambda = \frac{\eta_{fase\ dispersa}}{\eta_{fase\ matriz}}$$

Há três técnicas pelas quais blendas podem ser obtidas:

- em solução: corresponde a dissolução dos polímeros em solvente, seguida de evaporação do mesmo em estufa ou à vácuo, formando um filme. A blenda é produzida em filmes e esse processo apresenta baixa produtividade, por isso essa técnica é utilizada somente em laboratórios.

- reticulado interpenetrantes (IPN): obtido pela mistura de polímeros em forma de reticulado, que se interpenetram, sem que haja reação química entre os componentes.

- mistura mecânica no estado fundido: a mais utilizada pois permite formar blendas em alta escala e com custo razoável, por utilizar equipamentos comuns da indústria de polímeros, como extrusora, injetora. Nessa técnica são necessários aquecimento e alta taxa de cisalhamento para promover melhor dispersão da fase minoritária. ^[16; 17]

Em trabalhos anteriores^[10; 11] verificou-se que o aumento da absorção de umidade colaborou para a degradação do PLA. A absorção de umidade, segundo Cairncross et al.^[18], está relacionada a grupos terminais hidrofílicos. Como neste trabalho serão estudados os polímeros PLA e EMA-GMA, que possui terminação hidrofílica, as

composições foram desumidificadas antes de serem submetidas a qualquer processamento, de maneira a prevenir a degradação do PLA.

Blendas podem ser classificadas em miscíveis ou imiscíveis, as quais podem ser ainda subdivididas em compatíveis ou incompatíveis. Neste trabalho deseja-se obter blendas imiscíveis e compatíveis

3.2.1 Miscibilidade

A miscibilidade de blendas corresponde a capacidade intrínseca de dois ou mais polímeros em formar uma mistura íntima, ou seja, formar uma blenda homogênea e com temperatura de transição vítrea (T_g) intermediária entre os valores de transição vítrea dos componentes puros. Para que uma blenda seja considerada miscível, a energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) deve ser negativa e pode ser obtida pela relação

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

A maioria das blendas é imiscível, ou seja, seus componentes permanecem separados, assim o produto final é constituído de fases distintas. Esse sistema não possui uma única T_g e sim temperaturas de transição vítrea, associadas a cada fase.^[10; 16]

Blendas podem apresentar alta tensão interfacial e baixa adesão entre as fases. Assim, para que tenham as propriedades desejadas, ou seja, tenham comportamento sinérgico dos polímeros formadores, é necessário que sejam compatibilizadas. Caso contrário, são classificadas como incompatíveis, ou seja, não apresentam as propriedades desejadas.^[16]

A compatibilização pode ser realizada pela adição de agentes compatibilizantes que reduzem a tensão interfacial e previnem a coalescência das partículas da fase dispersa, atuando como um surfactante e, conseqüentemente, promovendo melhor adesão entre fases, fato que permite que o produto apresente propriedades excelentes.^[16; 17]

A adição de EMA-GMA no PLA produz blendas compatíveis, pelo fato do GMA agir como compatibilizante, por reação do seu anel epóxi com os grupos hidroxilas e carboxilas do PLA, segundo dados da literatura ^[19]. No entanto, conforme será apresentado nos resultados morfológicos, o presente trabalho obteve resultados de propriedades mecânicas que sugerem fraca adesão entre as fases.

A adição de materiais inorgânicos pode auxiliar na compatibilização entre as fases da mistura. Porém, para que a argila haja como um agente compatibilizante físico, ela deve estar localizada, preferencialmente, na interface entre as fases. O efeito da carga rígida como compatibilizante pode ocorrer devido a modificação da tensão interfacial, prevenção da coalescência, a argila pode atuar como uma barreira física que separa os domínios de fase dispersa, mudança na viscosidade de uma das fases, por formação de compósito com a argila, redução da mobilidade de uma das fases por interação com a argila ou miscibilidade do sal quaternário de amônio utilizado na modificação da argila com alguma das fases.^[20]

3.3 Compósitos de matriz polimérica

A principal técnica utilizada na formação de compósitos de matriz polimérica e argila é a intercalação no polímero fundido, pois utiliza equipamentos já existentes na indústria de polímeros e sem a necessidade de utilização de solventes, o que incrementa o custo tanto pelo custo inerente do solvente quanto pelo processo de recuperação do mesmo além de contaminar o produto final.

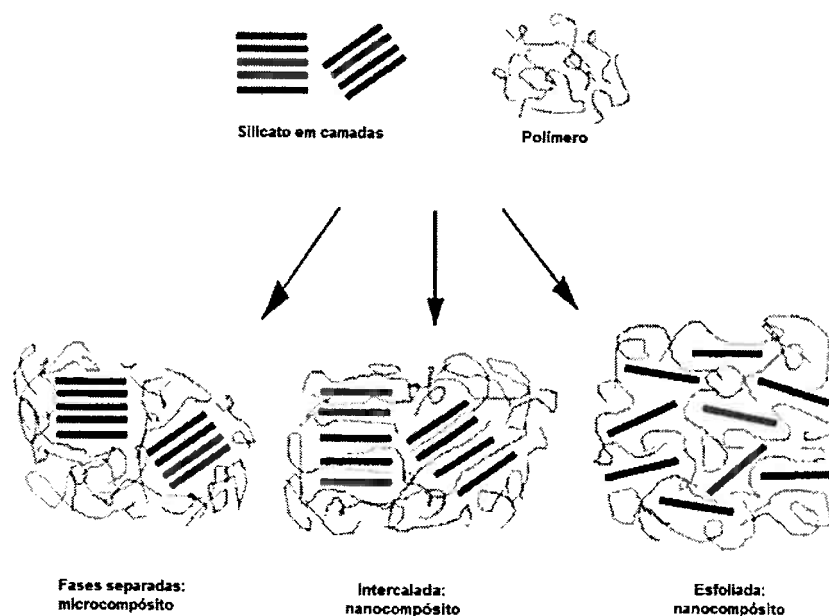
Nessa técnica, o polímero e argila são misturados em temperatura acima da temperatura de fusão (T_m) e na presença de forças cisalhantes, fundamentais para que o polímero difunda para as galerias da argila.^[2]

A formação de compósitos depende de alguns critérios como da polaridade, hidrofilia e grupos funcionais presentes no polímero bem como do tipo de mineral da argila.^[2]

As propriedades do compósito e o modo como ele reage quando submetido a tensões são altamente dependentes da maneira como a argila está distribuída na matriz polimérica. A distribuição pode ser caracterizada por difração de raios X ou microscopia eletrônica de transmissão e pode ser classificada de 3 diferentes estruturas, ilustradas na Figura 4:

- 1) Partículas de argilas não delaminadas, várias camadas de argila envolvidas por polímero (fases separadas). Neste caso, o compósito ocorre na escala micro.
- 2) Intercaladas: Polímero é difundido para dentro das galerias, o que diminui a mobilidade da cadeia e aumenta a resistência polimérica. Constitui um nanocompósito.
- 3) Esfoliada: nanocompósito cuja argila encontra-se completamente delaminada e homogêneamente dispersa (máximo aumento nas propriedades do polímero)^[2; 20]

Figura 4 - Exemplificação das estruturas que o compósito de argila e polímero pode adquirir^[20]



Autor: Raquez, J.M. et al (2013)

3.4 Tenacificação de polímeros

No texto a seguir serão definidos termos como tenacificação de polímeros por fase borrachosa e fase rígida.

O modo como a deformação ocorre em polímeros vítreos depende das características do polímero e da tensão aplicada e pode ocorrer de duas maneiras distintas:

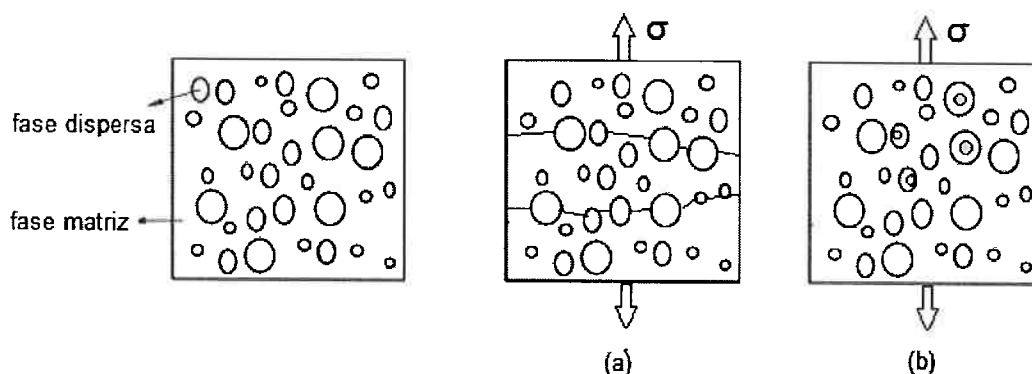
- Escoamento por cisalhamento: consiste em deformação permanente sem alteração de volume. Em materiais cristalinos, esse escoamento se dá pela movimentação de planos específicos, já em materiais amorfos, decorre do movimento cooperativo de moléculas, ou seja, não é localizado.

- Escoamento por multimicrofibrilamento ("*crazing*"): constitui em um mecanismo alternativo de deformação localizada em polímeros. A aplicação de tensão em polímeros frágeis forma vazios no plano perpendicular à aplicação da força, que são estabilizados por fibrilas de polímero orientado que unem as partes do vazio. Se a tensão aplicada for muito elevada, os vazios coalescem, formando trincas, sendo essa região denominada de "*craze*". A dissipação de energia ocorre devido ao desemaranhamento e escoamento localizado de cadeias, bem como pela criação de novas superfícies. A fratura ocorre quando a tensão é maior que a suportada pelas fibrilas, permitindo a propagação do vazio.^[16]

Com partículas de elastômetro uniformemente distribuídas há retardamento a fratura, pois elas induzem o início do microfibrilamento na região máxima de tensão (no plano perpendicular à aplicação da força), é barreira física a propagação da trinca e absorve parte da energia por formar cavitação, ilustrada na Figura 5.^[10; 16]

Já a tenacificação pela adição de carga rígida decorre da elevada área de superfície, características das argilas, fato que promove elevada região de interface entre matriz polimérica e fase dispersa. Por isso, a introdução de argila organomodificada ao polímero pode provocar aumento nas propriedades mecânicas, além de ser uma barreira física à propagação de trincas.^[21]

Figura 5 - Exemplificação da atuação das partículas na tenacificação. a) elastômero e/ou argila agindo como barreira física à propagação da trinca e b) cavitação nos elastômeros como modo de absorção de energia.



Autor: Autor (2016)

A literatura apresenta ainda três outras formas de aumentar a tenacidade de polímeros[6; 10; 16; 22; 23; 24].

- adição de plastificantes: promove diminuição da T_g ou transição do comportamento frágil para dúctil. Porém esse método diminui de maneira significativa o módulo de elasticidade e resistência à tração do polímero matriz.

- síntese de copolímero: promove aumento na tenacidade através da síntese de um copolímero utilizando um comonômero mais flexível. Nesse método também observa-se diminuição da T_g e nos valores de módulo de elasticidade e na estabilidade térmica, além de requerer elevado custo devido ao desenvolvimento de uma nova molécula.

- modificação da morfologia cristalina: opção aplicável somente a polímeros semi-cristalinos. O aumento na tenacidade, neste caso, pode advir da cristalização controlada, de tratamentos térmicos ou ainda da diminuição do peso molecular, efeito da força de cisalhamento presente do processamento de polímeros, que influi na sua cristalinidade.

3.5 Critérios adotados na seleção do elastômero e argila como modificadores

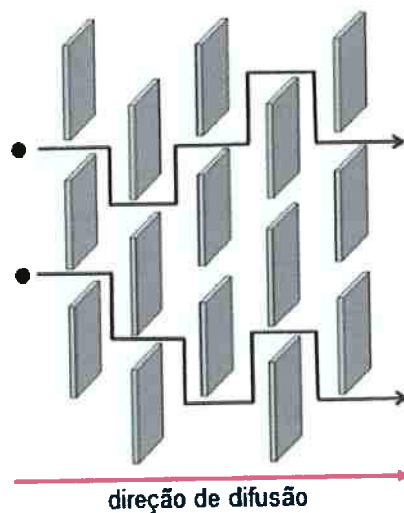
A técnica mais reconhecida para tenacificar polímeros é a formação de blendas com elastômeros, que promove a melhora em algumas propriedades mecânicas, como resistência ao impacto e à ruptura, porém em detrimento de outras, como módulo de elasticidade, viscosidade e resistência à tração. Assim, o grande desafio é tenacificar o material com perda mínima de suas outras propriedades mecânicas e a um custo razoável.^[1; 16]

Já a adição de carga rígida, como argilas, ao polímero também promove a tenacificação do polímero frágil, porém com menor intensidade que a técnica anterior. Além disso, este método faz com que ocorra o aumento da rigidez do material.^[1; 25]

Por esse motivo nesse trabalho será estudado o efeito da aplicação de ambas as técnicas no PLA, adição de elastômero e argila, de maneira a tenacificar o polímero sem apresentar significativas perdas em suas propriedades mecânicas.

Além disso, a adição de argila promove melhora na propriedade de barreira, pré-requisito para utilização de polímeros como embalagem na indústria alimentícia. A presença de partículas de argila modifica o caminho da difusão de moléculas de gases e água, tornando-o tortuoso, dificultando a passagem destas.^[26] Com isso, a permeabilidade a essas moléculas diminui, o que aumenta o tempo de vida de prateleira do polímero. Esse processo é exemplificado na Figura 6.

Figura 6 - Exemplificação do aumento na propriedade de barreira pela adição de argila a polímeros, devido a modificação no caminho da difusão^[26]



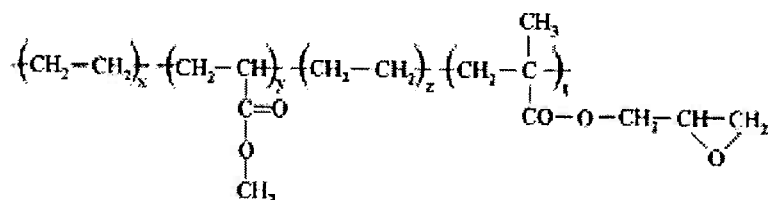
Autor: Duan, Z. et al (2013)

O PLA é cogitado também para aplicações elétricas e eletrônicas e um futuro próximo. Neste caso, a adição de argila auxilia diminuindo a flamabilidade do polímero e promovendo a propriedade de retardamento de chama no material.^[2]

3.5.1 Etileno/ acrilato de metila/ metacrilato de glicidila (EMA-GMA)

O EMA-GMA é um terpolímero randômico termoplástico cuja estrutura está representada na Figura 7.

Figura 7 - Estrutura do FMA-GMA^[2]



Autor: Brito, G.F.(2013)

O EMA-GMA, cujas propriedades podem ser observadas na Tabela 2, foi escolhido pois atende os pré-requisitos necessários para ser classificado como polímero modificador de impacto do PLA, pois sua temperatura de transição vítrea (T_g) está abaixo da temperatura de uso do PLA, ambos formam uma blenda imiscível, compatível e com distribuição homogênea da fase dispersa [2; 10; 19; 27]. Esses parâmetros serão discutidos posteriormente nesse trabalho.

Tabela 2 - Propriedades do EMA-GMA^[10]

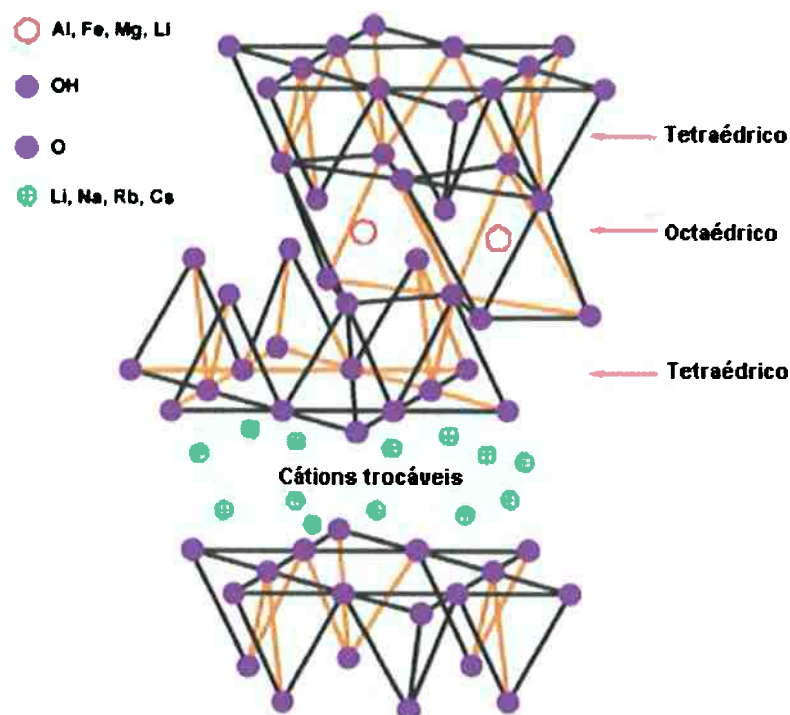
Propriedade	Valor
Alongamento na ruptura (%)	1100
Resistência à tração na ruptura (MPa)	4
Módulo de flexão (MPa)	<30
Índice de fluidez (190 °C/2,16 kg)	6
Dureza Shore D	18
Quantidade de éster acrílico (% mássica) - por FTIR	24
Quantidade de metacrilato de glicidila (% mássica) - por FTIR	8

3.5.2 Montmorilonita (MMT)

No presente trabalho, serão estudadas as argilas Cloisite 20A e 30B, pelos seus resultados satisfatórios em compósitos com PLA encontrados na literatura.^[2; 7; 26; 28; 29]

Os argilominerais normalmente utilizados em nanocompósitos pertencem ao grupo das esmectitas, que são filossilicatos do tipo 2:1. Estes argilominerais são formados por dois planos ou folhas de silicatos tetraédricos, com uma folha central de octaedros, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas, por isso a relação 2:1 [6-9]. Dentro do grupo das esmectitas, destacam-se a montmorilonita (argilomineral do grupo das esmectitas de maior exploração industrial) a hectorita e a saponita. Neste trabalho, as argilas utilizadas são predominantemente compostas por montmorilonitas naturais. Uma representação esquemática da estrutura dos argilominerais do grupo das esmectitas é apresentada na Figura 8. A espessura das lamelas dos argilominerías naturais é de cerca de 1 nm e as suas dimensões laterais variam de 300Å até alguns micron, dependendo do tipo de argilomineral. Estas lamelas se empilham por forças de van der Waals, deixando entre elas um espaço conhecido como espaço interlamelar ou galeria. Em particular, no caso das argilas esmectíticas, estas galerias são ocupadas por cátions metálicos trocáveis, de modo a contrabalançar as cargas negativas do argilomineral.^[2]

Figura 8 - Representação da estrutura da motmorilonita^[20]



Autor: Raquez, J.M. et al (2013)

Estes cátions, uma vez hidratados, podem ser trocados por cátions orgânicos, como, por exemplo, sais quaternários de amônio, os quais tornam a superfície hidrofílica dos filossilicatos organofílica, permitindo, assim, a intercalação de moléculas de monômeros ou polímeros em suas galerias.^[2] Os sais quaternários de amônio mais utilizados em nanocompósitos, assim como o nome comercial da argila MMT modificada, podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 - Sais quaternários de amônio mais utilizados para modificar montmorilonita, e nome comercial da argila modificada^[8]

Sal quaternário de amônio	Estrutura	Nome comercial
Metil, sebo, bi-2-hidroxietil amônio quaternário	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Cloisite 30B
Dimetil, sebo hidrogenado, 2-etilhexil amônio quaternário	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HT} \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	Cloisite 25A
Dimetil, sebo hidrogenado, amônio quaternário	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	Cloisite 20A
Metil, sebo hidrogenado, 2-etilhexil amônio quaternário	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	Cloisite 93A

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O PLA foi fornecido pela NatureWorks LLC (grade Ingeo™ Biopolymer 3251D) na forma de pellets. As propriedades do PLA estão apresentadas na Tabela 4, de acordo com a ficha técnica fornecida pela empresa.

Tabela 4 - Propriedades do PLA fornecido pela NatureWorks LLC (grade Ingeo™ Biopolymer 3251D)^[30]

Propriedade	Valor
Índice de fluidez	80g/10min (210° C a 2.16kg)
	35g/10min (190° C a 2.16kg)
Temperatura de fusão	155 - 170° C
Temperatura de transição vítrea	55 - 60° C
Resistência à tração no ponto de escoamento	62MPa
Alongamento	3.5%
Resistência à flexão	108MPa
Resistência ao impacto Izod com entalhe	16J/m

Para auxiliar na formação do compósito e de maneira a minimizar a degradação térmica do PLA, reduzindo seu tempo de residência na extrusora, moeu-se os pellets utilizando um moinho de facas Marconi (Tipo Willey, modelo MA-340) com peneira de retenção Mesh 20. Os pellets foram previamente resfriados durante 30 minutos em nitrogênio líquido para impedir que o calor gerado pelo moinho fizesse com que a temperatura do sistema ultrapassasse a Tg do PLA.

O EMA-GMA foi fornecido pela Arkema (grade LOTADER®) na forma de pellets. Suas propriedades estão apresentadas na Tabela 5, de acordo com a ficha técnica fornecida pela empresa.

Tabela 5 - Propriedades do EMA-GMA fornecido pela Arkema (grade LOTADER®)^[31]

Propriedade	Valor
% mássica de metacrilato de metila	24%
% mássica de metacrilato de glicidila	8%
Índice de fluidez	6g/10min (190° C a 2.16kg)
Temperatura de transição vítrea	65° C
Densidade	0.94g/cm ³
Dureza Shore D	18

As argilas Cloisite 20A e 30B foram fornecidas pela Southern Clay Products.

Foram analisadas quatro composições, discriminadas na Tabela 6. As composições de matriz (PLA + argila) e fase dispersa possuem a relação 80/20 (%mássica) pelos resultados satisfatórios apresentados no trabalho de *Silveira, E. B.*^[10] da blenda 80%PLA / 20% EMA/GMA.

Tabela 6 - Composições das misturas estudadas

Composição	PLA (% em massa)	EMA-GMA (% em massa)	Cloisite 20A (%em massa)	Cloisite 30B (%em massa)
Composição 01	75	20	5	-
Composição 02	73	20	7	-
Composição 03	75	20	-	5
Composição 04	73	20	-	7

Primeiramente, foram obtidos os compósitos de PLA e Cloisite pela extrusão em extrusora Haake de dupla rosca (modelo Rheomex PTW 16) associada a um reômetro de torque (modelo Polylab 900, com perfil de aquecimento $T_1=160^{\circ}\text{C}$ e $T_2=T_3=T_4=180^{\circ}\text{C}$, velocidade da rosca = 100 rpm e de dosagem = 8 rpm). Foi utilizado ainda bomba a vácuo para remoção de voláteis e sistema de ar comprimido para evitar contato com umidade e o PLA na forma de pó. O compósito foi cortado em pellets com auxílio do peletizador Primotécnica (modelo PGS50).

Os componentes foram pesados em balança MARTE (modelo A1000) e misturados por agitação manual em embalagem selada durante 1 minuto.

Em seguida, o compósito foi extrusado na presença do EMA-GMA para a formação da blenda seguindo o mesmo processo definido anteriormente. Em ambos os casos, os materiais foram previamente desumificados em estufa à vácuo durante 24h.

As composições foram submetidas a injeção em injetora Demag Ergotech (diâmetro de rosca = 25mm, $L/D=20$, com perfil de aquecimento $T_1=160^{\circ}\text{C}$ e $T_2=165^{\circ}\text{C}$ $T_3=170^{\circ}\text{C}$ $T_4=180^{\circ}\text{C}$) para conformar corpos de prova para os ensaios de tração e resistência ao impacto. As demais configurações da injetora estão apresentadas na Tabela 7 e seguiram como parâmetro o estudo apresentados no trabalho de *Silveira, E. B.*^[10]

Tabela 7 - Configurações utilizadas na injeção dos corpos de prova para os ensaios de tração, flexão e resistência ao impacto

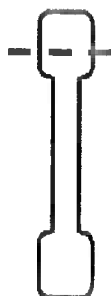
Propriedade	Valor
dosagem (mm)	60 (tração e flexão); 20 (impacto)
tempo de dosagem (s)	5
velocidade de cisalhamento (rpm)	130
1ª pressão (bar)	80
velocidade de injeção (%)	50
2ª pressão – recalque (bar)	70
tempo de recalque (s)	6
tempo de resfriamento no molde(s)	16
temperatura do molde (°C)	32

Os corpos de prova foram mantidos à temperatura ambiente de 24°C, umidade e pressão controlados por 48h para execução dos ensaios mecânicos.

A morfologia foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O MEV foi realizado em equipamento AMETEK, modelo EDAX TSL, a 10kV. Diferentes aumentos foram utilizados e realizou-se varredura ao longo de toda extensão para obter micrografias representativas. Cada micrografia foi realizada com corpos de prova produzidos a partir de corpos de prova de tração na direção transversal para cada composição, como evidenciado na Figura 9, fratura criogênica e com superfície de amostra parcialmente polida em ultramicrotomo, sem ataque por solvente e recobertas com uma fina camada de ouro.

Figura 9 - Representação da posição e direção do corte estudado por MEV



Autor: Autor, 2016

A difratometria de raios X (DRX) foi realizado em equipamento difratômetro Rigaku, modelo MiniFlex 300, com varredura 2θ de 2 à 90 °, ciclo 0,02 ° e velocidade de varredura de 1 s, Cu K α radiação $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. O espaçamento entre as argilas (d) foi calculada através da lei de Bragg: $n\lambda = 2 \sin \theta$.

O ensaio de resistência à tração foi realizado com 7 corpos de prova para cada composição, em máquina Emic DL10000 com velocidade do ensaio 1mm/min no regime elástico e 5mm/min até ruptura, utilizando extensômetro e seguindo a norma ASTM D638.

O ensaio de resistência ao impacto Izod foi realizado com 10 corpos de prova para cada composição, com dimensões 63.5 x 12.7 x 3.2mm e entalhe de 45°, em máquina Instron modelo Ceast 9050 com pêndulo de 1J e seguindo a norma ASTM D256, método A.

O ensaio de dureza Shore D foi realizada de acordo com a norma ASTM D2240, utilizando durômetro manual HOMIS, modelo HT6510D, 10 medições para cada composição em corpos de prova de resistência ao impacto Izod, a temperatura ambiente de 23 °C

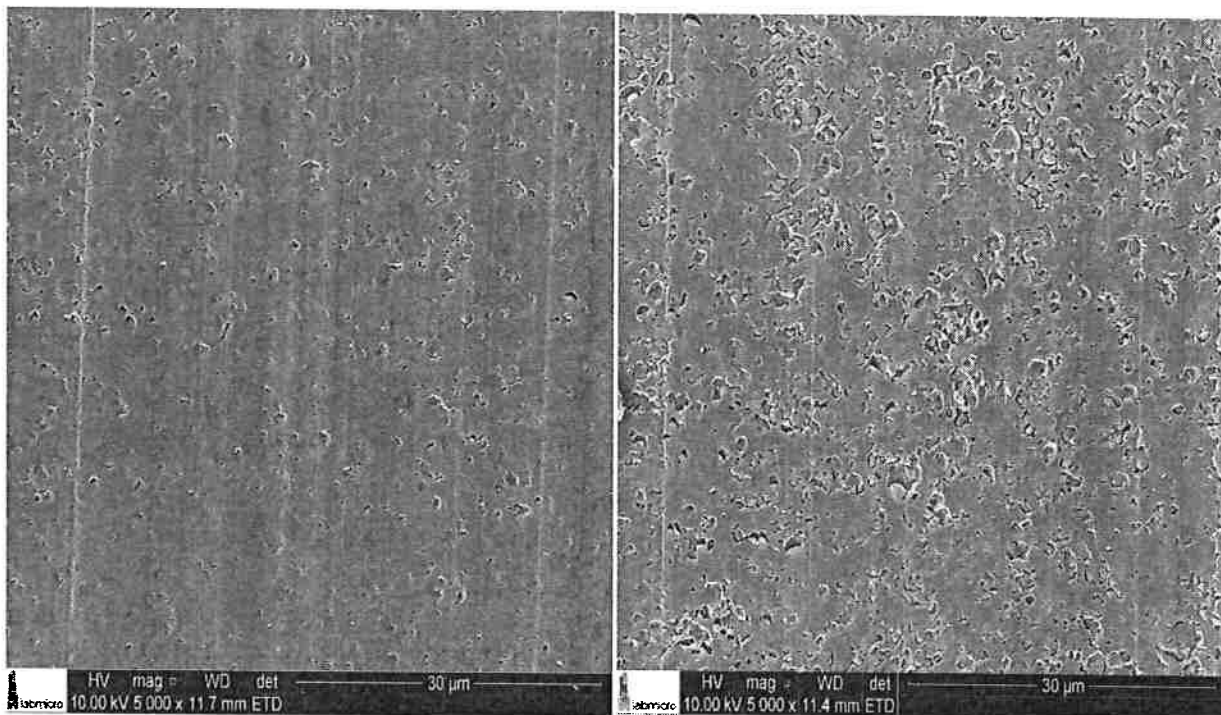
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão apresentados e discutidos os resultados obtidos pelos ensaios realizados e descritos anteriormente.

5.1 Morfologia

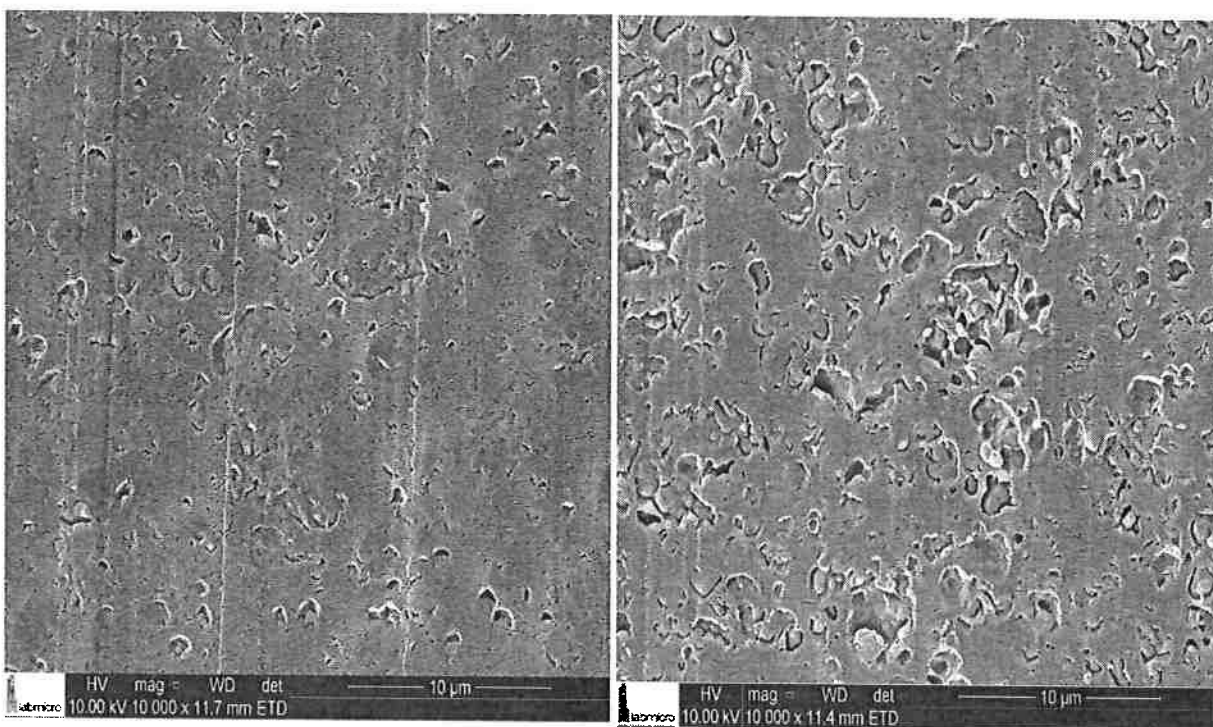
A utilização de técnicas como MEV para análise da morfologia nos permite verificar se a morfologia prevista foi alcançada, bem como o estado de dispersão das fases na microestrutura. As Figuras 10 e 11 apresentam micrografias de fratura criogênica e micrografias da superfície de amostras cortadas em ultramicrotomo, de corpos de prova de resistência à tração.

Figura 10 - Micrografias das composições 1 e 2 obtidas a partir de corpos de prova de tração, superfície preparada em ultramicrotomo, corte na direção transversal.



Compozição 1 (x5000)

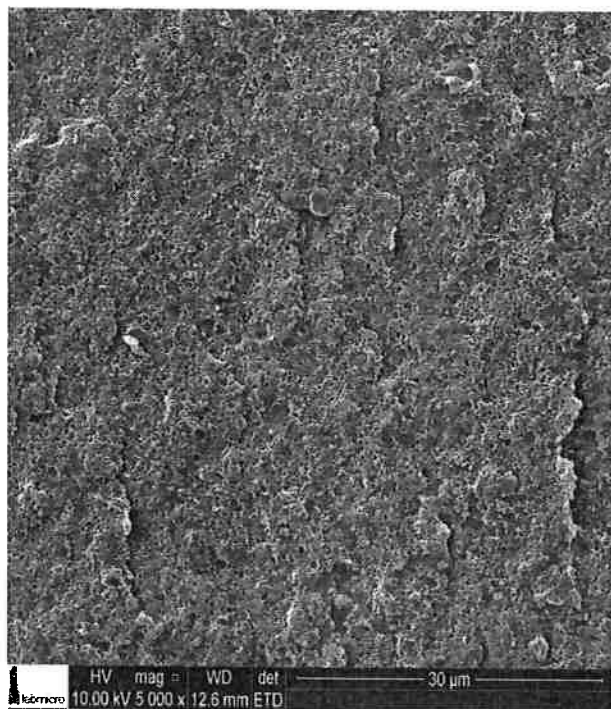
Compozição 2 (x5000)



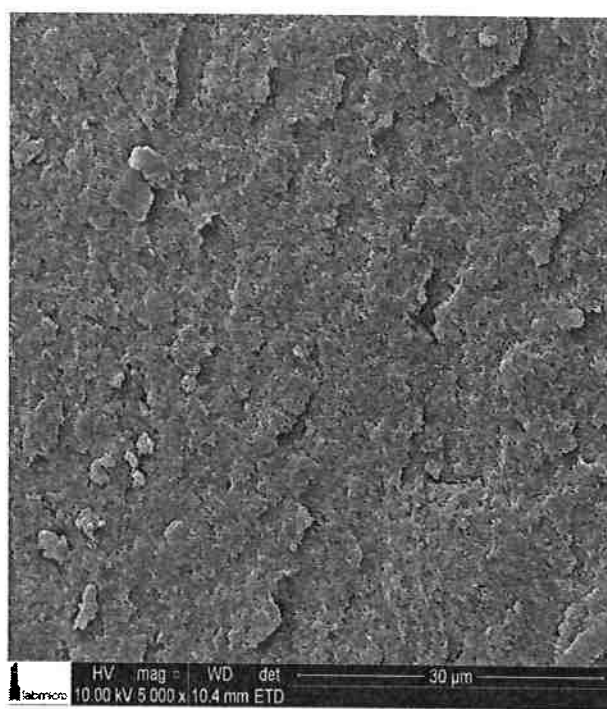
Compozição 1 (x10000)

Compozição 2 (x10000)

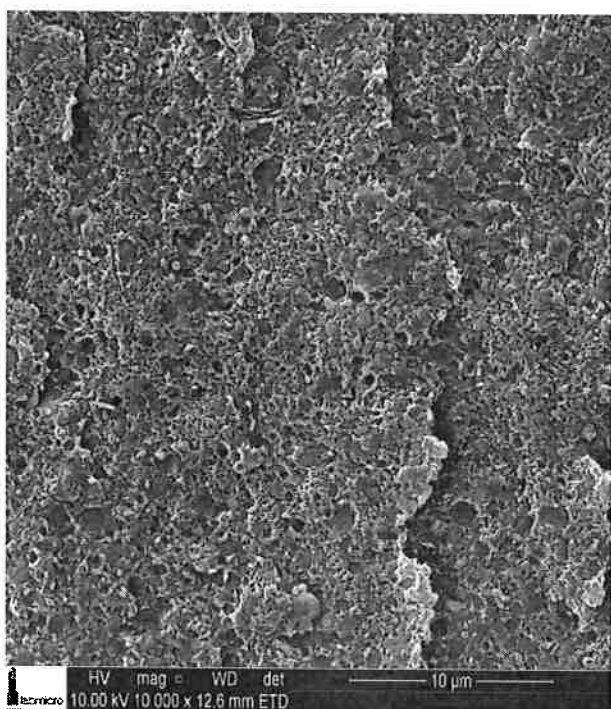
Figura 11 - Micrografias das composições 3 e 4, obtidas a partir de corpos de prova de tração, fratura criogênica, corte na direção transversal.



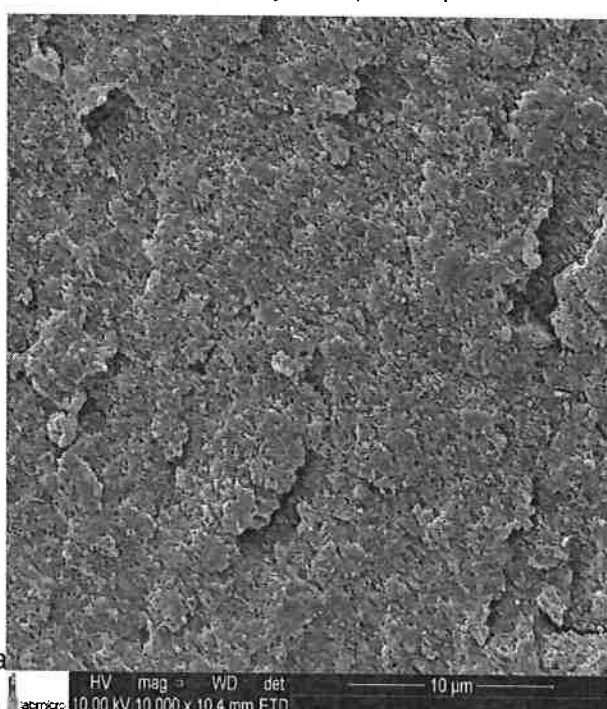
Composição 3 (x5000)



Composição 4 (x5000)



Composição 3 (x10000)

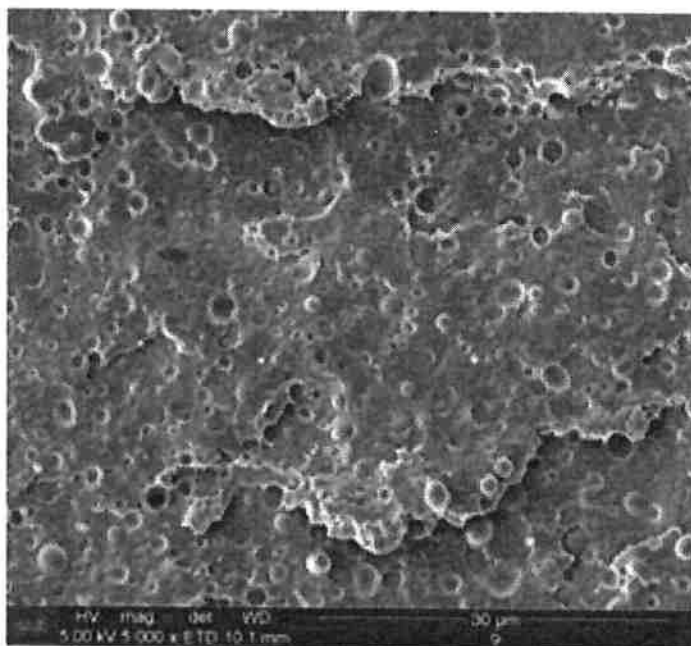


Composição 4 (x10000)

composições com argila Cloisite 30B (composições 3 e 4) os domínios de fase dispersa borrachosa são mais finos.

A morfologia da blenda PLA/EMA-GMA, na proporção 80/20 (porcentagem mássica) é apresentada na Figura 12. Esta mistura será utilizada como padrão de comparação para as misturas com adição de argila, uma vez que apresenta a mesma concentração de fase borrachosa e a diferença na concentração de fase matriz deve-se a sua substituição por argila. Pode-se observar que a adesão entre a fase dispersa e a fase matriz é mais fraca nas misturas com argila, quando comparada à mistura sem argila.

Figura 12 - Micrografia eletrônica de varredura da blenda PLA/EMA-GMA, com concentração mássica 80/20.^[10]

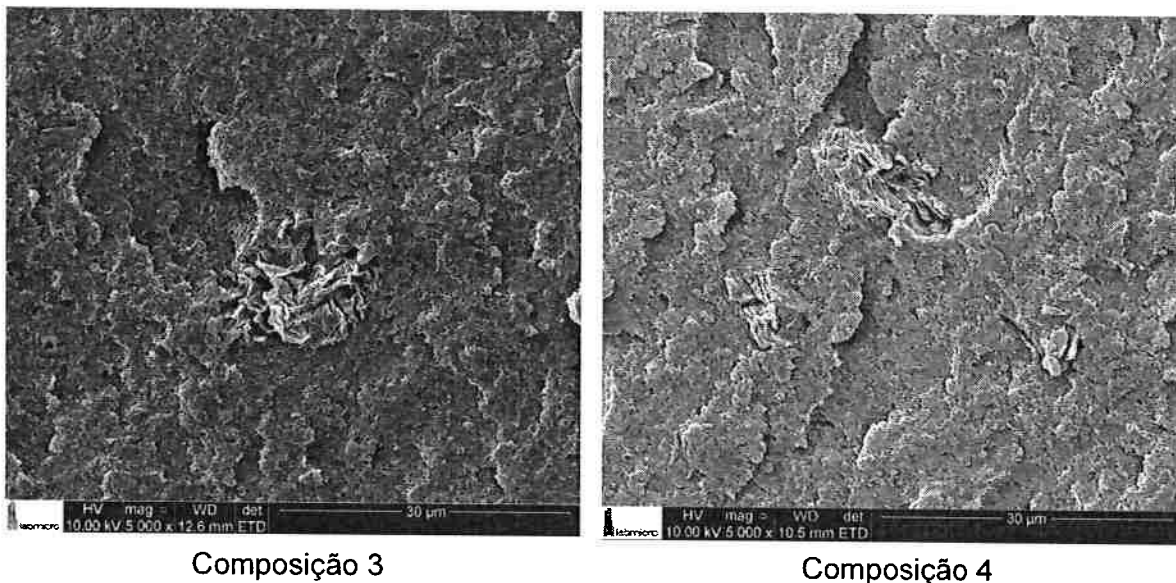


Autor: Silveira, E.B. (2015)

Todas as composições apresentaram baixa concentração de aglomerados micrométricos de argila, uma vez que foi possível observá-los somente em regiões pontuais da amostra, conforme exemplificado na Figura 13. Porém, as composições que continham a argila Cloisite 30B apresentaram maior número de aglomerados de argila, quando comparadas às composições com argila Cloisite 20A. Essas morfologias

corroboram com resultados descritos na literatura para misturas de PLA com argila organofílica[2; 8; 25; 32; 33].

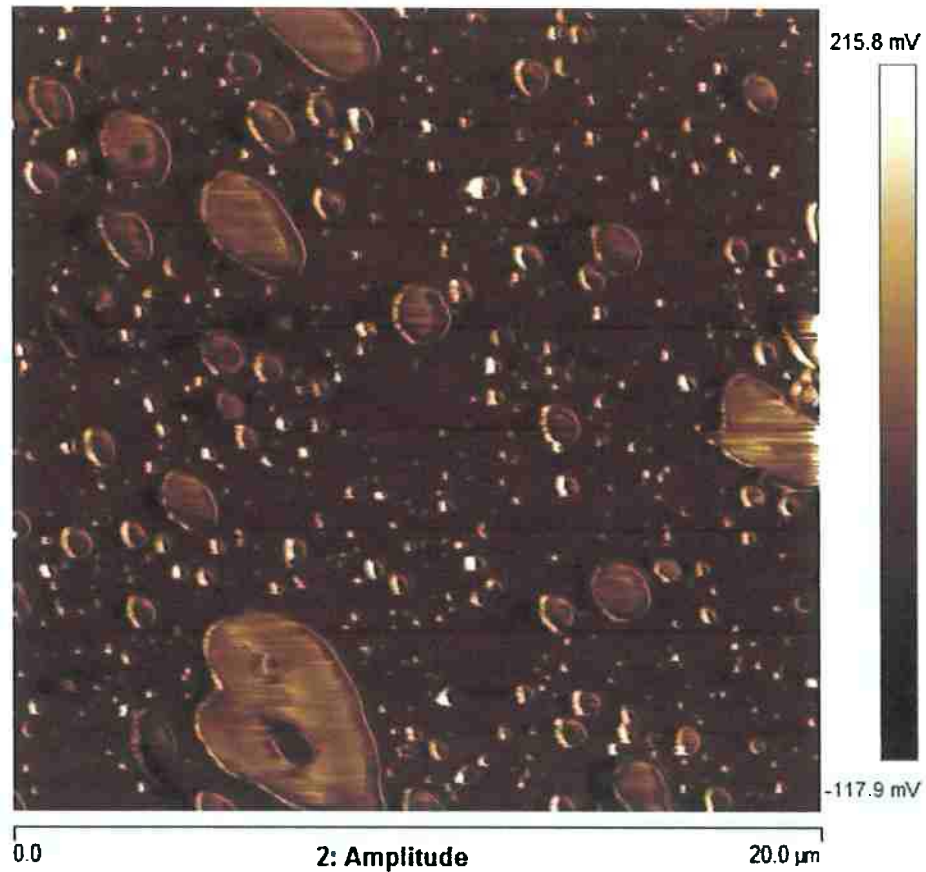
Figura 13 - Exemplo de aglomerados de argila Cloisite 30B encontrados nas composições 3 e 4. Aumento x5000.



A avaliação morfológica por microscopia de força atômica (AFM) foi realizada por Eder Baroni da Silveira, para a blenda PLA/EMA-GMA na proporção mássica 80/20. A microscopia resultante está apresentada na Figura 14 deste trabalho devido ao fato de termos utilizado a mesma proporção mássica de matriz (PLA+ argila neste caso) e elastômero e uma vez que essa blenda foi a utilizada como base para comparação das propriedades dos compostos híbridos estudados neste trabalho, [10].

A AFM foi desenvolvida como técnica para avaliação das superfícies a nível atômico sem a necessidade do material apresentar propriedades condutoras, ou seja, supera a limitação da microscopia de tunelamento por varredura (STM). Essa técnica utiliza uma ponta de soldagem associada a uma mola e um material piezoelétrico que respondem à diferença de força entre a ponta e a amostra, devido à proximidade das duas superfícies[34; 35; 36].

Figura 14 - Microscopia de força atômica da blenda composta por PLA/EMA-GMA na proporção 80/20.

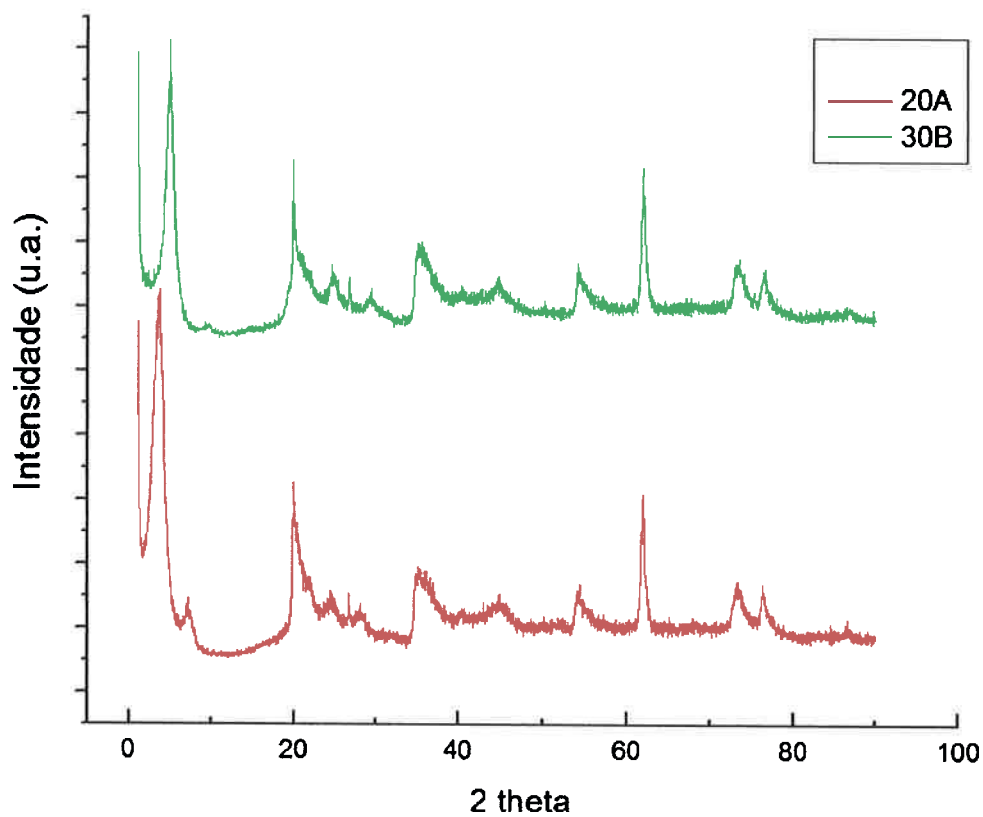


A micrografia da Figura 14, conforme esperado, mostra que o PLA é um material rígido, ou seja, a força exercida na ponta de soldagem tem valores altos na região da fase matriz, enquanto que a força evidenciada na fase borrachosa é menor. Além disso, a micrografia indica que pode haver a formação de uma terceira fase na interface entre a fase matriz (PLA) e a fase dispersa (EMA-GMA) [37].

5.2 DRX

As curvas obtidas por DRX das argilas Cloisite 20A e 30B encontradas na literatura estão apresentadas na Figura 15.

Figura 15 – Curvas obtidas por DRX para as argilas Cloisite 20A e 30B.



Analisando a Figura 15, pode-se observar que o pico correspondente ao plano (100) da argila montmorilonita Cloisite 20A encontra-se a aproximadamente $2\theta = 3,58^\circ$ e corresponde à distância de interplanar de 2,47 nm. Já para a argila 30B o pico correspondente ao plano (100) encontra-se em $2\theta = 4,84^\circ$ e corresponde à distancia interplanar de 1,82 nm.

Os curvas de DRX obtidas por DRX para as composições 1 e 3, bem como para as misturas (PLA+argila), que foram utilizadas como fase matriz para as composições multifásicas estão apresentadas nas Figuras 16 e 17. As distâncias interplanares, referente ao plano $d_{(001)}$, são apresentadas na Tabela 8.

Figura 16 – Curvas obtidas por DRX da matriz PLA+Cloisite 20A e da composição 1 (PLA+Cloisite 20A+EMA-GMA).

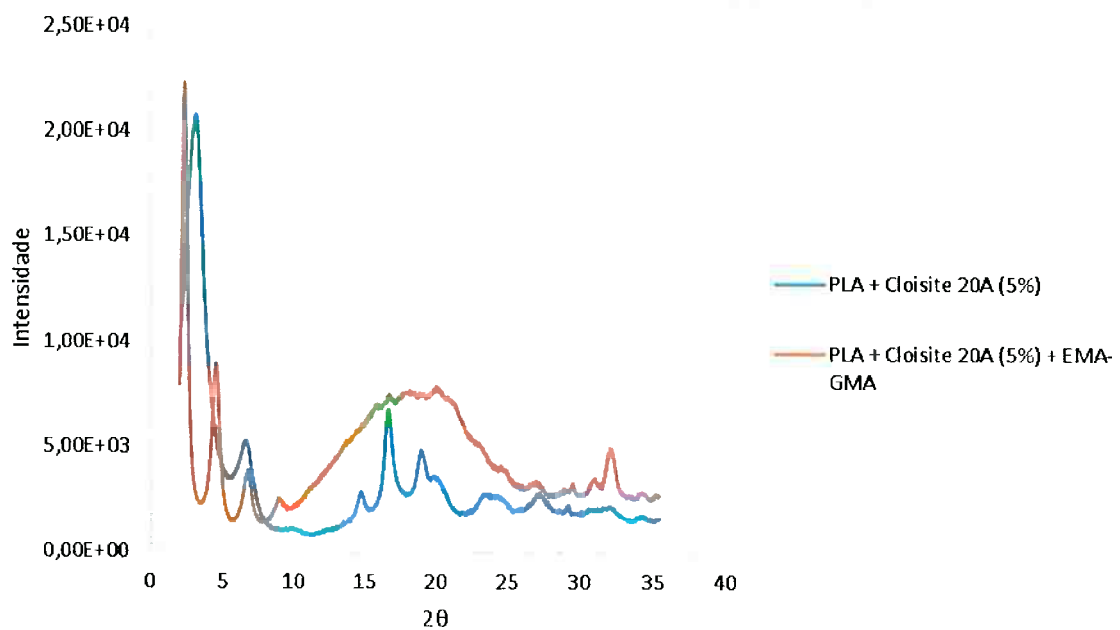


Figura 17 – Curvas obtidas por DRX da matriz PLA+Cloisite 30B e da composição 3 (PLA+Cloisite 30B+EMA-GMA).

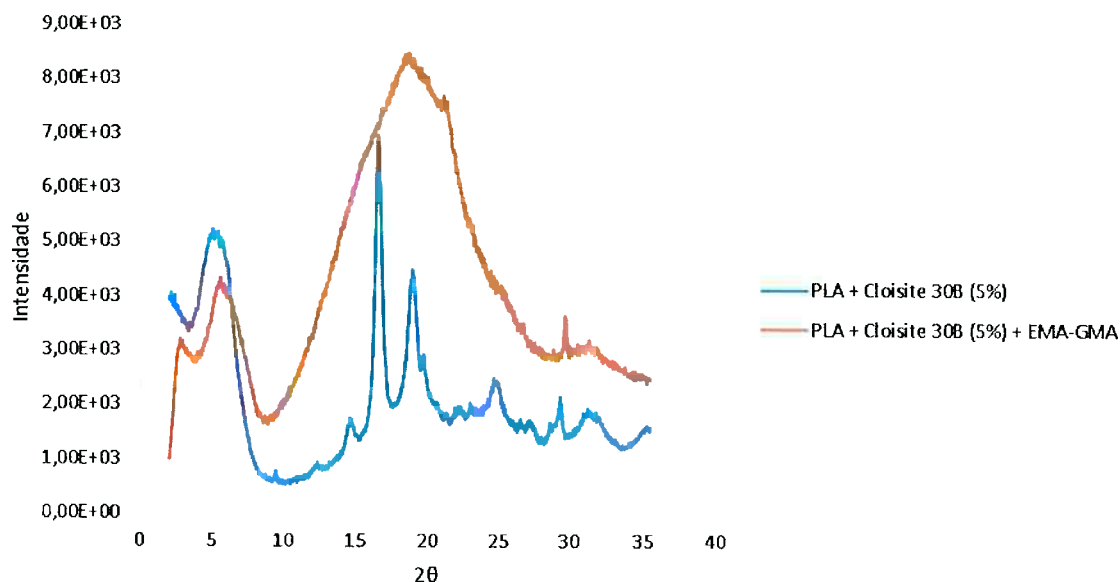


Tabela 8 - Espaçamento basal (d_{001}) das camadas da argila Cloisite e das misturas.

Amostras	$d_{001}(\text{nm})$
Cloisite 20A	2,47
Cloisite 30B	1,82
PLA+Cloisite 20A	2,77
PLA+Cloisite 20A+EMA-GMA	3,34
PLA+Cloisite 30B	1,75
PLA+Cloisite 30B+EMA-GMA	1,58

A partir das Figuras 16 e 17 e da Tabela 8 pode-se observar que as distâncias interlamelares referentes ao pico correspondente ao plano (100) da montmorilonita, após adição na fase matriz, aumentaram para os materiais que continham argila Cloisite 20A em suas composições em relação ao valor obtido para a argila pura e diminuiram para as amostras que continham argila Cloisite 30B em relação ao valor obtido para a argila Cloisite 30B pura. Desse modo, observa-se que houve formação de um nanocompósito

intercalado para os compostos com argila Cloisite 20A, enquanto que devido a diminuição do espaçamento basal para os compósitos com argila Cloisite 30B houve apenas a formação de um microcompósito convencional.

Assim, pode-se inferir que apesar do cisalhamento ao qual as amostras foram submetidas na extrusão com dupla rosca, não houve formação de nanocompósito esfoliado.

5.3 Ensaio mecânicos

Os resultados obtidos nos ensaios de resistência à tração e ao impacto Izod estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 9 - Resultados dos ensaios de resistência à tração e ao impacto Izod para as composições estudadas.

Composição	Resistência à Tração no ponto de escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Resistência ao impacto com entalhe (J/m)
1	31,88 ± 0,55	1,84 ± 0,25	3,82 ± 0,44	41,18 ± 13,36
2	29,63 ± 0,89	1,89 ± 0,11	5,60 ± 0,52	45,50 ± 9,39
3	37,26 ± 0,57	2,61 ± 0,13	2,25 ± 0,19	52,67 ± 8,62
4	34,97 ± 3,42	2,79 ± 0,19	1,49 ± 0,20	37,44 ± 9,57

Analisando a Tabela 8, observa-se que as composições formadas pela mesma argila (composições 1 e 2 contêm argila Cloisite 20A e composições 3 e 4 contêm argila Cloisite 30B) apresentam valores equivalentes de resistência à tração e módulo de elasticidade.

Contudo, a deformação na ruptura é significativamente menor na composição 1 (75%PLA - 5%Cloisite 20A – 20%EMA-GMA) em relação a composição 2 (73%PLA - 7%Cloisite 20A – 20%EMA-GMA). O contrário ocorre para as composições 3 e 4, que contêm Cloisite 30B, já que a composição com menor teor de argila apresentou maior valor de deformação na ruptura.

Silveira, E.B.^[10] analisou a blenda PLA/EMA-GMA na proporção mássica 80/20 e obteve como resultado de ensaio de resistência à tração:

- módulo de elasticidade: $2,3 \pm 0,3$ GPa
- Resistência a tração máxima: 37 ± 1 Mpa
- alongamento na ruptura: 43 ± 3 %

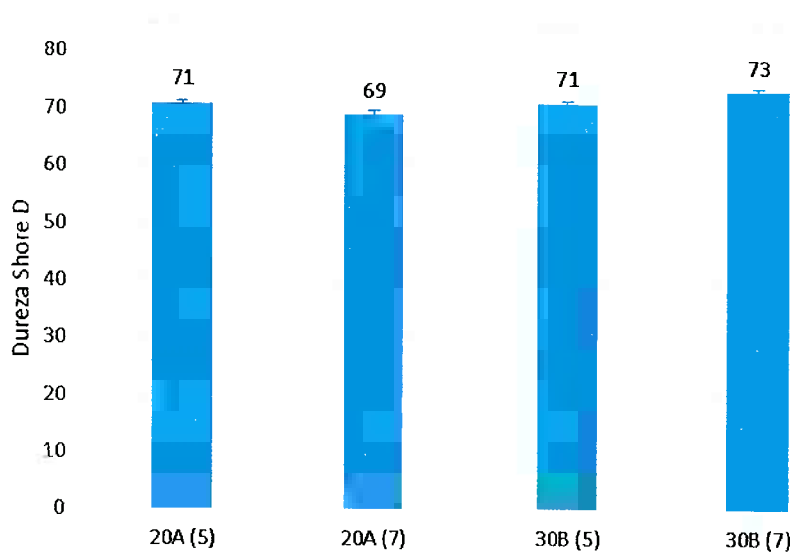
Ao contrário do que se esperava, a adição de carga rígida à blenda não manteve a tenacificação obtida pela incorporação do elastômero ao PLA, os valores de alongamento na ruptura sofreram redução de até 97%. A adição de argila Cloisite 30B à blenda não modificou significativamente o módulo de elasticidade e tensão máxima, contudo a adição de argila Cloisite 20A diminuiu o valor dessas propriedades.

Além disso, a partir da Tabela 8, pode-se observar que para as amostras que possuem Cloisite 20A em sua composição (composições 1 e 2), os valores de resistência ao impacto são equivalentes. Já para as composições que contêm Cloisite 30B, a composição que possui 5% de argila (composição 3) possui os maiores valores de resistência ao impacto, inclusive superiores ao dos materiais com Cloisite 20A, enquanto que a composição 4, que possui 7% de argila Cloisite 30B apresenta valores mais próximos ao PLA puro (~ 33 J/m), que é considerado um polímero rígido e frágil.

Silveira, E.B.^[10], em trabalho anterior avaliou que a blenda PLA/EMA-GMA na proporção 80/20 (%mássica) possui valor de resistência ao impacto 101 ± 8 J/m. Assim nota-se que houve significativa redução na tenacidade na blenda com a adição da OMMT.

Os resultados obtidos de Dureza Shore D para as composições estudadas estão indicados na Figura 18.

Figura 18 - Valores de Dureza Shore D para as composições estudadas



A Figura 19 indica que os valores de Dureza Shore D não apresentaram grandes variações entre as composições e baixo desvio padrão. Não houve variação significativa de propriedade ao comparar com o resultado obtido por *Silveira, E.B.* para a blenda PLA/EMA-GMA (80/20) de dureza Shore D 76 ± 2 .

Assim, pode-se inferir que as argilas não atuaram como carga de reforço e sim como carga inerte nas composições analisadas. Além disso, tendo em vista também os resultados de DRX e morfológicos obtidos, conclui-se que as argilas não atuaram como modificadores de impacto do PLA, provocando a perda em propriedades mecânicas, provavelmente por não estarem dispersas em escala nanométrica na fase matriz.

6. CONCLUSÕES

Quatro composições de híbrido formados pela adição de argilas OMMT (Cloisite 20A e Cloisite 30B) em PLA já tenacificado pelo elastômero etileno/éster acrílico/glicidil metacrilato (EMA-GMA) foram estudadas. A matriz (PLA+argila) foi obtida por extrusão em dupla-rosca, seguida por adição da carga borrachosa, pelo mesmo método. As principais conclusões obtidas neste trabalho foram:

- A microscopia obtida por AFM indicou que uma terceira fase por ter sido formada na interface entre o EMA-GMA e o PLA.

- Microscopias obtidas por MEV mostram que a fase borrachosa apresenta morfologia na forma de gotas irregulares, além de indicar menor adesão entre fase dispersa borrachosa e fase matriz, após a adição da fase argila, quando comparada à morfologia das amostras sem argila

- Curvas obtidas por DRX indicam que houve formação de nanocompósitos predominantemente intercalados, nas misturas de PLA/Cloisite 20A e PLA+Cloisite 20A + EMA-GMA enquanto nas misturas PLA/Cloisite 30B e PLA + Cloisite 30B + EMA-GMA houve somente a formação de microcompósito convencional. As altas taxas de cisalhamento as quais os materiais foram submetidos durante a extrusão não foram suficientes para promover a formação de nanocompositos com morfologia predominantemente esfoliada.

- Os ensaios mecânicos indicaram que as argilas não atuaram como modificadores de impacto para o PLA e não ajudaram na reversão do efeito colateral observado na blenda PLA/EMA-GMA, ou seja, o material multifásico PLA+Cloisite+EMA-GMA não apresentou melhorias em rigidez quando comparada à blenda e ao PLA puro.

7. BIBLIOGRAFIA

1. RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly(lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 3, p. 338–356, 2010a.
2. BRITO, G. F. et al. Efeito compatibilizante de uma argila organofílica na blenda PLA/terpolímero (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila). **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 4, p. 531–537, 2013b.
3. BRITO, G. F. et al. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. v. 2, p. 127–139, 2011c.
4. NATURE. **Biopolymers**. Disponível em:
<<http://www.nature.com/subjects/biopolymers>>. Acesso em: 13 ago. 2016d.
5. FECHINE, G. J. M. **Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. [s.l.] SciELO-Editora Mackenzie, 2013e.
6. GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly (Lactic Acid). v. 9, n. 2, 2002f.
7. TENN, N. E ff ect of Nanoclay Hydration on Barrier Properties of PLA / Montmorillonite Based Nanocomposites. [s.d.].
8. SOUZA, P. M. S. et al. PLA and Montmorilonite Nanocomposites: Properties, Biodegradation and Potential Toxicity. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 3, p. 738–759, 2013h.
9. LUNT, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. **New York**, v. 59, p. 145–152, 1998i.
10. SILVEIRA, E. B. **Estudo da tenacificação do PLA pela adição de elastômero termoplástico EMA-GMA**. [s.l.] University of São Paulo, 2015j.
11. FENG, L. et al. Mechanical, aging, optical and rheological properties of toughening polylactide by melt blending with poly(ethylene glycol) based copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 9, p. 1591–1600, 2013q.

12. HU, H.; ONYEBUEKE, L.; ABATAN, A. Characterizing and Modeling Mechanical Properties of Nanocomposites- Review and Evaluation. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v. 9, n. 4, p. 275–319, 2010k.
13. OKPALA, D. C. C. the Benefits and Applications of Nanocomposites. **International Journal of Advanced Engineering Technology**, v. 5, n. 4, p. 12–18, 2014l.
14. SHEN, L.; HAUFÉ, J.; PATEL, M. K. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. **Group Science, Technology and Society**, n. June, p. 41, 2009m.
15. RATHI, S. et al. Toughening semicrystalline poly (lactic acid) by morphology alteration. **Polymer**, v. 52, n. 19, p. 4184–4188, 2011n.
16. BRUNO, C. et al. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros : Uma revisão Development of Polymer Blends in order to Toughening of Polymers : A review. p. 67–80, [s.d.].
17. FIEGENBAUM, F. U NIVERSIDADE F EDERAL DO R IO G RANDE DO S UL ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DAS BLENDA S PP / PA6 E PA6 / EPR ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DAS BLENDA S PP / PA6 E PA6 / EPR. 2007p.
18. CAIRNCROSS, R. ET AL. Moisture Sorption, Transport, and Hydrolytic Degradation in Polylactide. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 5, p. 129–132, 2006r.
19. BRITO, G. et al. Toughening of Polylactide by Melt Blending with an (Ethylene / Methyl Acrylate / Glycidyl Methacrylate) Terpolymer Tenacificação do Poli (Ácido Láctico) pela Adição do Terpolímero (Etileno / Acrilato de Metila / Metacrilato de Glicidila) Toughening o. n. DECEMBER, 2011s.
20. RAQUEZ, J. M. et al. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10–11, p. 1504–1542, 2013t.
21. WANG, C.; KO, F. K. Effects of Nanoclays on the Biodegradable Nanocomposite. **Advanced Materials Research**, v. 149, p. 1722–1725, 2011u.

22. BAJPAI, P. K.; SINGH, I.; MADAAN, J. Development and characterization of PLA-based green composites: A review. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 27, n. 1, p. 52–81, 2014v.
23. FUKUSHIMA, K. et al. Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 10, p. 1646–1655, 2009w.
24. GIBSON, R. F. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. **Composite Structures**, v. 92, n. 12, p. 2793–2810, 2010x.
25. RUIZ-HITZKY, E.; VAN MEERBEEK, A. Chapter 10.3 Clay Mineral- and Organoclay-Polymer Nanocomposite. **Developments in Clay Science**, v. 1, n. C, p. 583–621, 2006y.
26. DUAN, Z.; THOMAS, N. L.; HUANG, W. Water vapour permeability of poly(lactic acid) nanocomposites. **Journal of Membrane Science**, v. 445, p. 112–118, 2013z.
27. ZHANG, K. et al. Supertoughened renewable PLA reactive multiphase blends system: Phase morphology and performance. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 15, p. 12436–12448, 2014aa.
28. SINHA RAY, S. et al. New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. **Polymer**, v. 44, n. 3, p. 857–866, 2002ab.
29. MRÓZ, P. et al. Thermochimica Acta Thermogravimetric and DSC testing of poly (lactic acid) nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 573, p. 186–192, 2013ac.
30. NATUREWORKS LLC. Ingeo TM Biopolymer 3251D Technical Data Sheet. p. 1–3, [s.d.].
31. AX, L. Lotader ® ax8900. [s.d.].
32. PLUTA, M.; JESZKA, J. K.; BOITEUX, G. Polylactide/montmorillonite

nanocomposites: Structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 7, p. 2819–2835, 2007af.

33. WANG, C. H.; KO, F. K. Effects of Nanoclays on the Biodegradable Nanocomposite. **Advanced Materials Research**, v. 148–149, p. 1722–1725, 2010ag.

34. MEYER, E. Atomic Force Microscopy. **Prog. Surf. Sci.**, v. 41, n. 10, p. 3–49, 1992ah.

35. MEYER, E. Atomic force microscopy. **Progress in Surface Science**, v. 41, n. 1, p. 3–49, 1992ai.

36. RESCH, R. et al. Lateral force microscopy and force modulation microscopy on SILAR-grown lead sulfide samples. **Applied Surface Science**, v. 120, n. 1–2, p. 51–57, 1997aj.

37. BRITO, G. F. et al. Tenacificação do poli(ácido láctico) pela adição do terpolímero (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila). **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 164–169, 2012ak.