

Thiago Rodrigues Herszkowicz

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS DE ECOVIO/ARGILA E
ECOVIO/NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

Dissertação apresentada ao Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de engenheiro.

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

SÃO PAULO

2014

Thiago Rodrigues Herszkowicz

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS DE ECOVIO/ARGILA E
ECOVIO/NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título de
engenheiro.

Área de concentração:

Engenharia de materiais

Orientadora: *Prof^a.Dr^a*. Ticiane Sanches Valera

SÃO PAULO

2014

Resumo

Estudar materiais biodegradáveis e renováveis é imprescindível em um cenário mundial que cada vez mais luta contra a poluição e busca novas fontes de matérias primas que sejam sustentáveis. No caso de nanocompósitos obtidos a partir de blendas forma-se um sistema complexo, e assim, a análise e confronto das novas propriedades com a microestrutura se torna fundamental para o entendimento deste tipo de material.

Compreendendo a importância desse tema, algumas propriedades mecânicas foram medidas, bem como as morfologias das amostras para cada composição foram obtidas. A blenda ECOVIO® e os nanocompósitos com as cargas Cloisite Sódica, Cloisite 30B e Nanosílica, obtidos, também foram submetidos a radiação UV. O comportamento das propriedades à medida que o tempo de exposição aumenta foi analisado com o objetivo de traçar um comportamento que esses materiais teriam se expostos a radiação natural.

Deve-se atentar ao leitor, que este trabalho não tem como ambição gerar um processo ou rota que resolva o problema de como se tratar os materiais descartados no meio ambiente, mas sim fazer um estudo da fotodegradação e suas implicações no material.

PALAVRAS-CHAVE: Blendas, nanocompósitos, fotodegradação, Ecovio, Cloisite Sódica, Cloisite 30B, Nanosílica.

Abstract

The study of biodegradable and renewable materials is essential in a global scenario, that is increasingly the combat pollution and it seeks new sources of raw materials, which are sustainable. In the case of nanocomposites from the blend, a complex system is formed, then, to understand perfectly this sort of material, the microstructure' analysis and the microstructure comparison with new properties, they both are essential.

Understanding the importance of this issue, some mechanical properties were measured and the morphology of the samples for each composition were obtained. The blend ECOVIO® and nanocomposites with loads Cloisite Sodium, Cloisite 30B and Nanosilica obtained, they were also subjected to UV radiation. The behavior of the properties was analyzed according the increase on the exposure time, in order to draw a behavior that these materials would be when exposed to natural radiation.

This graduate thesis has not the ambition to create a process or route that solves the problem of how to handle the materials discarded in the environment, this graduate thesis objective to make a study of photobleaching and its implications in the material.

Keywords: Blends, nanocomposites, photobleaching, Ecovio, Cloisite Sodium, Cloisite 30B, Nanosilica.

Agradecimentos

A *Prof^a.Dr^a*. Ticiane Sanches Valera pela orientação, paciência e por conduzir o trabalho de forma agradável. Sua atenção foi de extrema importância de modo a elucidar todas as etapas desta pesquisa. Professora, agradeço imensamente não só a condução deste trabalho como também as excelentes aulas durante a graduação, que foram decisivas para que eu terminasse o curso. MUITO OBRIGADO.

Ao meu colega de laboratório e amigo, mestrando Kleber Vaccioli, ao qual devo muito, e muito deste trabalho teve sua contribuição; além disso foi um grande co-orientador ao longo da confecção desta pesquisa.

Ao meu irmão Haroldo, que é como um pai para mim, e foi o verdadeiro responsável por eu estar aqui.

A minha mãe pelas orações, conversas e conselhos.

A minha Tia Valéria, pela ajuda imensa na minha permanência em São Paulo, pela receptividade em finais de semanas e feriados, e por todo tipo de apoio que possa ter recebido.

A minha Tia Deborah que me ajudou durante toda minha vida.

Ao meu pai Haroldo que apesar de não ter conhecido deixou muitas saudades.

A minha namorada Patrícia, que foi muito companheira durante todos esses anos, sem sua ajuda não teria suportado toda a pressão a que fui submetido.

Ao meu grande amigo Henrique B.Pereira. Pelas inúmeras caronas, pelas inúmeras ajudas em diversos momentos, pelas parcerias nos trabalhos, por ter me aguentado todo esse tempo sem reclamar, pelo ânimo contagiante que sempre ajudava a seguir em frente.

Ao meu amigo William Lacerda Mourão. Cabra prestativo e batalhador. Agradeço os conselhos em diversos momentos difíceis e confusos.

Ao meu amigo Renato Lopes pela ajuda intelectual em diversas disciplinas na poli, sempre respondendo as minhas inúmeras dúvidas na medida do possível, além das conversas muito informativas sempre abordando todo tipo de tema, o que tornou os intervalos e almoços muito mais descontraídos.

Ao meu amigo Pedro Henrique Torelli pelas piadas muito engraçadas, idas ao cinema, conversas sem sentido que tornaram nosso trajeto muito mais divertido.

Aos meus amigos Alexander Petzhold pela camaradagem, ao meu amigo Rodolfo Ozaki por sua prestatividade.

A todos amigos que não poderia colocar por falta de espaço, agradeço por percorrerem comigo este percurso tão longo.

Índice de figuras

Figura 1- Ciclo de reciclagem de polímeros	4
Figura 2-Esquema de ciclo de vida do carbono.....	7
Figura 3- Síntese do lactídeo.	8
Figura 4- Polimerização do PLA.	8
Figura 5-Estrutura do ECOFLEX®.	9
Figura 6-Taxa de conversão.....	10
Figura 7- Blenda Ecoflex + PLA dando Ecovio.....	14
Figura 8- Módulo de elasticidade X Elongação no ponto de ruptura.	17
Figura 9-Estrutura molecular da sílica.....	18
Figura 10-merização do $\text{Si}(\text{OH})_4$ formando compostos de maior peso molecular que darão origem as nanopartículas.	18
Figura 11- Folhas tetraédricas (a) e octaédricas (b).	20
Figura 12- Ilustração do empilhamento de camadas com folhas do tipo 2:1.....	20
Figura 13- Exemplos de cátions de sais de amônio quaternários utilizados com surfactantes em nanocompósitos: (a)Octadecil Trimetil de Amônio(b)Diocadecil Dimetil de Amônio(c)Dodecil Vinilbenzil Dimetil de Amônio.....	22
Figura 14- Reações interlamelares.	22
Figura 15- Forma final após adição de surfactante.	23
Figura 16-Esquema básico da preparação de argilas organofílicas.	24
Figura 17-Microcompósito (a), Nanocompósito intercalado (b), Nanocompósito esfoliado (c).25	
Figura 18-Aleatório (a), Alinhado (b), Floculado (c).	26
Figura 19-Representação de uma cadeia polimérica pela teoria de de Gennes.	27
Figura 20-O comprimento “b” se movimenta de A para C ao longo da cadeia. Quando atravessa o monômero B, esse último é deslocado por uma quantidade b.	27
Figura 21- Reações de Norrish.	29
Figura 22- Iniciação.	29
Figura 23- Propagação.	30
Figura 24-Término.	30
Figura 25-Reação de hidrólise.	31
Figura 26-Rota de fotodegradação do PLA.	32
Figura 27-Representação da estrutura da montmorillonita.	34
Figura 28-Estrutura química da Cloisite 30B, onde T é 65%C18, 30%C16, 5%C14.	37
Figura 29- fluxograma da metodologia de confecção dos nanocompósitos.	40
Figura 30- Aparato desenvolvido para adição de cargas na extrusora. A alimentação ocorre na segunda zona de alimentação da extrusora.	41
Figura 31-Amostra pós-UV.	45
Figura 32-Resultado do ensaio de resistência à tração no ponto de escoamento em função do tempo de exposição das amostras à radiação UV.	47
Figura 33-Resultado do ensaio do módulo de Elasticidade versus tempo de exposição das amostras a radiação UV.	48
Figura 34-Resultado do ensaio de alongamento versus tempo de exposição das amostras a radiação UV.	49

Figura 35-Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod em função do tempo de exposição à radiação UV.	51
Figura 36-Resultados do ensaio de resistência ao impacto em função do tempo de exposição à radiação UV.	52
Figura 37-Micrografias obtidos por microscopia ótica do ECOVIO puro e dos compósitos. Todas as imagens foram obtidas com aumento de 100x com luz polarizada.	53
Figura 38-Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura, os aumentos são indicados em cada imagem.	55
Figura 39-Índice de carbonila X Tempo de exposição das amostras ao UV.....	60

Índice de tabelas

Tabela 1- Classificação do teste de biodegradação em função do crescimento da colônia.....	5
Tabela 2- Microorganismos tipicamente usados em testes de biodegradabilidade de polímeros.	6
Tabela 3- Condições para ocorrência de proliferação de microrganismos.....	6
Tabela 4- Propriedades do PLA.	9
Tabela 5-Testes toxicológicos.	10
Tabela 6-Perfil de propriedades gerais do ECOFLEX.	11
Tabela 7-Perfil de propriedades do ECOVIO.	15
Tabela 8-Propriedades típicas dos polímeros utilizados.....	17
Tabela 9- Dados técnicos Cloisite Sódica.	34
Tabela 10- Dados técnicos Cloisite 30B.....	37
Tabela 11- Dados físicos-químicos do Aerosil 200.	38
Tabela 12-Condições do processamento	42
Tabela 13-Condições de ensaios	43
Tabela 14-Nomenclatura as composições de nanocompósitos.....	44

Sumário

1. Introdução	1
2. Objetivo	2
3. Revisão Bibliográfica	3
3.1. Reciclagem	3
3.1.1 Reciclagem mecânica	4
3.1.2. Reciclagem química	4
3.1.3. Reciclagem energética	4
3.2. Materiais biodegradáveis	5
3.2.1. Motivação para a pesquisa de materiais biodegradáveis	6
3.2.2. Propriedades mecânicas dos polímeros biodegradáveis	7
3.3. PLA	8
3.3.1. Propriedades do PLA	9
3.4. ECOFLEX	9
3.4.1. Biodegradação ECOFLEX	9
3.4.2. Toxicidade	10
3.4.3. Propriedades gerais	11
3.4.4. Propriedades típicas	12
3.4.5. Principais aplicações	13
3.5. Ecovio	13
3.5.1. Principais produtos ECOVIO	14
3.5.2. Perfil de propriedades	15
3.5.3. Propriedade típicas	16
3.5.4. Principais vantagens da utilização do ECOVIO	16
3.5.5. Propriedades mecânicas do Ecovio®	17
3.6. Sílica Coloidal	18
3.7. Argilas	19
3.7.1. Definição das argilas	19
3.7.2. Definição de argilomineral	19
3.7.3. Cátions trocáveis	20
3.7.4. Sais quaternários de amônio e argilas	21
3.7.5. Morfologia pós-adsorção das macromoléculas organofílicas no espaço interlamelar	22
3.8. Métodos de preparação de argilas organofílicas	23

3.9. Nanocompósitos de matriz polimérica	24
3.9.1. Preparação de nanocompósitos.....	26
3.10 Fotodegradação	28
3.10.1 Fotodegradação ECOVIO	31
4. Morfologia de blendas	33
5. Materiais, métodos e equipamentos	34
5.1. Materiais	34
5.2. Equipamentos	39
5.3. Método de obtenção do nanocompósito de matriz polimérica	39
5.4. Método de obtenção do nanocompósito irradiado.....	42
5.5. Métodos de caracterização	43
5.5.1. Microscopia óptica	43
5.5.2. Caracterização das propriedades Mecânicas	43
5.5.3. Caracterização da morfologia de microestrutura	44
5.5.4. Caracterização da estrutura molecular	44
5.5.5. Nomenclatura adotada para os nanocompósitos	44
6. Resultados e discussões	45
6.1. Análise visual	45
6.2. Ensaio de resistência a tração	46
6.3. Ensaio de resistência ao impacto Izod	51
6.4. Micrografias	53
6.5. MEV	55
6.6. Índice de Carbonila.....	59
7. Conclusões.....	61
8. Referências Bibliográficas	63

1. Introdução

A necessidade do uso de materiais que agredam menos a natureza associados à busca crescente pela produção de materiais renováveis conduz a pesquisa de materiais biodegradáveis e sustentáveis que em parte são obtidos a partir de cultivo, por exemplo, do milho, bagaço de cana etc. Um material muito presente nas pesquisas atuais é o ECOVIO® marca registrada BASF. Esse material é uma blenda polimérica composta por ECOFLEX® marca registrada BASF e PLA (Ácido Polilático). O ECOFLEX® é um copoliéster biodegradável (o primeiro 100% biodegradável produzido) e reciclável, indicado para a produção de filmes para agricultura, embalagens e sacolas plásticas. Esse produto não deixa nenhuma substância tóxica no solo em seu processo de decomposição, que ocorre em poucas semanas em ambientes propícios, como as centrais de compostagem. O PLA é um poliéster biodegradável obtido por fermentação bacteriana da glicose extraída do milho, sendo, portanto renovável. Assim, se obtém uma blenda com características biodegradáveis e renováveis. A sinergia das propriedades do ECOFLEX® e PLA trazem um elevado benefício quando focamos as propriedades mecânicas, por exemplo, o polímero produzido pela BASF é mais macio enquanto que o PLA é mais rígido, resultando assim em um material semi-flexível. Apesar dos esforços para a produção de blendas que proporcionem características cada vez melhores, quando comparamos polímeros biodegradáveis com os demais plásticos temos uma discrepância em suas propriedades mecânicas e térmicas, além disso, quando os comparamos com metais temos uma diferença muito grande relacionada à capacidade de barreira a gás. Uma forma de melhorar todas as desvantagens mencionadas seria incorporar materiais argilosos mais substâncias orgânicas compatibilizantes. Neste presente trabalho, faremos uso de argilas de dimensões nanométricas compatibilizadas por sais quaternários e analisaremos seus efeitos na capacidade de biodegradação e resistência mecânica do material ECOVIO®, ou nanocompósito de matriz polimérica.

2.Objetivo

- Obter nanocompósitos de matriz polimérica, com as nanocargas Cloisite sódica, Cloisite 30B e Nanosílica;
- Caracterizar mecanicamente e morfológicamente esse material;
- Discutir o efeito da carga na fotodegradação do material, bem como o efeito da fotodegradação nas propriedades do material;

3. Revisão Bibliográfica

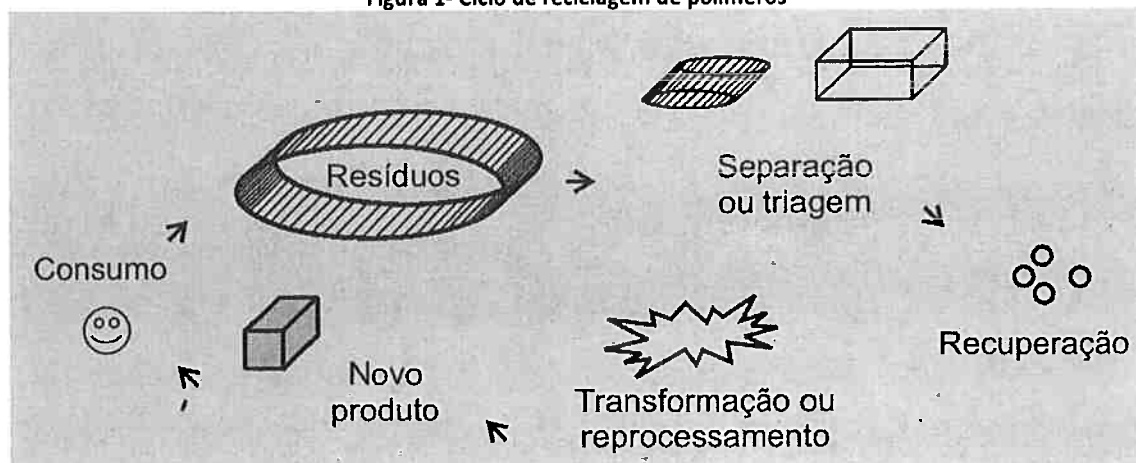
3.1. Reciclagem

Podemos definir reciclagem como um processo de transformação de materiais, previamente separados, de forma a possibilitar a sua recuperação [1]. A necessidade de reciclar está relacionada à crescente pressão por um mundo mais ecológico, ou seja, o impacto ambiental deve ser minimizado, contudo, o principal fator é econômico. A minimização de resíduos implica na redução do volume a ser armazenado, transportado e tratado, além de aumentar a vida útil de aterros sanitários. Ainda temos a diminuição dos problemas de saúde pública (contaminação) o que pode levar a uma redução de gastos por parte do governo. Por último a reciclagem é essencialmente menos dispendiosa em relação a gasto de produção, um produto reciclado é mais barato que um produto feito a partir de materiais virgens. Assim poderíamos incluir na definição de reciclagem feita anteriormente o trecho “...que seja economicamente viável”.

A reciclagem é feita a partir de duas fontes diferentes, a primeira relacionada a descartes industriais durante seus processos, e a segunda a partir do lixo produzido pela sociedade (produtos pós-consumo). Resíduos industriais em sua maior parte são reciclados localmente, ou seja, durante o processo de fabricação rebarbas, peças danificadas, ou fora de especificação são recolocadas no processo de forma mais imediata. Algum material que porventura não possa ser reaproveitado deve receber o tratamento adequado, para depois ser descartado. Vale notar que uma grande forma de evitar a produção de resíduos está relacionada a produtividade, em outras palavras redução na própria fonte geradora. A reciclagem de materiais pós-consumo é feita de maneira formal e informal, através de coletores individuais ou cooperativas.

De modo geral quase todo tipo de material é reciclado, entre os mais procurados destacam-se: papel, papelão, plásticos, vidros, metais. Os plásticos têm alcançado excelente aceitação do mercado devido a existência da tecnologia de processamento e a versatilidade de aplicação deste material reprocessado. A Figura 1 mostra o processo básico de reciclagem em que as etapas principais são a separação (triagem, identificação) e o reprocesso do material separado.

Figura 1- Ciclo de reciclagem de polímeros



Fonte [1]

A seguir alguns tipos de reciclagem serão apresentados de forma resumida. Foram selecionados os tipos mais comuns e usuais de reciclagem, como a reciclagem mecânica, reciclagem química e reciclagem energética.

3.1.1 Reciclagem mecânica

A reciclagem mecânica consiste em transformar através de processos operacionais o material rejeitado em grânulos. Podem ser produzidos dois tipos de grânulos, um de excelente qualidade que deverá produzir objetos com propriedades muito próximas caso fosse utilizada matéria-prima virgem, e um segundo tipo de qualidade inferior normalmente proveniente do pós-consumo[1].

3.1.2. Reciclagem química

A reciclagem química se refere a processos que conduzem o material a sua forma primária, ou seja, ocorre a produção de matérias-primas petroquímicas básicas como combustíveis ou até mesmo no monômero formador do polímero[1].

3.1.3. Reciclagem energética

A reciclagem energética tem como objetivo a recuperação de parte da energia contida e gasta na produção de um determinado material, para isso o material deve ser compactado e incinerado[1].

3.2. Materiais biodegradáveis

Segundo o dicionário Aurélio biodegradação é a decomposição de uma substância biodegradável, e entende-se por biodegradável aquela substância suscetível de decomposição por microrganismos[2]. Apesar de esta definição parecer completa, o sentido que ela deveria representar ainda não está muito bem definido. A biodegradação deve ser um processo atóxico, ou seja, quando os microrganismos consomem o material como fonte de alimento não pode haver liberação de substâncias que provoquem danos ao meio ambiente[3]. Além disso, a biodegradação em condições naturais de pressão e temperatura deve ser um processo rápido sem provocar danos ao meio ambiente[3]. Vale observar que os conceitos de velocidade de decomposição e danos ao meio ambiente são definidos por normas internacionais. A biodegradação pode ocorrer em vários níveis (definidos também por normas), que dependem do grau de recobrimento de um material em meio adequado à reprodução de colônias de microrganismos[3]. Assim com todas as condições definidas temos a classificação por grau como indicado na Tabela 1.

Tabela 1- Classificação do teste de biodegradação em função do crescimento da colônia.

Grau 1	10% coberto
Grau 2	10 a 30% coberto
Grau 3	30 a 60% coberto
Grau 4	60 a 100% coberto

Fonte:[3]

Sendo a máxima biodegradabilidade (100%) definida pelo grau 4. Os microrganismos típicos usados em testes de biodegradabilidade são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2- Microorganismos tipicamente usados em testes de biodegradabilidade de polímeros.

Fungos	Aspergillus Niger, Aspergillus flavus, Chaetomicum globosum, Penicillium funiculosum, Pullularia pullulana
Bactérias	Pseudomonas aeruginosa, Bacillus Cereus, Coryneformes bacterium, Bacillus sp
Actinomicetas	Streptomicetaceae

Fonte: [3]

As condições básicas para que esses microrganismos se reproduzam se encontram resumidas na Tabela 3.

Tabela 3- Condições para ocorrência de proliferação de microrganismos.

	Tipo de respiração	pH	Temperatura
Fungos	Aeróbicas	Entre 4,5 e 5,0	Até 45, sendo a faixa ótima de 30 a 37
Bactérias	Aeróbicas ou anaeróbicas	Entre 5,0 e 7,0	Ampla faixa
Actinomicetas	Aeróbicas	Entre 5,0 e 7,0	Ampla faixa

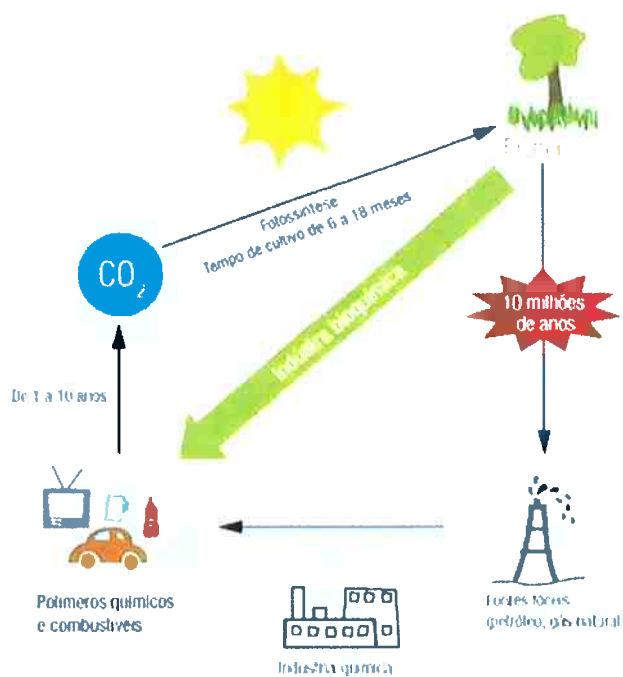
Fonte [3]

3.2.1. Motivação para a pesquisa de materiais biodegradáveis

As principais razões para a pesquisa de materiais biodegradáveis estão relacionadas à sustentabilidade, combustíveis fósseis como fontes finitas de matéria prima e meio ambiente. A sustentabilidade é a capacidade de ser sustentável, portanto, podemos fazer um balanço matemático relacionando o que entra (matéria prima) com o que sai (produção). Esse balanço nos diz a capacidade que uma determinada população tem de se manter. Caso a necessidade de consumo seja maior que a quantidade de matéria prima disponível ocorre o uso de matérias primas de origens fósseis. Alguns problemas estão relacionados a este tipo de insumo, o primeiro é a poluição, e o segundo que é o principal motivo de discussão é quanto à disponibilidade. Em um momento a matéria orgânica que foi reservada ao longo de milhões de anos vai se esgotar. Para contornar

esse problema temos que nos valer de outra fonte igualmente confiável. Materiais biodegradáveis são uma possível solução, pois, possuem ciclo de vida curto, permitindo o rápido reciclo do material base, ou seja, não é necessário esperar milhões de anos até que ocorra degradação. Outro ponto muito importante é a questão ambiental. Após apenas pouco mais de um século o ser humano sente as consequências do abuso inconsequente com o descarte de substâncias prejudiciais ao meio ambiente. Por exemplo, as sacolas plásticas são responsáveis pela morte de um milhão de aves marinhas e de 100 mil tartarugas por ano, que confundem o material com alimento[4], assim como o tempo de vida de uma sacola biodegradável é menor que sacolas fósseis, as chances desse tipo de problema ocorrer diminuem drasticamente. A Figura 2 ilustra o ciclo de vida do carbono.

Figura 2-Esquema de ciclo de vida do carbono.



Fonte [5]

Assim podemos definir que carbono renovável é a relação em que o tempo de produção e tempo de consumo possuem a mesma ordem de grandeza[5].

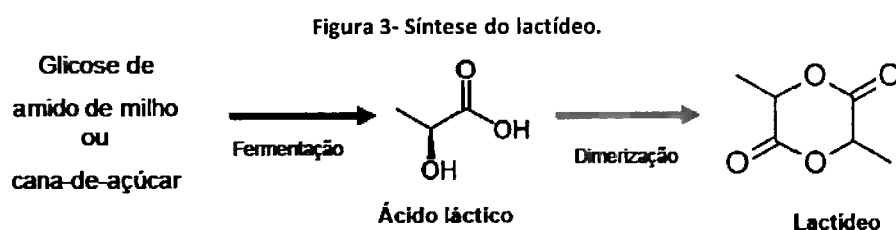
3.2.2. Propriedades mecânicas dos polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis possuem baixo desempenho mecânico quando comparado com polímeros sintetizados a partir do petróleo[3]. Assim faz-se uso de

blendas e adição de cargas que possibilitam melhora pela sinergia das propriedades individuais. Durante o decorrer deste estudo faremos uso de blendas com cargas minerais nanométricas compatibilizadas por sais quaternários.

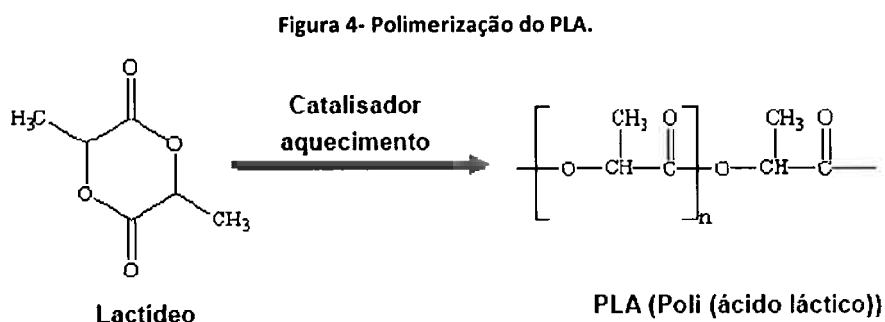
3.3. PLA

O PLA (Ácido Polilático) é um polímero biodegradável obtido da fermentação bacteriana da cana de açúcar, milho, leite e outras fontes de ácido láctico, portanto, renovável. O esquema básico da síntese do monômero do PLA é mostrado na Figura 3.



Fonte [6]

Esse polímero é um poliéster alifático termoplástico cuja estrutura está representada na Figura 4.



Fonte [6]

3.3.1. Propriedades do PLA

A Tabela 4 indica algumas faixas para as propriedades do PLA.

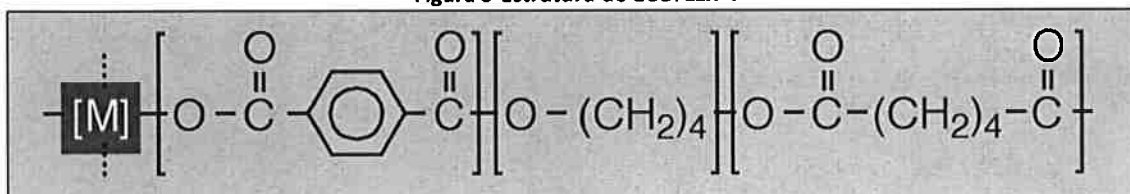
Tabela 4- Propriedades do PLA.

	Densidade (g/cm ³)	Índice de fluidez (g/10min)	Módulo Elástico (MPa)	Taxa de alongação (%)	Resistência ao impacto Izod (J/m)
PLA	1,23-1,25	0,20-37	598-9500	1,0-10	13-33

3.4. ECOFLEX

O ECOFLEX® ou Poli[(adpato de butileno)-co-(tereftalato de butileno)] é um plástico 100% biodegradável e atende a todas as normas internacionais. Trata-se de um copoliéster estatístico baseado em Ácido Tereftálico, 1,4-Butanodiol, Ácido Adípico cuja unidade fundamental está representado na Figura 5 [5]:

Figura 5-Estrutura do ECOFLEX®.



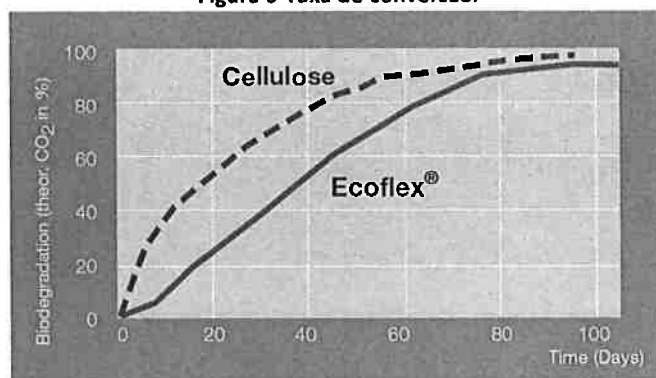
Fonte [5]

O ECOFLEX® possui estrutura modular, desenvolvida com a intenção de equilibrar as propriedades mecânicas, de processabilidade e capacidade de biodegradar.

3.4.1. Biodegradação ECOFLEX

O polímero ECOFLEX tem uma excelente capacidade de degradação quando comparado com a degradação da celulose, como mostra a Figura 6.

Figura 6-Taxa de conversão.



Fonte [6]

Devemos notar que após apenas 80 dias o material apresenta taxa de conversão de mais de 90%, muito próximo a celulose que é um material biodegradável natural.

3.4.2. Toxicidade

Outro ponto positivo é em relação a baixa toxicidade do ECOFLEX®, sendo um material muito confiável ambientalmente. A Tabela 5 mostrada a seguir mostra alguns testes toxicológicos:

Tabela 5-Testes toxicológicos.

Teste	Resultados
Toxicidade aguda em peixes	LC50(96 h) > 100 mg/L Não danoso aos organismos aquáticos
Toxicidade aguda em “daphnia” EEC 84/49 C.2	EC50(48 h) > 100 mg/L
Toxicidade aguda em alga	EC50(48 h) > 100 mg/L
Toxicidade em minhoca EC50OECD 207	Sem efeitos nas maiores concentrações
Toxicidade em planta terrestre OECD 208	Sem efeitos nas maiores concentrações
Irritação primária de pele em coelho OECD 404	> 4000 mg/kg não irritante

Irritação primária da membrana da mucosa de coelho OECD 405	Não irritante
Porco da índia OECD 406 (teste Buehler modificado)	Não sensibilizante
LD50rato (oral) OECD 423	Praticamente não tóxico após uma única ingestão
Teste Ames OECD 471	Substância não mutagênica
Fonte [5]	

3.4.3. Propriedades gerais

As propriedades gerais do ECOFLEX são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6-Perfil de propriedades gerais do ECOFLEX.

Propriedades	Unidade	Método	ECOFLEX®F	PE-LD
Densidade	g/cm ³	ISO1183	1,25-1,27	0,922-0,925
MRF 190°C,[374°F], 2,16Kg	g/10min	ISO1133	2,7-4,9	0,6-0,9
MRF 190°C,[374°F], 2,16Kg	ml/10min	ISO1133	2,5-4,5	0,8-1,2
Temperatura de fusão	°C	DSC	110-120	111
Dureza Shore D	-	ISO868	32	48
VICAT VST A/50	°C	ISO306	90	96

Transparência	%	ASTM D1300	82	89
Taxa de permeabilidade				
Oxigênio	cm ³ /(m ² *d*bar)	DIN53380	1400	2900
Vapor D'água	g/(m ² *d)	DIN53380	170	1,7

Fonte [5]

3.4.4. Propriedades típicas

Algumas propriedades típicas possíveis são:

- Possibilita produção de filmes com espessura mínima inferior a 15 µm.
- Apresenta propriedades mecânicas e aspecto de filme similares a um filme de PEBD.
- Facilmente processável em equipamentos para produção de filmes de PEBD e PEAD.
- Maior resistência ao rasgo em relação ao PEBD e altíssimo alongamento na ruptura (superior a 700%).
- Alta taxa de transmissão de vapor d'água (WVTR).
- Menores temperaturas de massa durante extrusão (120°C a 150°C).
- Excelentes soldabilidade e características de impressão (não há necessidade de aplicação de tratamento Corona).
- Pode ser laminado com outras estruturas ou coextrudado.
- Altamente compatível com produtos de fontes renováveis (amido, pó de madeira, papel).
- Além de ser 100% biodegradável e compostável, é também reciclável.

- Já possui tipos com conteúdo predominantemente renovável [5].

3.4.5. Principais aplicações

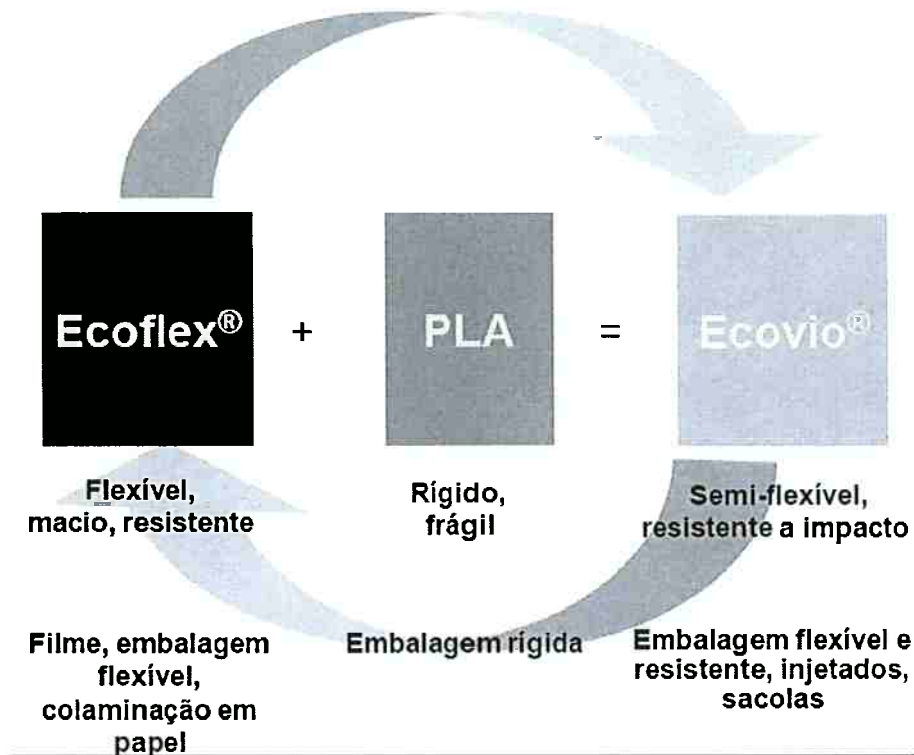
As principais aplicações do ECOFLEX® são:

- Filmes para agricultura;
- Cling film;
- Estruturas laminadas ou coextrusadas;
- Embalagens em geral;
- Recobrimento de papel (extrusion coating) e/ou de embalagens baseadas em amidos [5].

3.5. Ecovio

ECOVIO® é uma blenda polimérica baseada parcialmente em matéria prima de fonte renovável. É um material polimérico 100% biodegradável baseado em dois polímeros o ECOFLEX® e o PLA como mostra a Figura 7.

Figura 7- Blenda Ecoflex + PLA dando Ecovio.



Fonte [5]

O ECOFLEX tem como função melhorar as propriedades normalmente inferiores dos polímeros de fontes renováveis, no caso o PLA.

3.5.1. Principais produtos ECOVIO

Os produtos mais produzidos com ECOVIO são:

- Filme flexíveis;
- Extrusão;
- Termoformagem;
- Injeção;
- Sacolas plásticas em geral (sacolas compostáveis);
- Envelopes institucionais;
- Embalagens flexíveis em geral;

- Shrink film;
- Recobrimento de papel (extrusion coating);
- Embalagens semi-rígidas (sopradas, termoformadas e injetadas);

3.5.2. Perfil de propriedades

O perfil das propriedades gerais do ECOVIO é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7-Perfil de propriedades do ECOVIO.				
Propriedades	Unidade	Método	ECOFLEX®F	PE-LD
Densidade	g/cm ³	ISO1183	1,24-1,26	0,922-0,925
MRF	g/10min	ISO1133	<2,5	0,6-0,9
190°C,[374°F], 2,16Kg				
MRF	ml/10min	ISO1133	-	0,8-1,2
190°C,[374°F], 2,16Kg				
MRF	ml/10min	ISO1133	3,0-6,5	-
190°C,[374°F], 5Kg				
Temperatura de fusão	°C	DSC	110-120	111
	°C	DSC	140-155	-
Dureza Shore D	-	ISO868	59	48
VICAT VST A/50	°C	ISO306	68	96
Haze	%	ASTM D1300	58	-
Taxa de permeabilidade				
Oxigênio	cm ³ /(m ² *d*bar)	DIN53380	600	-
Vapor D'água	g/(m ² *d)	DIN53380	92	-

Fonte [5]

3.5.3. Propriedade típicas

Algumas propriedades típicas são:

- Filmes apresentam alta rigidez, resistência mecânica e resistência ao impacto de dardo.
- Comportamento mecânico do filme semelhante a um filme de PEAD.
- Aspecto perolado, devido à presença do PLA.
- Podem ser obtidos filmes com espessura inferior a 15µm.
- Altamente compatível com o Ecoflex®, que pode ser utilizado para aumentar o alongamento dos filmes de Ecovio® puro.
- Excelentes soldabilidade e características de impressão, não sendo necessária a aplicação de tratamento Corona.
- Temperaturas de massa na extrusão entre 140°C e 160°C.
- Como o Ecoflex®, pode ser facilmente pigmentado, sempre utilizando-se masterbatches veiculados em Ecoflex®.
- Material 100% biodegradável e compostável, podendo também ser reciclado [5].

3.5.4. Principais vantagens da utilização do ECOVIO

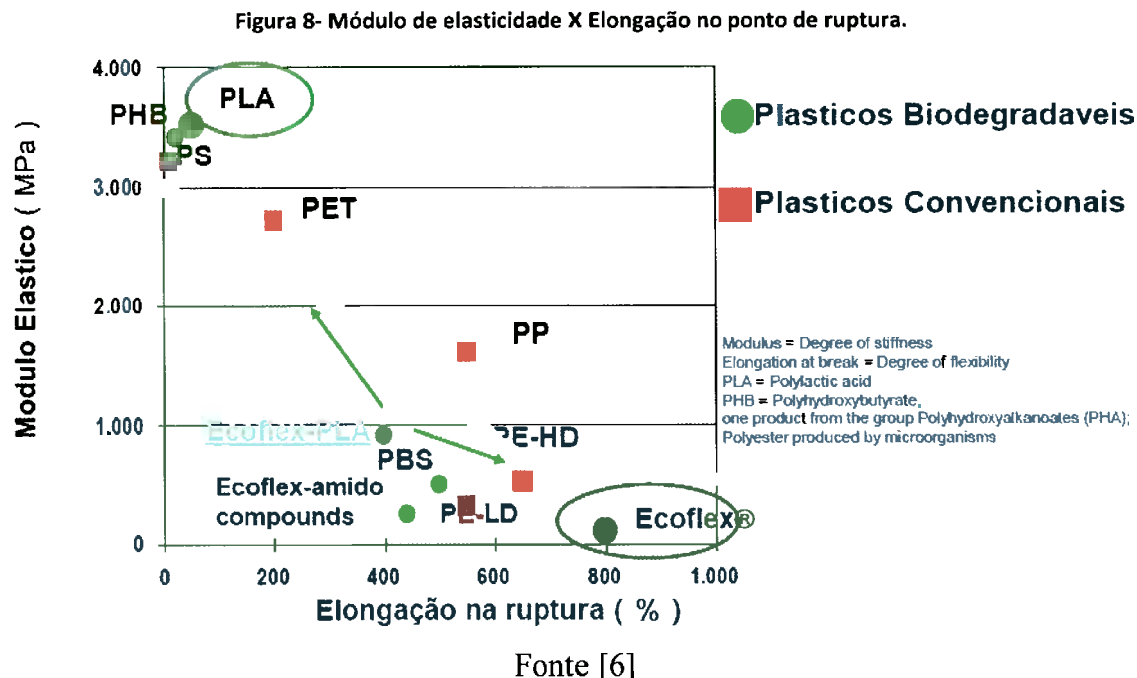
Algumas vantagens da utilização do ECOVIO® são:

- Boa processabilidade em linhas de extrusão de PEBD para revestimentos convencionais;
- Não adere ao rolo de resfriamento, pode ser usado em rolos foscos ou brilhantes;
- Excelente adesão ao papel –variação de acordo com o substrato e tecnologia de revestimento;
- Boa estabilidade térmica até 260°C;
- Excelente processabilidade em máquinas para revestimentos de copos com PEBD.
- Boa resistência a riscos;
- Barreira à gordura, líquidos, aromas e óleos minerais;
- Alta permeabilidade de vapor d'água, porém controlável;
- Soldabilidade do PEBD em temperaturas entre 20 e 30°C inferiores aos valores de

PEBD.

- Boa printabilidade utilizando álcool e/ou corantes base água [5].

Além disso, o ecovio cobre uma ampla faixa de propriedades como mostra a Figura 8.



Enquanto o Ecoflex® possui alta elongação e baixo modulo de rigidez o PLA possui baixa elongação e alto modulo de rigidez, propiciando assim muitas possíveis combinações associadas às diversas propriedades.

3.5.5. Propriedades mecânicas do Ecovio®

Da Figura 8 podemos inferir algumas propriedades mecânicas representados pela Tabela 8.

Tabela 8-Propriedades típicas dos polímeros utilizados

	Módulo de Elasticidade (Mpa)	Alongamento na Ruptura (%)
PLA	~3500	~50
Ecoflex	~100	~800
Ecovio	~100-3500	~50-800

Fonte [6]

3.6. Sílica Coloidal

Um processo para se obter a sílica coloidal é por meio da polimerização controlada do hidróxido $\text{Si}(\text{OH})_4$ a partir do ácido sílico. O ácido sílico é diluído em água até que atinja seu limite de solubilidade que é próximo a 100 ppm a temperatura ambiente. A partir desta concentração começa a ocorrer a polimerização desse ácido formando a estrutura da Figura 9 [17].

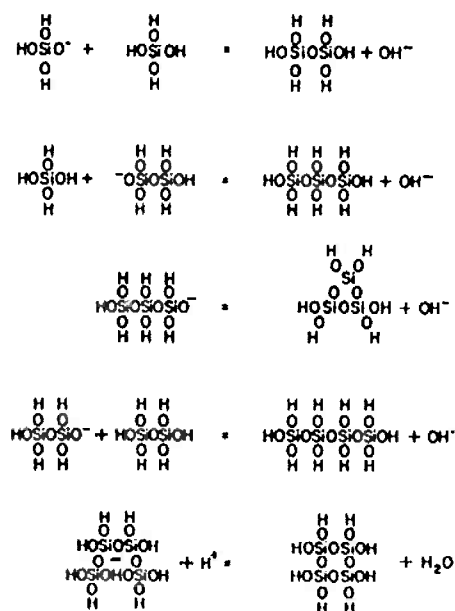
Figura 9-Estrutura molecular da sílica.



Fonte [17]

No início, quando a molécula ainda se encontra relativamente curta, há uma grande concentração de hidroxila na cadeia. A medida que a polimerização ocorre, a cadeia principal formada por Si-O cresce e predomina sob a forma de anéis como mostra o esquema na Figura 10 [17].

Figura 10-merização do $\text{Si}(\text{OH})_4$ formando compostos de maior peso molecular que darão origem as nanopartículas.



Fonte [17]

Esses anéis servem de sítio de nucleação, de modo que o tamanho final desejado é obtido por meio do controle da temperatura, presença de sal e principalmente do PH da suspensão [17].

3.7. Argilas

É necessário definir-se a substancia argila. Esse material é de grande importância, pois pode ser aplicado como carga/reforço, e ainda é relativamente barato. O material argila foi utilizado nesse trabalho e será detalhado adiante.

3.7.1. Definição das argilas

Argila é uma rocha finamente dividida, constituída em sua maioria por argilominerais, além de minerais não-argilominerais, matéria orgânica e outras impurezas [20].

3.7.2. Definição de argilomineral

Os argilominerais são silicatos de alumínio hidratados, podendo conter elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio e lítio [20].

Com relação ao termo argilomineral uma série de definições podem ser citadas:

- Constituição: filossilicato ou não [7];
- Propriedade: confere a argila a capacidade de deformar plasticamente quando úmida, e dureza quando desidratado [7];

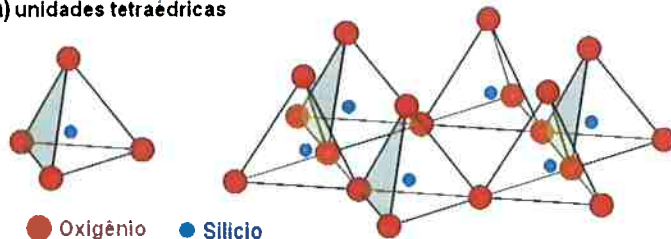
Como o argilomineral filossilicato é o principal constituinte das argilas é válido definir pela estrutura dos filossilicatos [7]:

- Estrutura dos Filossilicatos: folhas tetraédricas bidimensionais contínuas com os tetraedros ligados por três vértices comuns e com o vértice restante livre. Essas folhas estão ligadas a folhas octaédricas[7].

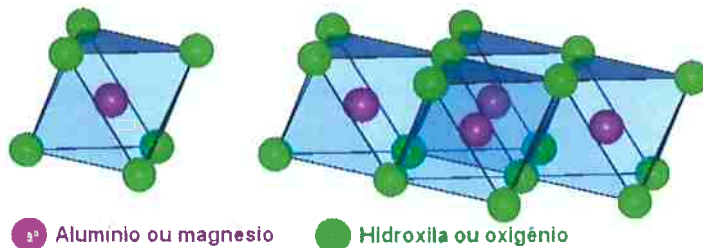
A combinação dessas folhas determina uma lamela (camada), sendo que a junção de uma folha tetraédrica com uma octaédrica produz uma camada difórmica (1:1) ou uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas formando uma camada trifórmica (2:1). As Figuras 11 e 12 a seguir ilustram as folhas e camadas:

Figura 11- Folhas tetraédricas (a) e octaédricas (b).

a) unidades tetraédricas

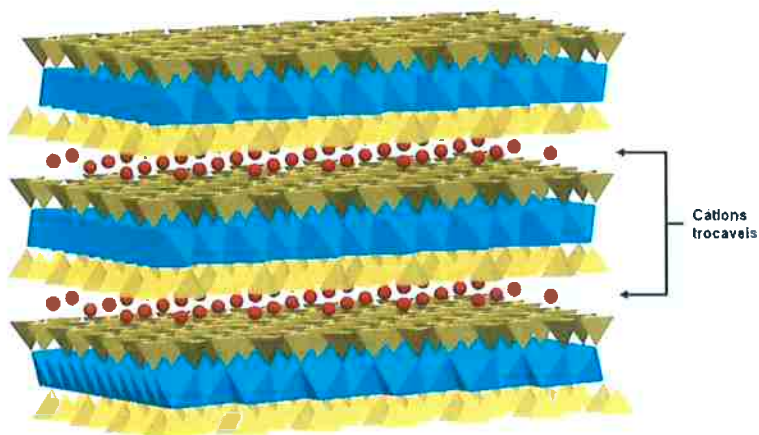


b) unidades octaédricas



Fonte [8]

Figura 12- Ilustração do empilhamento de camadas com folhas do tipo 2:1.



Fonte [8]

Essas camadas podem apresentar espessura na ordem de 1 nm e o comprimento se estende de 30nm até alguns micrômetros.

3.7.3. Cátions trocáveis

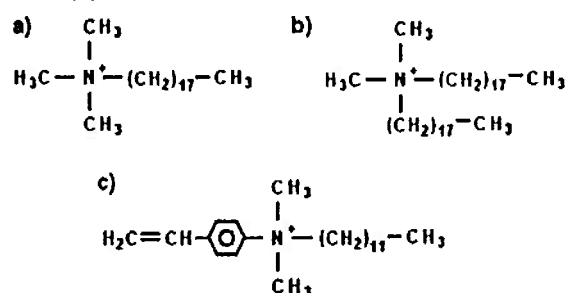
Essas camadas podem ser neutras, ou carregadas negativamente de acordo com a estequiometria, por exemplo, se o Al^{3+} das posições tetraédricas for trocado por Si^{4+} a carga resultante é negativa. Essa variação de carga nas folhas permitem a troca dos cátions no espaço interlamelar, como mostra a Figura 12. Existem vários

argilominerais, tais como Caulinita, Haloisita, Crisotila, sendo que os principais são os filossilicatos. Neste trabalho vamos abordar os filossilicatos esmectitas. Esmectitas são filossilicatos 2:1 com densidade de carga de 0,2 a 0,6 por célula unitária. As esmectitas podem ter seus cátions das posições tetraédricas e octaédricas trocados, além do cátion da posição interlamelar, afetando assim a carga final da estrutura[7]. A troca de íons na estrutura lamelar é uma propriedade fundamental, pois assim, é possível colocarmos estruturas orgânicas que possibilitem a mudança superficial dessas esmectitas de modo que se tornem compatíveis com a matriz polimérica. A substituição isomórfica em esmectitas é a principal causa da alta capacidade de troca catiônica que este material possui. A maior parte dessa substituição ocorre por troca no espaço interlamelar proporcionando uma alta capacidade de troca catiônica (CTC)[7]. O argilomineral montmorilonita, do grupo das esmectitas, têm fórmula da célula unitária $0,67M^+(Al_{2,33}Mg_{0,67}Si_8O_{20}(OH)_4)$ onde M^+ é o cátion trocável, caso esse cátion seja Na^+ teremos uma bentonita sódica[3]. Como conclusão podemos reforçar que a combinação de partículas de dimensões coloidais que lhe atribuem uma enorme área específica da ordem de $60m^2/g$ (esmectitas)[3] com a capacidade de troca catiônica permitem a obtenção de cargas nanométricas com grande capacidade de interação com uma possível matriz orgânica.

3.7.4. Sais quaternários de amônio e argilas

Existem muitas combinações de argilas e substâncias orgânicas e a mais importante delas é a obtida pela combinação de argilas esmectitas sódicas e sais quaternários de amônio[3]. Esses sais são responsáveis pela introdução de hidrofobicidade na esmectitas sódicas, tornando-as organofílicas. Os cátions orgânicos que substituem os inorgânicos nos espaços interlamelares agem como surfactantes. Existe uma “cabeça” positiva que interage e é atraída pela superfície negativa da argila e na outra ponta há uma “cauda” orgânica (geralmente hidrocarboneto de 12 a 20 carbonos) que interage com a matriz polimérica[8]. Abaixo Figura 13 ilustra alguns sais quaternários de amônio.

Figura 13- Exemplos de cátions de sais de amônio quaternários utilizados com surfactantes em nanocompositos:
(a) Octadecil Trimetil de Amônio (b) Dioctadecil Dimetil de Amônio (c) Dodecil Vinilbenzil Dimetil de Amônio.

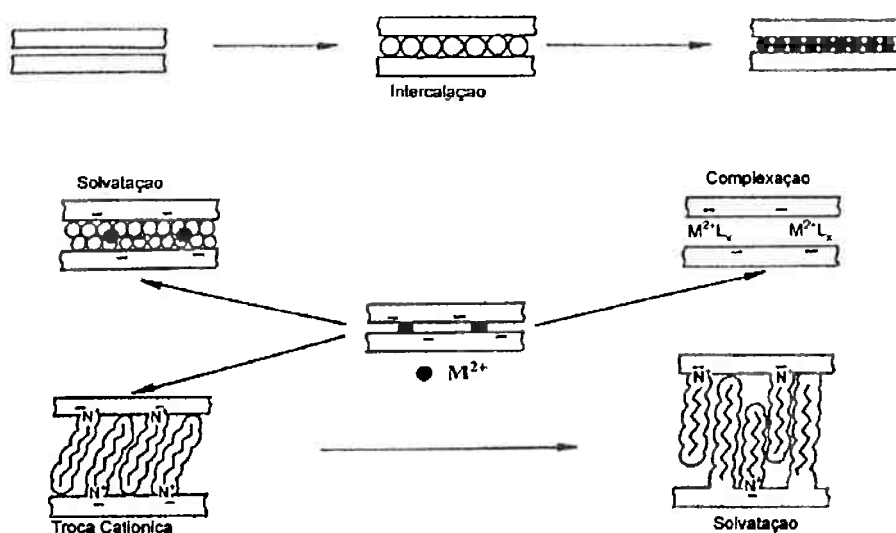


Fonte [8]

3.7.5. Morfologia pós-adsorção das macromoléculas organofílicas no espaço interlamelar

As cadeias organofílicas podem se ajustar em diversas conformações, existem modelos tradicionais que a partir da medida do espaço interlamelar com a premissa de que as cadeias surfactantes são retilíneas inferem em possíveis formas para a intercalação [8]. A seguir a Figura 14 ilustra a teoria.

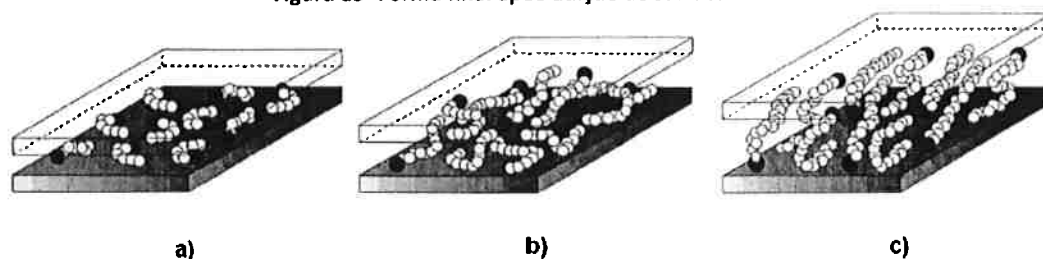
Figura 14- Reações interlamelares.



Fonte [7]

A primeira sequência mostra a intercalação, ou seja, ocorre a penetração do surfactante na galeria da argila. A segunda Figura, 15, mostra a mudança na estrutura do material após a interferência do surfactante que dependem da densidade de empacotamento das moléculas, da temperatura, e do comprimento das cadeias[8]. Entretanto análises de espectros de infra vermelho (FTIR) mostram que os surfactantes apresentam conformações do tipo gauche, implicando na possibilidade de haver caudas dobradas aleatoriamente. Assim foi sugerido o modelo representado a Figura 15[8]:

Figura 15- Forma final após adição de surfactante.



Modelos de arranjo de surfactantes entre lamelas de silicatos sugeridos por Vaia et al.: a) moléculas curtas, isoladas entre si, b) moléculas de comprimento intermediário, c) moléculas longas. Os círculos abertos representam segmentos CH₂ e os círculos fechados correspondem às cabeças catiônicas

Fonte [8]

Assim foi notado que quanto maior a distância, entre cadeias, menor é o comprimento das moléculas e maior a temperatura que ocorre formação do tipo gauche, pois as moléculas terão maior mobilidade para tomar a conformação característica[8]. A importância do entendimento da morfologia final da combinação surfactante-argila está relacionado ao empacotamento que ocorrerá. Por exemplo, a formação do tipo gauche implica em melhor empacotamento das moléculas de surfactante e isso influencia diretamente no espaço interlamelar e por consequência, na troca dos cátions metálicos pelas moléculas orgânicas[7].

3.8. Métodos de preparação de argilas organofílicas

Não há um consenso sobre o melhor modo de preparação de argilas organofílicas. O objetivo principal do preparo consiste em maximizar a entrada de cátions orgânicos

adsorvidos pelo menor número possível de cátions livres[7]. O processo básico de obtenção de argilas organofílicas é apresentado no esquema da Figura 16.

Figura 16-Esquema básico da preparação de argilas organofílicas.

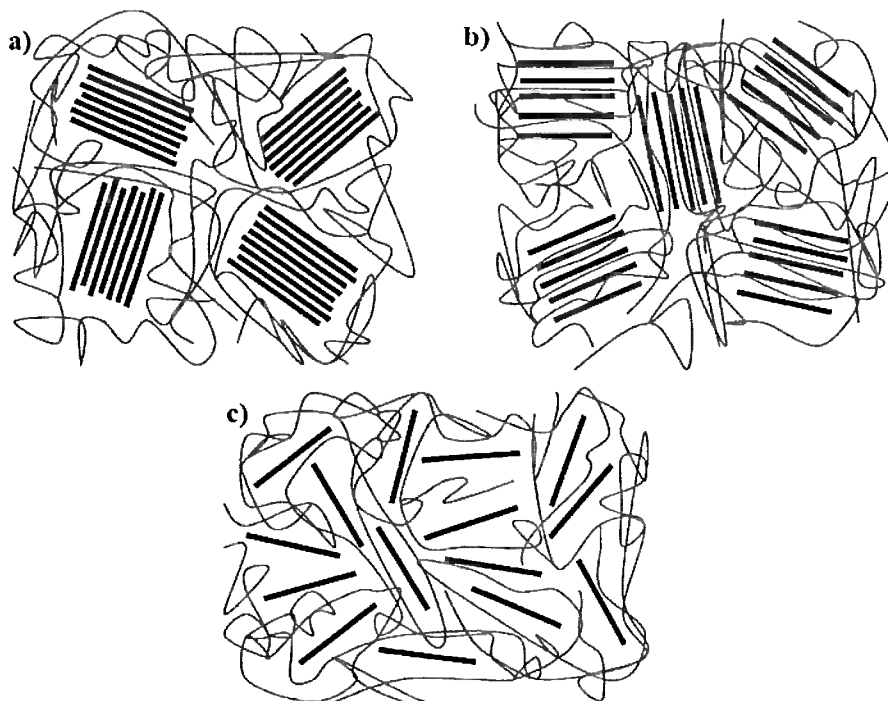


Fonte: autor

3.9. Nanocompósitos de matriz polimérica

De acordo com sua microestrutura existem basicamente dois tipos de nanocompósitos, os intercalados e os esfoliados, que se encontram ilustrados na Figura 17.

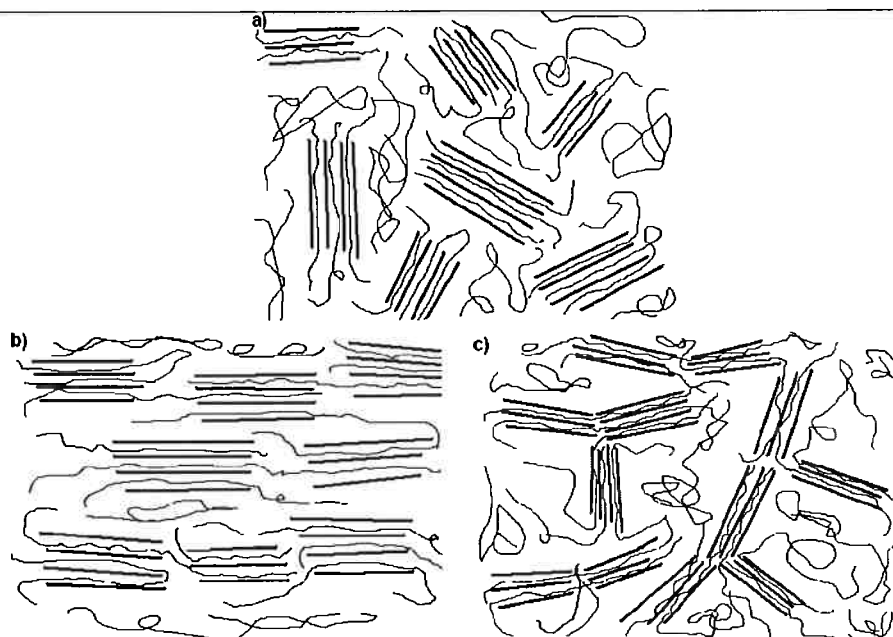
Figura 17-Microcompósito (a), Nanocompósito intercalado (b), Nanocompósito esfoliado (c).



Fonte [8]

Na Figura 17 têm-se as estruturas indicadas (a), (b) e (c). A primeira representa a tentativa de obtenção de um nanocompósito que não esfoliou e nem intercalou. Provavelmente isto ocorreu devido a não organofilização da argila, assim as lamelas do filossilicato não se afastam e não permitem a entrada do polímero. No segundo caso a Figura 17b mostra moléculas de polímero que conseguiram interagir e entrar no espaço entre as lamelas da argila afastando-as de modo sutil. No terceiro caso a separação é mais radical, ocorre separação total das lamelas e afastamento, fazendo com que fiquem distribuídas uniformemente[8]. Além disso, deve-se atentar ao fato de que a estrutura intercalada pode apresentar variações, pois há casos em que o distanciamento das lamelas foi tão pequeno (na ordem do diâmetro de uma macromolécula) que ainda se considera a presença de tactóides. Entenda-se por tactóides as estruturas formadas pelo empilhamento das unidades estruturais. Essas unidades estruturais por sua vez são constituídas por lamelas e material interlamelar [7]. Esses tactóides podem apresentar diferentes distribuições espaciais, dispersos de diferentes formas. Essas distribuições são apresentadas na Figura 18.

Figura 18-Aleatório (a), Alinhado (b), Floculado (c).



Fonte [8]

Deve-se reforçar que o objetivo é obter estrutura esfoliada ou parcialmente esfoliada, pois, muitas propriedades, como barreira a gases e resistência a tração, associadas com esse tipo de material podem ser função da esfoliação das lamelas da argila[3].

3.9.1. Preparação de nanocompósitos

A preparação de nanocompósitos de matriz polimérica pode ser feita dos modos[3]:

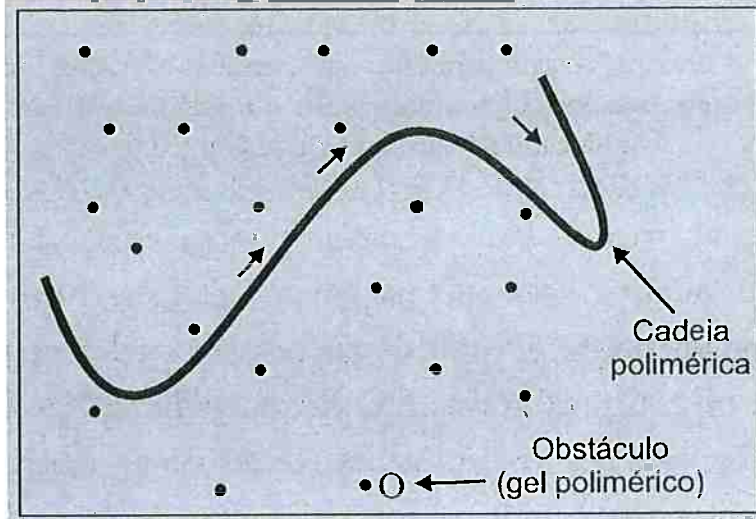
- Polimerização in situ (via suspensão, emulsão ou solução);
- Processamento no estado sólido;

-Processamento no estado fundido;

Apesar dos vários métodos citados acima, no presente trabalho vamos nos ater ao método de **processamento no estado fundido**. Este método é o mais utilizado pela indústria, pois, além de não haver necessidade do uso de solventes evitando assim problemas ambientais, pode ser facilmente processado em extrusoras ou misturadores[8]. O processo consiste em aquecer o polímero até uma temperatura acima da T_g , temperatura de amolecimento, ou T_f , temperatura de fusão, com posterior

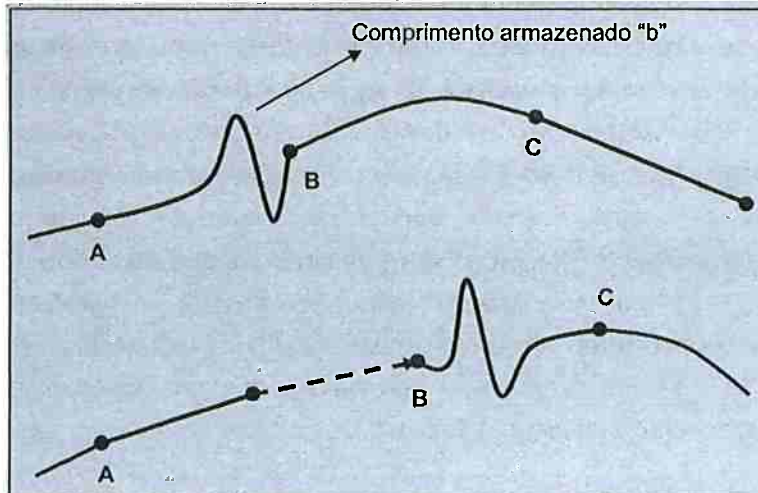
cisalhamento que ajuda dispersão da argila e consequentemente na velocidade do processo, já que a cinética de intercalação por reptação é lenta. Assim podemos avaliar que devido à dificuldade do polímero se difundir nas galerias da argila, prejudica e dificulta a obtenção de estruturas completamente esfoliadas [8]. O movimento de reptação é mostrado nas Figuras 19 e 20.

Figura 19-Representação de uma cadeia polimérica pela teoria de de Gennes.



Fonte [9]

Figura 20-O comprimento "b" se movimenta de A para C ao longo da cadeia. Quando atravessa o monômero B, esse último é deslocado por uma quantidade b.



Fonte [9]

3.10 Fotodegradação

Os materiais poliméricos quando expostos a luz passam por processos de oxidação que modificam sua estrutura molecular e por consequência degradação das propriedades mecânicas bem como alteração em sua coloração. A mudança das propriedades de um dado material exposto a radiação se deve a alteração de sua estrutura molecular, como quebra das cadeias e diminuição da massa molar, formação de reticulações, ou até mesmo por formação de subprodutos que intensifiquem a degradação [12]. A degradação pelo processo de fotodegradação envolve duas etapas, cisão de cadeia e reticulação. Na ausência de reticulação, a cisão das cadeias principais conduz a diminuição do peso molecular ponderal médio, M_w e o peso molecular numérico médio, M_n ; ao contrário quando só ocorre reticulação M_w cresce muito mais rapidamente que M_n [12]. Motivo da diferença é que quando ocorre reticulação o número de moléculas maiores aumenta, o peso M_w é sensível ao tamanho das moléculas e não ao número delas. A degradação das macromoléculas poliméricas podem ocorrer por diversos mecanismos intra- ou intermolecular, tais como oxidação, despolimerização, reticulação ou cisão das ligações químicas. O mecanismo que atuará dependerá do material e do modo como foi processado, além disso, ao que ele foi exposto [13].

De um modo geral, a cisão de cadeia, assim como qualquer tipo de degradação tem início com o rompimento de uma ligação covalente e formação de um radical (na maioria dos casos) [13]. A formação desses radicais podem se dar pela incidência de luz (nesse presente trabalho UV), calor, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico ou biológico [13]. Quando a cisão da cadeia se dá pela absorção da energia proveniente da luz, é dito que ocorre fotólise [13]. A absorção dessa energia se dá nos grupos cromóforos como por exemplo as ligações duplas que permitem que o elétron fique disponível e efetue a reação. Outros grupos cromóforos são os anéis aromáticos e grupo carbonila, sendo estes grupos conhecidos como intrínsecos; além disso, impurezas provenientes do processamento podem absorver a luz e dar início as reações, tais grupos são ditos extrínsecos [13].

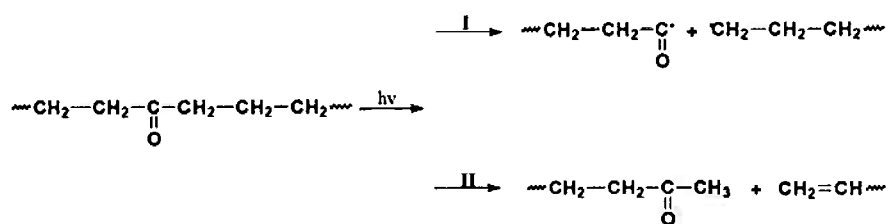
Quando o radical se forma pode ocorrer duas situações, a primeira seria a continuidade da cisão das moléculas, ou seja, propagação desse radical; por outro lado pode ocorrer rearranjo intra- e intermolecular desses radicais, sendo o resultado a ciclização para

intramolecular e reticulação para intermolecular [13]. Deve-se observar que a reticulação aumenta Mw, ao passo que a cisão diminui Mw [13].

Neste trabalho os polímeros utilizados foram os poliésteres. A seguir é descrita a rota característica de fotodegradação desses materiais.

Para as poliamidas e poliésteres os principais mecanismos envolvendo fotodegradação são dados pelas reações de Norrish do tipo 1 e tipo 2 [13]. Esse mecanismo atua nos grupos contendo a ligação C=O (carbonilas) [13], como ilustra a Figura 21.

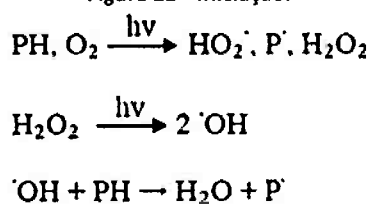
Figura 21- Reações de Norrish.



Fonte [13]

Após as reações de Norrish, formam-se produtos com um elétron disponível ou estabilizados com dupla ligação. Podem ocorrer reações com oxigênio caso este esteja presente, dessa forma a fotodegradação é do tipo foto oxidativa, como mostram as reações na Figura 22.

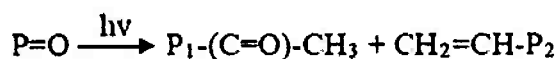
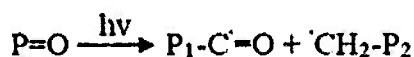
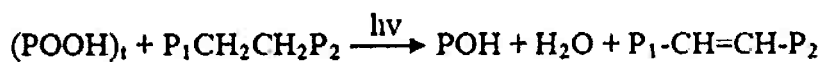
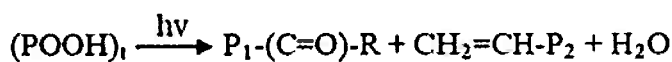
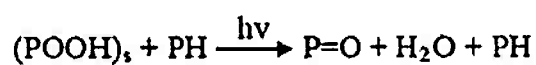
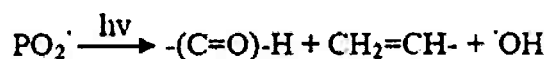
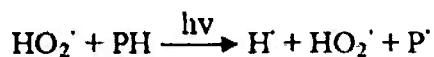
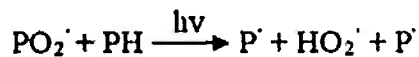
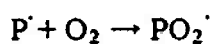
Figura 22- Iniciação.



Fonte [19]

A propagação se dar por meio de reações auto catalíticas, onde o radical é consumido e formado, dando continuidade ao processo. Essas reações são complexas e ocorrem de inúmeras maneiras como mostra o esquema na Figura 23.

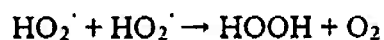
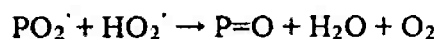
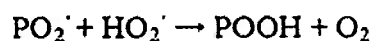
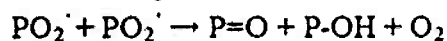
Figura 23- Propagação.



Fonte [19]

Por fim o termino das reações é representado no esquema da Figura 24.

Figura 24-Término.



Fonte [19]

Onde :

- **P** = radical polimérico;

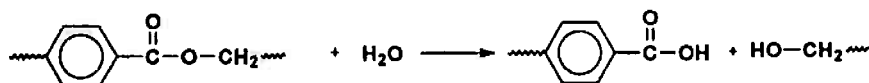
- **s** e **t** = radicais secundário e terciário, respectivamente;

- $h\nu$ = energia do fóton da radiação UV, sendo que h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação.

Pode-se observar que os produtos formados contêm grupos carbonila e carboxila.

Durante o processamento pode ocorrer degradação por hidrólise, já que em altas temperaturas, próximo ao amolecimento a molécula de água pode reagir com a ligação do poliéster (no caso o Ecoflex) C-O-C e formar o respectivo ácido carboxílico [13]. Caso ocorra reação de hidrólise haverá formação de grupos carboxila, dessa forma uma possível análise por FTIR-Infravermelho por transformada de Fourier poderá apontar esse tipo de degradação. A Figura 25 ilustra a hidrólise de um poliéster:

Figura 25-Reação de hidrólise.



Exemplos de cátions de sais de amônio quaternário utilizados como surfactantes em nanocompósitos:
a) octadecil trimetil amônio. b) dioctadecil dimetil amônio, c) dodecil vinilbenzil dimetil amônio.

Fonte [13]

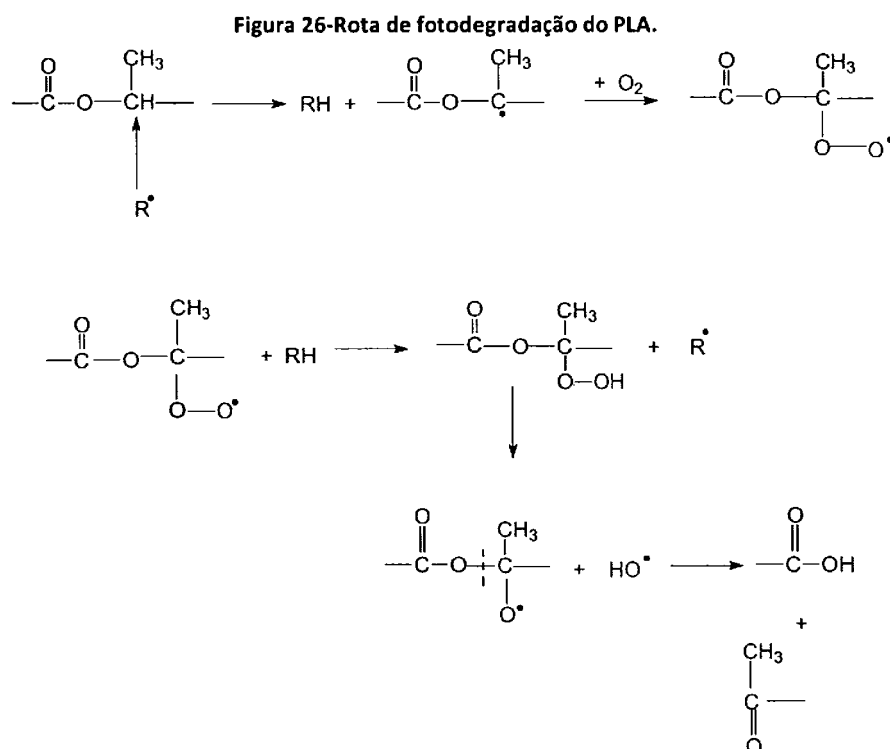
Assim, de acordo com o exposto, vê-se a necessidade da discussão dos mecanismos de degradação apresentados, já que os produtos esperados estão associados a estes mecanismos pré-estabelecidos, caso contrário a formação de outros produtos implicariam em algum mecanismo diferente decorrente das particularidades do material, como por exemplo a adição de cargas que poderiam vir a interferir nos mecanismos de degradação.

3.10.1 Fotodegradação ECOVIO

A fotodegradação do ECOVIO deve ser feita com base nos seus polímeros base. Desse modo, analisou-se a fotodegradação do PLA e do ECOFLEX em separado.

3.10.1.1 Fotodegradação PLA

O esquema abaixo, Figura 26, mostra a rota de fotodegradação (fotoxidação) do PLA. Nota-se a formação de carbonila e um grupo carboxila como produto.



Fonte [12]

3.10.1.2 Fotodegradação do ECOFLEX

O mecanismo exato da fotodegradação do ECOFLEX não é apresentado devido à dificuldade literária de encontrá-lo. Contudo, o mecanismo geral apresentado anteriormente ilustra os produtos obtidos, que consistem em grupos carbonilas e hidroxilas, da mesma forma como ocorreu na rota foto-oxidativa do PLA no esquema da figura 26.

4. Morfologia de blendas

A literatura indica que os polímeros PLA e PBAT apresentaram transição vítrea em torno de 67 °C e -20 °C, respectivamente. No caso da blenda, a Tg do PBAT diminuiu de -20 °C a -29,9°C sem mudança significativa na Tg da fase matriz de PLA. Isto confirma falta de equilíbrio interfacial entre PLA e PBAT e formação de duas morfologias de fases dispersas [14].

5. Materiais, métodos e equipamentos

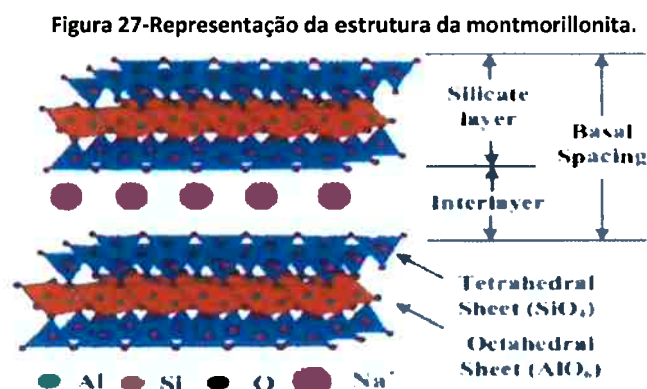
Nesse tópico serão descritos os materiais utilizados, a metodologia empregada e os respectivos equipamentos.

5.1. Materiais

Os materiais utilizados nesse trabalho foram:

- ECOVIO® C2224 marca registrada BASF, que apresenta 45% em massa de PLA;
- Cloisite Sódica;

É uma montmorillonita natural com fórmula química $Na_{0,33}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ [10], fornecida por Southern Clay Products Inc. Representada na Figura 27.



Fonte [10]

Alguns dados técnicos deste material estão indicados na Tabela 9.

Tabela 9- Dados técnicos Cloisite Sódica.

Physical Properties	Metric	English	Comments
Specific Gravity	2.86 g/cc	2.86 g/cc	-----
Bulk Density	0.1994 g/cc	0.007205 lb/in ³	Loose

	0.3356 g/cc	0.01212 lb/in ³	Packed
Loss On Ignition	7.0 %	7.0 %	-----
Particle Size	<= 2.0 µm	<= 2.0 µm	10%
	<= 6.0 µm	<= 6.0 µm	50%
	<= 13 µm	<= 13 µm	90%
Mechanical Properties	Metric	English	Comments
Hardness, Shore D	83	83	5% Cloisite® reinforced Nylon 6
Tensile Strength, Ultimate	101 MPa	14600 psi	5% Cloisite® reinforced Nylon 6
Elongation at Break	8.0 %	8.0 %	5% Cloisite® reinforced Nylon 6
Modulus of Elasticity	4.657 GPa	675.5 ksi	5% Cloisite® reinforced Nylon 6
Flexural Modulus	3.78 GPa	548 ksi	5% Cloisite® reinforced Nylon 6

Izod Impact, Notched	0.270 J/cm	0.506 ft-lb/in	5% Cloisite® reinforced Nylon 6
-------------------------	------------	----------------	--

Thermal Properties	Metric	English	Comments
Deflection Temperature at 0.46 MPa (66 psi)	96.0 °C	205 °F	5% Cloisite® reinforced Nylon 6

Processing Properties	Metric	English	Comments
--------------------------	--------	---------	----------

Moisture Content	<= 2.0 %	<= 2.0 %	-----
---------------------	----------	----------	-------

Descriptive Properties

Modifier Concentration, meq/ 100g clay		92.6	-----
---	--	------	-------

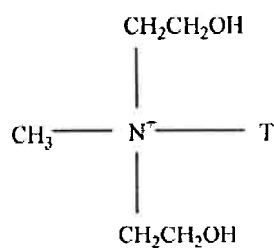
X-Ray Diffraction d- Spacing (001)		11.7 Angstroms	-----
--	--	----------------	-------

Fonte [21]

- Cloisite 30B;

É uma montmorillonita natural (cloisite sódica) modificada com um sal quaternário de amônio. Abaixo segue a estrutura química da Cloisite 30B[10], fornecida por Southern Clay Products Inc, representada na Figura 28.

Figura 28-Estrutura química da Cloisite 30B, onde T é 65%C18, 30%C16, 5%C14.



Fonte [10]

Alguns dados técnicos deste material estão indicados na Tabela 10.

Tabela 10- Dados técnicos Cloisite 30B.

<i>Physical Properties</i>	<i>Metric</i>	<i>English</i>	<i>Comments</i>
<i>Specific Gravity</i>	1.98 g/cc	1.98 g/cc	
<i>Bulk Density</i>	0.2283 g/cc	0.008246 lb/in ³	Loose
	0.3638 g/cc	0.01314 lb/in ³	Packed
<i>Loss On Ignition</i>	30%	30%	
<i>Particle Size</i>	<= 2.0 µm	<= 2.0 µm	10%
	<= 6.0 µm	<= 6.0 µm	50%
	<= 13 µm	<= 13 µm	90%
<i>Mechanical Properties</i>	<i>Metric</i>	<i>English</i>	<i>Comments</i>
<i>Hardness, Shore D</i>	83	83	5% Cloisite® reinforced Nylon 6
<i>Tensile Strength, Ultimate</i>	101 MPa	14600 psi	5% Cloisite® reinforced Nylon 6
<i>Elongation at Break</i>	8.0 %	8.0 %	5% Cloisite® reinforced Nylon 6
<i>Modulus of Elasticity</i>	4.657 GPa	675.5 ksi	5% Cloisite® reinforced Nylon 6
<i>Flexural Modulus</i>	3.78 GPa	548 ksi	5% Cloisite® reinforced Nylon 6

Izod Impact, Notched 0.270 J/cm 0.506 ft-lb/in 5% Cloisite® reinforced Nylon 6

<i>Thermal Properties</i>	<i>Metric</i>	<i>English</i>	<i>Comments</i>
<i>Deflection Temperature at 0.46 MPa (66 psi)</i>	<u>96.0 °C</u>	<u>205 °F</u>	5% Cloisite® reinforced Nylon 6
<i>Processing Properties</i>	<i>Metric</i>	<i>English</i>	<i>Comments</i>
<i>Moisture Content</i>	<= 2.0 %	<= 2.0 %	-----
<i>Descriptive Properties</i>			
<i>Modifier Concentration, meq/ 100g clay</i>		90	-----
<i>Organic Modifier</i>	methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium		-----
<i>X-Ray Diffraction d-Spacing (001)</i>	18.5 Angstroms		-----
Fonte [21]			

- Nanosílica;

O nome comercial é Aerosil®200, trata-se de uma sílica pirogênica hidrofílica com área superficial específica de 200 m²/g [11], fornecida por Degussa/Evonik industries. Alguns dados técnicos deste material estão indicados na Tabela 11.

Tabela 11- Dados físicos-químicos do Aerosil 200.

Propriedades	Unidade	Valor Típico
Área superficial específica (BET)	m ² /g	200±25
Densidade Aparente*	g/L	Apro. 50

De acordo DIN EN ISSO 787/11, Ago.1983		
Umidade*	% em peso	$\leq 1,5$
2 horas 1000 °C, a partir de material seco por 2 horas a 105°C		
Perda por ignição	% em peso	$\leq 1,0$
2 horas a 105°C		
PH em dispersão 4%		3,7-4,5
Teor de SiO ₂ baseado no	% em peso	$>99,8$
matéria após a ignição		
Ao deixar a planta produtiva os dados representam valores típicos e não parâmetros de produção.		

Fonte [11]

5.2. Equipamentos

-Extrusora dupla rosca Termohaake (fabricante), Polylab System (tipo), modelo PTW16;

-Injetora Demag Ergotech modelo 35-115;

-Máquina de tração Kratos;

-Máquina de ensaio de impacto, utilizando o equipamento Tinius Olsen modelo Impact 892;

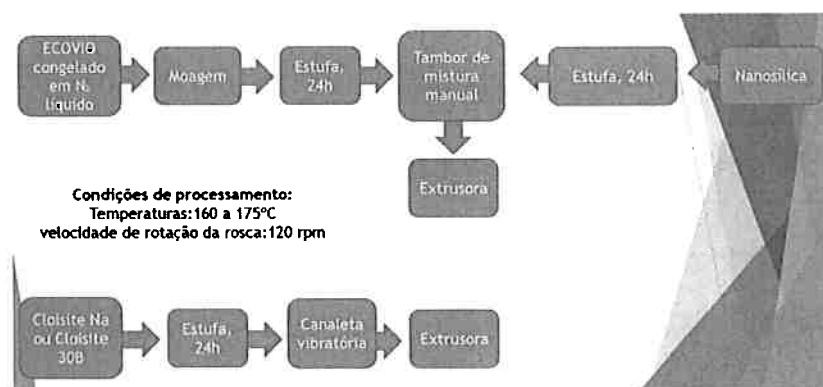
-Microscópio Ótico Olympus BX-50, com estagio a quente Metter Toledo modelo FP-82HT;

5.3. Método de obtenção do nanocompósito de matriz polimérica

Neste presente trabalho foi utilizado a incorporação de uma argila montmorillonita natural, conhecida como cloisite sódica a blenda polimérica de PLA/PBAT conhecida

como ECOVIO®. Ainda, ao mesmo polímero adicionou-se a cloisite modificada com um sal quaternário de amônio para comparação após exposição ao UV. Uma terceira carga conhecida comercialmente como Aerosil®200 (aqui nomeada como nanosílica) foi adicionada ao ecovio. A Figura 29 mostra um fluxograma da metodologia de confecção do nanocompósito.

Figura 29- fluxograma da metodologia de confecção dos nanocompósitos.



Fonte [autor]

O método escolhido na preparação do nanocompósito foi a intercalação no estado fundido. Essa técnica é consagrada no meio industrial, já que permite uma alta velocidade de produção e normalmente o polímero consegue intercalar com a argila sem que ocorra aglomeração descaracterizando assim a estrutura manométrica. O primeiro passo no processamento é estabelecer a relação entre a alimentação da carga manométrica e a velocidade de extrusão do polímero. Para isso deve-se calcular o tempo total que será gasto no processamento e assim inferir a velocidade de vazão mássica de carga. Neste trabalho foi utilizado um aparato experimental constituído de um equipamento vibratório acoplado a uma canaleta e a um potenciômetro que regula a intensidade vibratória. Assim a argila é adicionada ao início da canaleta e à medida que o sistema vibra ocorre escoamento desse material até a extrusora. A alimentação de carga foi feita na segunda zona de alimentação da extrusora, conforme mostra a Figura 30.

Figura 30- Aparato desenvolvido para adição de cargas na extrusora. A alimentação ocorre na segunda zona de alimentação da extrusora.



Fonte [18]

Os materiais entram na extrusora e são submetidos a cisalhamento sob temperaturas elevadas para que ocorra uma mistura adequada, consequentemente aumentando as chances de intercalação do polímero na argila. No total foram feitos três processamentos na extrusora e em um deles, na nanosílica não foi possível o uso do método convencional utilizando o aparato vibratório. A nanosílica é muito leve (pouco densa) apresentando muito volume, acarretando assim em dois problemas, o primeiro é que durante a vibração ela não escoar facilmente e segundo é que o mecanismo de vibração não daria vazão ao grande volume que seria necessário de nanosílica. Outro ponto relevante é que a nanosílica pode ser prejudicial à saúde visto que se dispersa muito fácil, sendo impossível não respirá-la. Portanto, o método escolhido foi a mistura manual da nanosílica com o polímero em um tambor, com o uso de máscaras de proteção. Mesmo após a mistura no tambor foi necessário continuar agitando o sistema polímero/nanosílica após a adição no funil da extrusora, evidenciando assim a dificuldade que existe na junção inicial desses dois materiais.

Deve-se notar que alguns cuidados foram tomados durante o processamento. O primeiro passo está relacionado a possíveis contaminações que podem acontecer se a

extrusora não estiver limpa, sendo necessário, portanto, o uso de um polímero padrão, no caso PP (polipropileno) que é processado carregando consigo diversas contaminações. O segundo passo é sempre secar o material por 48h em estufa a 80°C para retirar toda umidade. Caso a umidade não seja eliminada, problemas como formação de bolhas e deformações nos corpos de prova durante a injeção, provavelmente irão ocorrer. As condições de processamento tanto na extrusora quanto na injetora estão mostradas na Tabela 12.

Tabela 12-Condições do processamento

Extrusora(dupla rosca)	Injetora
Termo Haake Polylab System PTW-16	Demag Ergotech 35-115
temp: 160; 165; 170 e 175°C	temp: 160; 165; 170 e 180°C
Rotação da rosca: 120 rpm	temp do molde: 45°C
alimentação 20%	pressão de injeção: 100Bar
	pressão de recalque: 85Bar
	contra pressão: 30Bar
	tempo de resfriamento: 15 seg
Fonte:autor	

5.4. Método de obtenção do nanocompósito irradiado

Todos os nanocompósitos obtidos pelo método da intercalação no estado fundido foram dispostos dentro da câmara de uma máquina Q-UV da empresa Q-Lab, sob ciclos contínuos com 8 horas de irradiação UV e 4 horas de condensação com vapor d'água à 60°C, segundo a norma ASTM G154.

5.5. Métodos de caracterização

Diversas metodologias foram empregadas na caracterização do material que serão apresentadas a seguir.

5.5.1. Microscopia óptica

Para esta análise utilizou-se o microscópio óptico Olympus modelo BX-50, com luz polarizada, com o auxílio de um estágio a quente Metter Toledo modelo FP-82HT. As amostras foram prensadas entre duas placas de vidro e aquecidas até 200°C. As fotomicrografias foram obtidas com câmera CCD acoplada ao microscópio.

5.5.2. Caracterização das propriedades Mecânicas

Injetou-se o material na forma de dois tipos de corpos de prova, o primeiro de impacto seguindo a norma ASTM D-256 e o segundo de tração seguindo a norma ASTM D-638. A Tabela 13 mostra as condições dos ensaios.

Tabela 13-Condições de ensaios

Ensaio de impacto	Ensaio de tração
Máquina: Tinius Olsen	Máquina Kratos
Energia do pêndulo 4,5	Célula de carga: 500kgF
Joules	Deslocamento 10mm/min
Corpos de prova sem	temp 25°C umidade 50%
entalhe a 25°C	

Fonte: autor

5.5.3. Caracterização da morfologia de microestrutura

A microestrutura foi analisada com um microscópio óptico Olympus modelo BX-50, luz polarizada, com o auxílio de um estágio a quente Mettler Toledo modelo FP-82HT, câmera CCD acoplada ao microscópio, aumento de 100x.

Obteve-se a morfologia de fratura no microscópio eletrônico de varredura-MEV, da marca PHILIPS, modelo XL30. Todas as amostras foram fraturadas em condições criogênicas e recobertas com ouro.

Além disso, foi analisado e documentado através de foto digital, o aspecto do material após a exposição ao UV. Essa imagem pode indicar o grau de degradação do material que foi exposto a radiação, através da intensidade da coloração adquirida, saindo do branco para amarelo ou amarelo escuro, como indicado posteriormente na Figura 31.

5.5.4. Caracterização da estrutura molecular

O tipo de estrutura molecular resultante da incidência do UV pode ser elucidada com a técnica de caracterização Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho. As análises foram realizadas utilizando o equipamento da marca Nicolet, modelo 6700, com resolução de 4cm^{-1} . Retirou-se o material para a análise da superfície e da região interna das amostras (0,5mm de profundidade).

5.5.5. Nomenclatura adotada para os nanocompósitos

Adotou-se uma nomenclatura para todas as composições de nanocompósitos, conforme indica a Tabela 14.

Tabela 14-Nomenclatura as composições de nanocompósitos

Nanocompósito	Nomenclatura
ECOVIO	E0
ECOVIO + 5% Sílica	E1
ECOVIO + 10% Sílica	E2
ECOVIO + 5% Cloisite Sódica	E3
ECOVIO + 10% Cloisite Sódica	E4
ECOVIO + 5% Cloisite 30B	E5
ECOVIO + 10% Cloisite 30B	E6

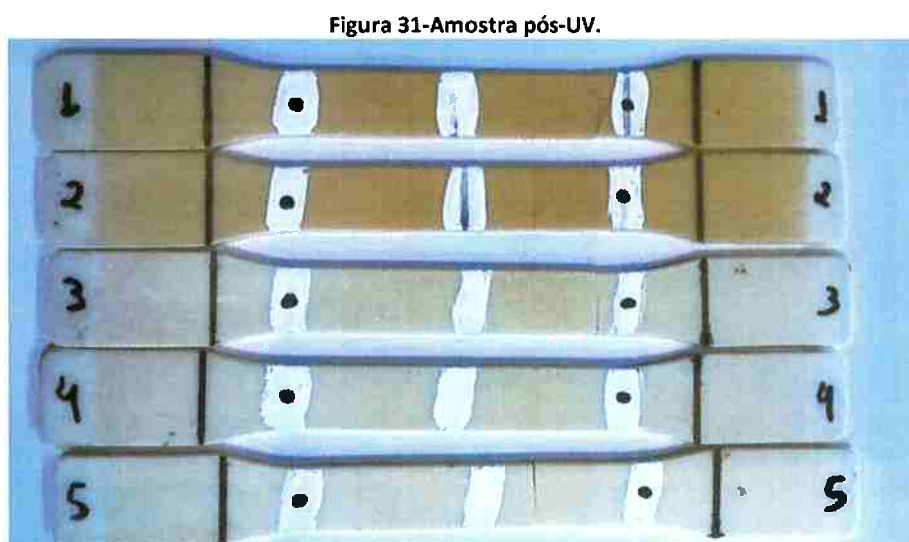
Fonte: autor

6. Resultados e discussões

Nesse item serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios mecânicos de tração e impacto, MEV, Análise visual. O leitor deve-se atentar que nos gráficos de resultados mecânicos traçou-se uma linha que serve para orientação na leitura e entendimento dos gráficos. Portanto, as curvas não representam uma curva de tendência.

6.1. Análise visual

A Figura 31 apresenta uma imagem da aparência da superfície dos corpos de prova expostos à radiação UV.



Fonte: autor

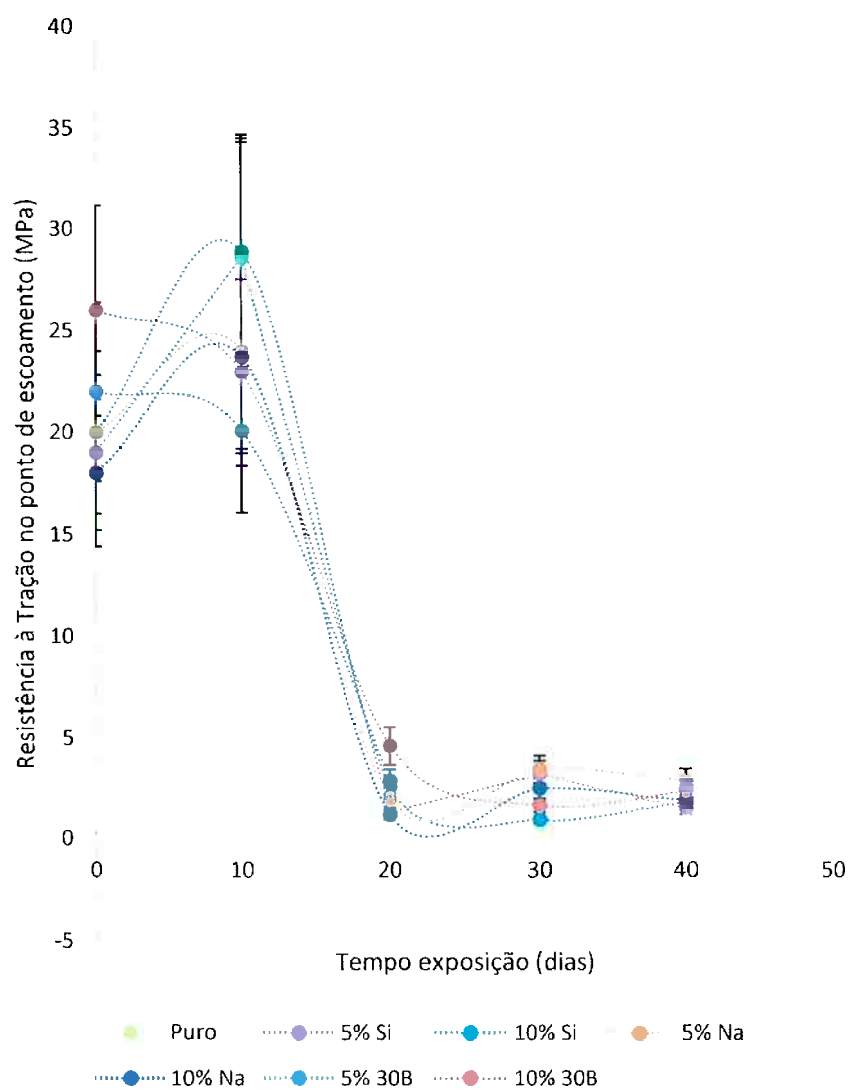
Ao observar-se as amostras na Figura 31, notou-se que ocorre grande variação de coloração, mesmo sendo amostras idênticas, pelo fato de terem passado pelo mesmo processamento, mesmo tipo de carga e quantidade, e mesmo tempo de exposição ao UV. A coloração varia de cima para baixo (do corpo 1 até o 5) e no próprio corpo (há um gradiente mais sutil). Corpos de prova com coloração mais escura (cor de caramelo) foram selecionados e submetidos a ensaios mecânicos. A diferença em coloração evidencia que a câmara de envelhecimento utilizada possui radiação heterogênea. Amostras localizadas no centro da câmara foram mais expostas à radiação do que as

localizadas nas laterais. Como o objetivo do trabalho era expor extensivamente os corpos de prova à radiação UV, simulando o efeito da radiação solar, escolhemos empregar as amostras com maior exposição.

6.2. Ensaio de resistência a tração

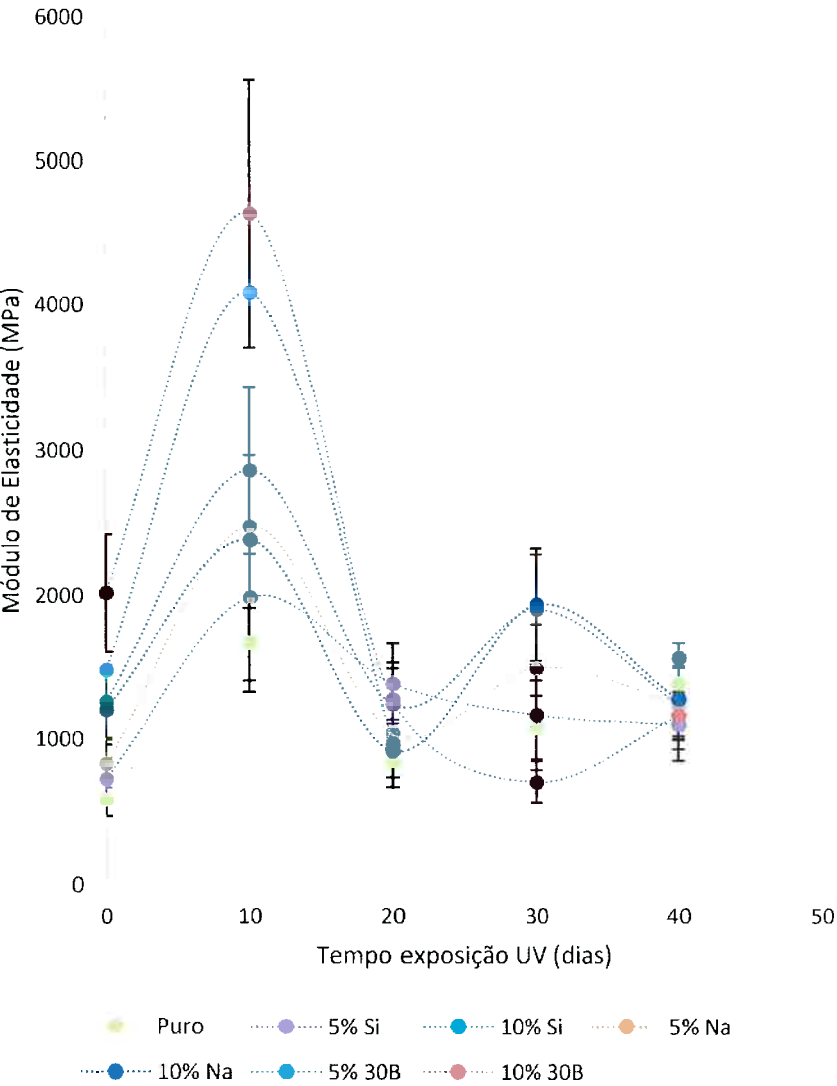
As Figuras 32, 33 e 34 apresentam resultados obtidos em ensaios mecânicos dos compósitos ECOVIO/Cloisite 30B, ECOVIO/Cloisite sódica e ECOVIO/nanopartículas de sílica, com concentração 5 e 10% em massa de carga. Na Figura 32 são apresentados os valores de resistência à tração em função do tempo de exposição das amostras à radiação UV, na Figura 33 apresentam-se valores de Módulo de Elasticidade em função do tempo de exposição ao UV, e finalmente a figura 34 apresentam-se valores de alongamento em função do tempo de exposição.

Figura 32-Resultado do ensaio de resistência à tração no ponto de escoamento em função do tempo de exposição das amostras à radiação UV.



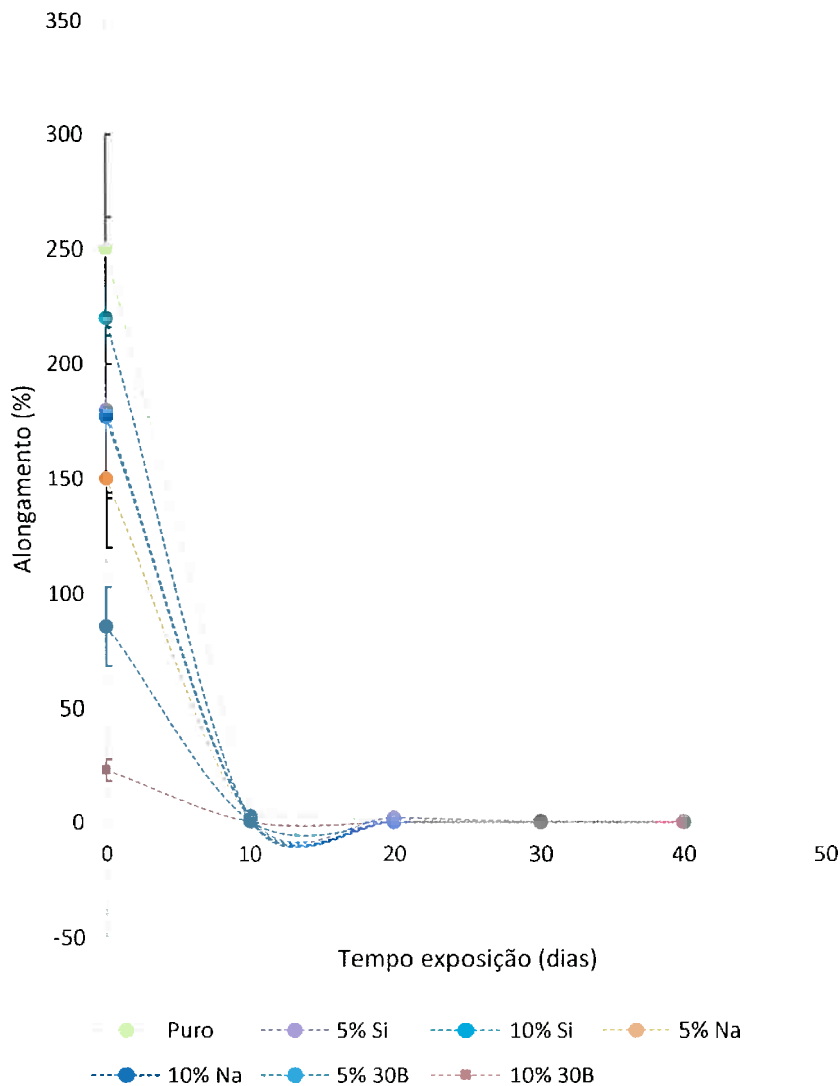
Fonte: autor

Figura 33-Resultado do ensaio do módulo de Elasticidade versus tempo de exposição das amostras a radiação UV.



Fonte: autor

Figura 34-Resultado do ensaio de alongamento versus tempo de exposição das amostras a radiação UV.



Fonte:autor

- Análise compósito Ecovio/Cloisite 30B antes de exposto ao UV: As propriedades mecânicas do nanocompósito antes de serem expostos ao UV para as quantidades de carga com 5% e 10% em massa de Cloisite 30B mostraram aumento nos valores de resistência à tração no ponto de escoamento de cerca de 44% e 22%, respectivamente, em relação a fase matriz pura. Já o Módulo de elasticidade do compósito teve aumento de 240% e 150%, para as composições com 5 e 10% em massa, respectivamente, quando comparado ao ECOVIO® puro. Contudo, a perda de alongamento foi drástica,

em torno de 91% e 66%, respectivamente, em relação ao E0, indicando que o material se tornou muito frágil.

- **Análise compósito Ecovio/Argila sódica antes de exposto ao UV:** O material com a argila sódica não teve ganho no limite de resistência a tração no ponto de escoamento para o E4 de carga e muito pouco para o E3, em torno de 10% de aumento em relação a E0. Desse modo nesse material a mudança foi mínima. Já no módulo de elasticidade houve um aumento, contudo muito menor do que para a carga 30B; nesse módulo houve aumento de 42% para E3 e um pouco mais de 100% para E4. A capacidade de se deformar caiu em torno de 30% e 40% para E4 e E3, respectivamente. Pode-se concluir que não houve grandes alterações nesse nanocompósito, quando comparado ao compósito com Cloisite 30B.

- **Análise compósito Ecovio/Nanosílica antes de exposto ao UV:** O limite de resistência a tração no ponto de escoamento para a carga nanosílica teve queda de 27% para 5% de carga, e 23% para 10% de carga. Pode-se notar que a queda foi menor quando comparado aos materiais anteriores. Houve um ganho no módulo de resistência de 115% e 23,7% para E1 e E2 respectivamente. Nota-se um ganho relevante ao dobrar-se a carga. Na elongação, houve perda de 28% para E1 e 12% para E2. Assim, há um ganho inferior no módulo de resistência quando comparado ao nanocompósito com Cloisite 30B, contudo deve-se notar que a capacidade de se deformar foi menos prejudicada, tornando este nanocompósito o mais satisfatório.

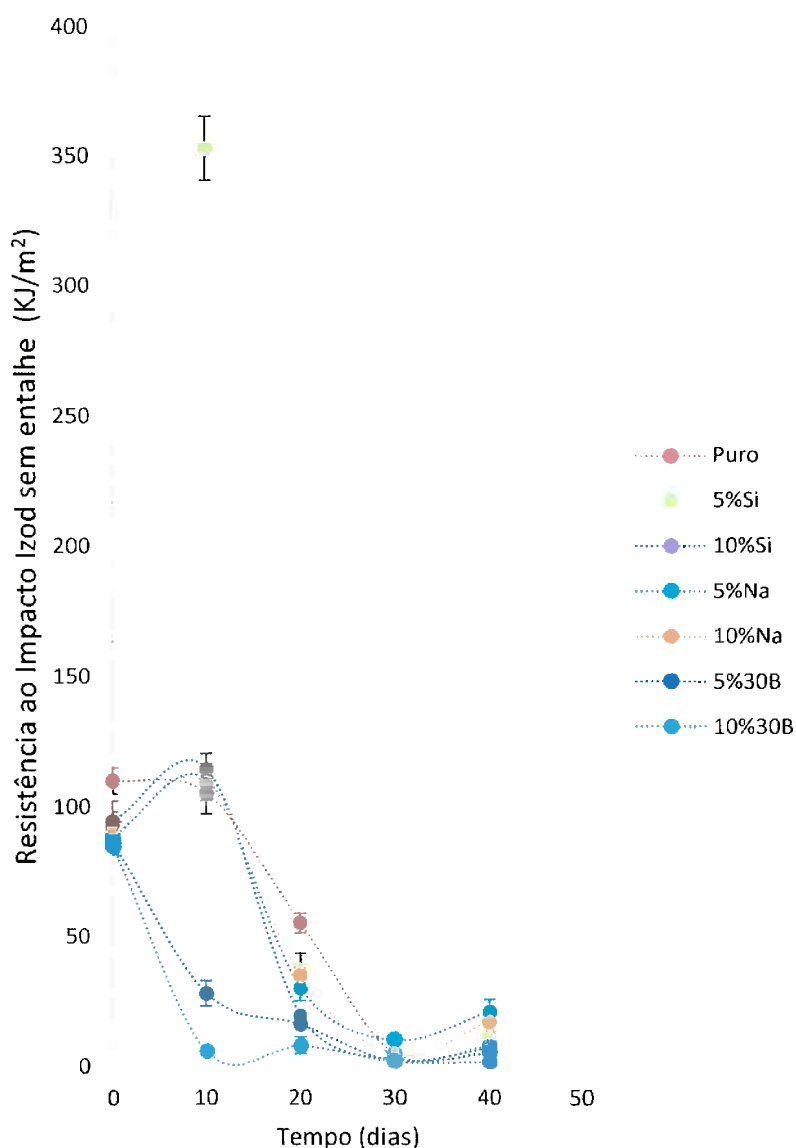
- **Análise dos compósitos exposto ao UV:** Ao analisar as propriedades dos nanocompósitos após exposição ao ultra violeta nota-se que as propriedades sofreram redução. O valor da elongação foi reduzida abruptamente para as amostras a partir de 10 dias. Essa queda foi de mais de 95% para todos os materiais, ou seja o material não apresenta capacidade de uso em pouco tempo de exposição ao ultra violeta.

O motivo de não haver desvio padrão nos gráficos foi mencionado no tópico 5.1 análise visual apresentado anteriormente.

6.3. Ensaio de resistência ao impacto Izod

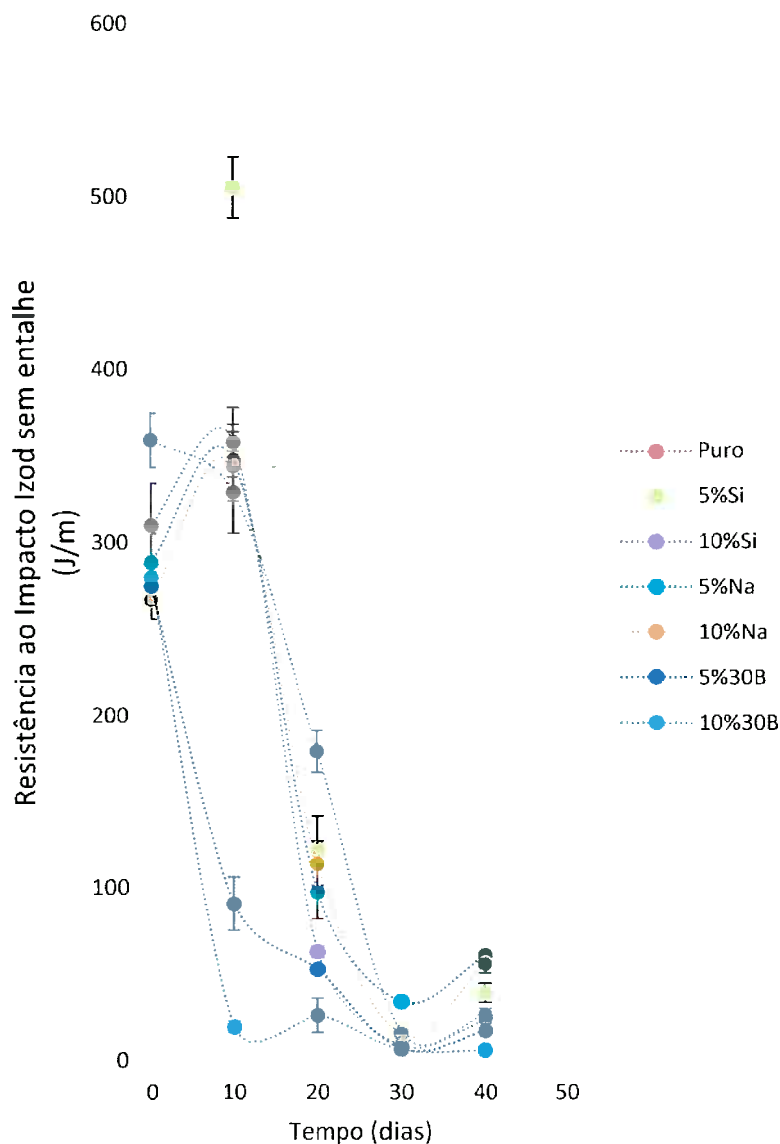
As Figuras 35 e 36 apresentam resultados obtidos em ensaios mecânicos dos compósitos ECOVIO/ Cloisite 30B, ECOVIO/ Cloisite sódica e ECOVIO/nanopartículas de sílica, com concentração 5 e 10% em massa de carga. Nestas figuras são apresentados os valores dos resultados dos ensaios de resistência ao impacto em função do tempo de exposição das amostras à radiação UV.

Figura 35-Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod em função do tempo de exposição à radiação UV.



Fonte:autor

Figura 36-Resultados do ensaio de resistência ao impacto em função do tempo de exposição à radiação UV.



Fonte: autor

- **Análise dos compósitos antes de expostos ao UV:** Todos os materiais apresentaram queda na resistência a impacto. O melhor resultado foi para o compósito de nanosílica com 10% de carga em massa, a redução foi apenas 13% em relação ao ECOVIO. Para a composição com argila sódica e 5% de carga em massa, a queda na resistência ao impacto foi aproximadamente 20%. O pior resultado foi para a argila sódica na

concentração de 10% de carga em massa. A queda de resistência ao impacto para esta composição foi aproximadamente 26%. Todos os outros materiais apresentaram combinações intermediárias aos valores mencionados.

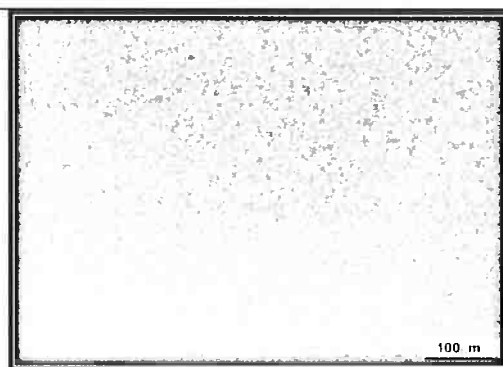
- **Análise dos compósitos expostos ao UV:** Os valores obtidos indicam que para tempo de exposição ao UV muito longo, entenda-se por tempo longo maior que 20 dias, todos os materiais perdem sua capacidade de absorver energia tornando-se muito frágeis. Sendo que o polímero com adição de Cloisite 30B esse fenômeno se antecipa ocorrendo para apenas 10 dias. No geral a carga que ofereceu melhor resultado foi a nanosílica. Para concentração em 5% em massa e 10 dias de exposição ao UV essa carga proporcionou um aumento na tenacidade ao passo que para todas as outras combinações esse aumento ocorreu de forma mais menos pronunciada.

6.4. Micrografias

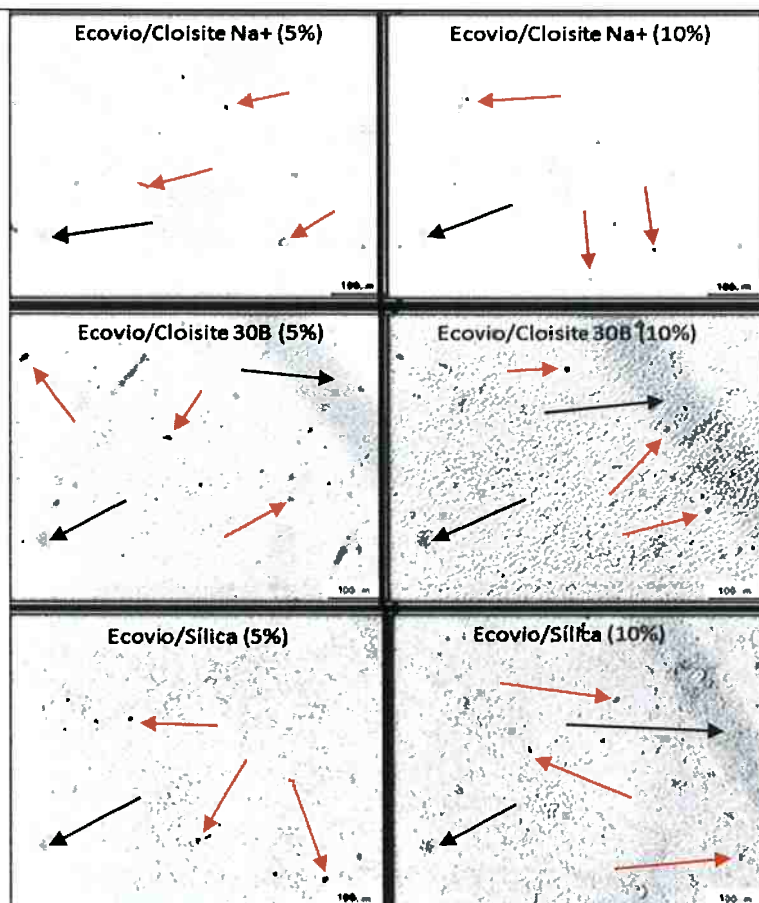
A Figura 37 apresenta micrografias obtidas por Microscopia ótica das amostras antes da exposição à radiação UV: (a) ECOVIO puro (E0), (b) ECOVIO/Cloisite Sódica (E1) e (E2), ECOVIO/Nanosílica (E3) e (E4), ECOVIO/Cloisite 30B (E5) e (E6).

As setas pretas indicam manchas que não pertencem as imagens. Para compreender-se a forma e tamanho dos aglomerados algumas regiões foram selecionadas e indicadas pelas setas vermelhas.

Figura 37-Micrografias obtidos por microscopia ótica do ECOVIO puro e dos compósitos. Todas as imagens foram obtidas com aumento de 100x com luz polarizada.



(a) Fotomicrografia do E0.



(b) Fotomicrografias dos compósitos E1, E2, E3, E4, E5, E6.

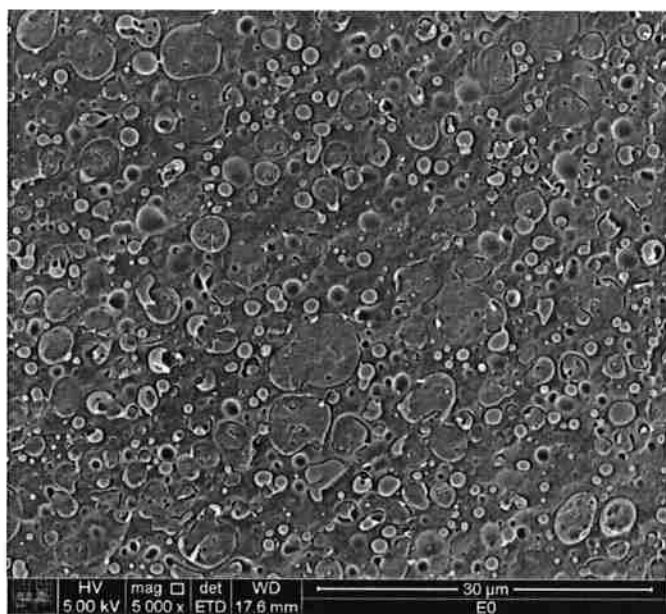
Fonte: Autor.

Nas fotomicrografias apresentadas na Figura 37 a fase matriz foi fundida, tornando-se um líquido viscoso cuja morfologia é apresentada na Figura 37(a). Nas fotomicrografias dos nanocompósitos pôde-se observar a presença de fases escuras, que representam a fase dispersa. Ao se avaliar a morfologia dos nanocompósitos verifica-se que todos apresentam uma distribuição fina e homogênea da fase dispersa na fase matriz. Não se observa a presença de grandes aglomerados. A micrografia que apresentou aglomerados de maiores dimensões foi a da amostra com 10% em massa de Cloisite 30B Figura 37(b), que por sua vez apresentou a maior perda em resistência ao impacto e em alongamento. Logo, a perda em propriedades mecânicas desta amostra pode estar relacionada a uma homogeneização não eficiente da fase dispersa na fase matriz, durante o processamento. Destaca-se que foram obtidas várias fotomicrografias das diferentes amostras e que as aqui apresentadas são representativas da morfologia dos materiais estudados.

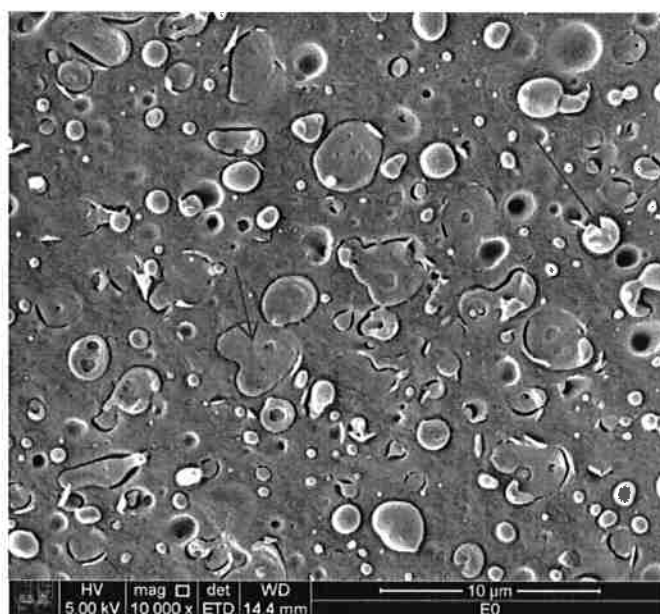
6.5. MEV

A Figura 38 apresenta imagens das amostras antes da exposição à radiação UV, obtidas no MEV: (a) e (b) ECOVIO puro, (c) e (d) ECOVIO/ Nanosílica 10% de carga, (d) e (e) ECOVIO/ Sódica 5% de carga, (f) e (g) ECOVIO/ Sódica 10% de carga, (h) e (i) ECOVIO/ Cloisite 30B com 5% de carga, (j) e (l) ECOVIO/ Cloisite 30B com 10% de carga.

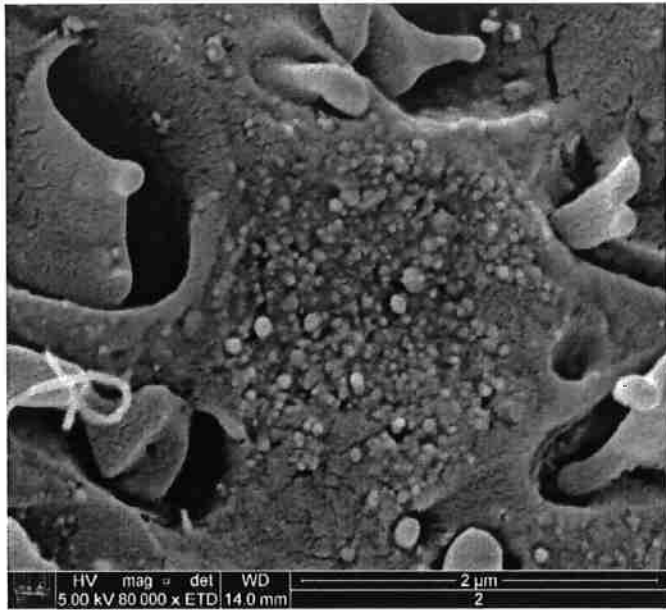
Figura 38-Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura, os aumentos são indicados em cada imagem.



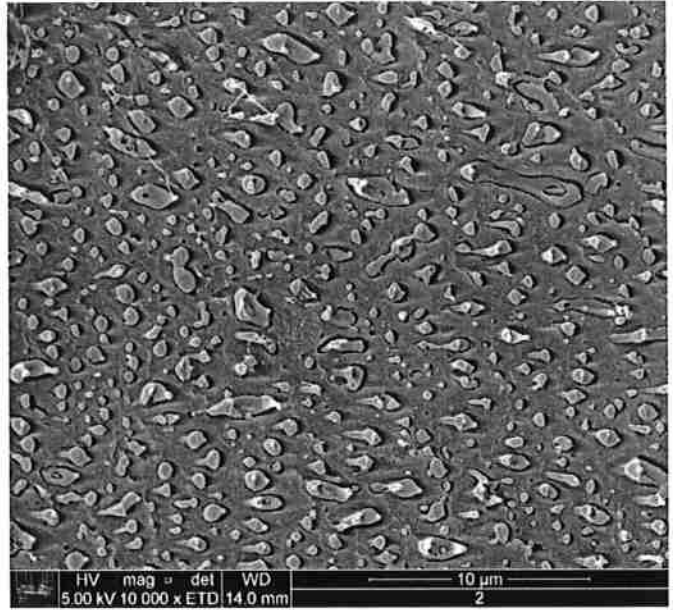
(a) E0 5000X



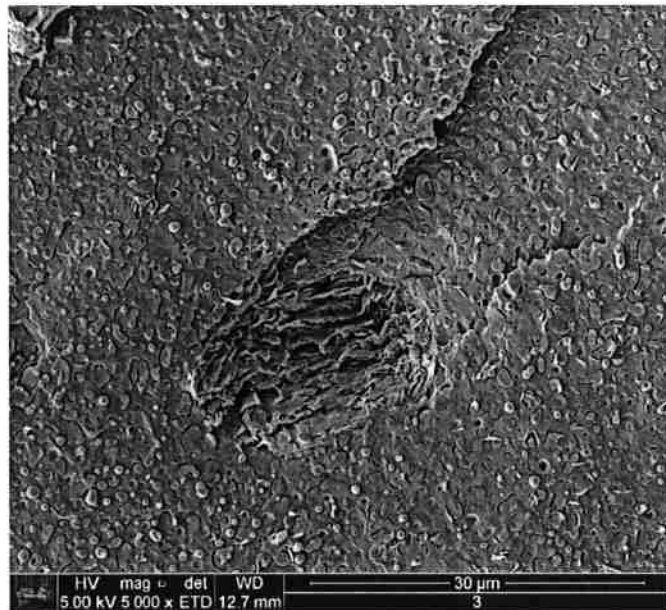
(b) E0 10000X



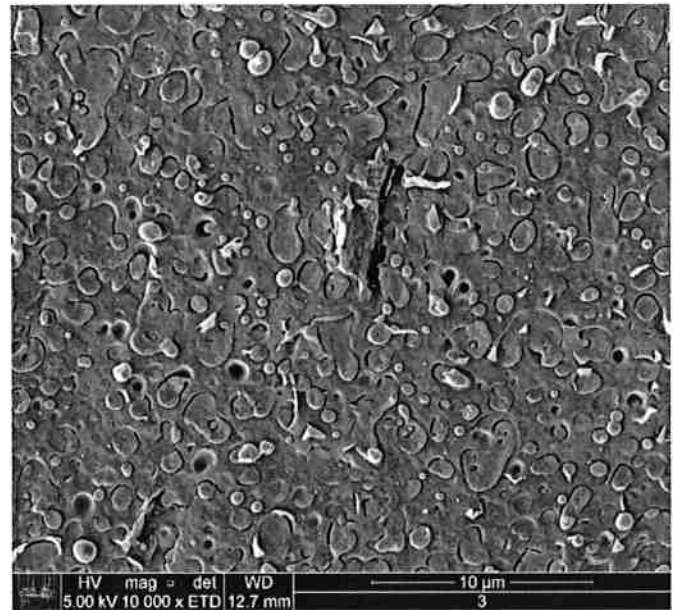
(c) E2 80000X



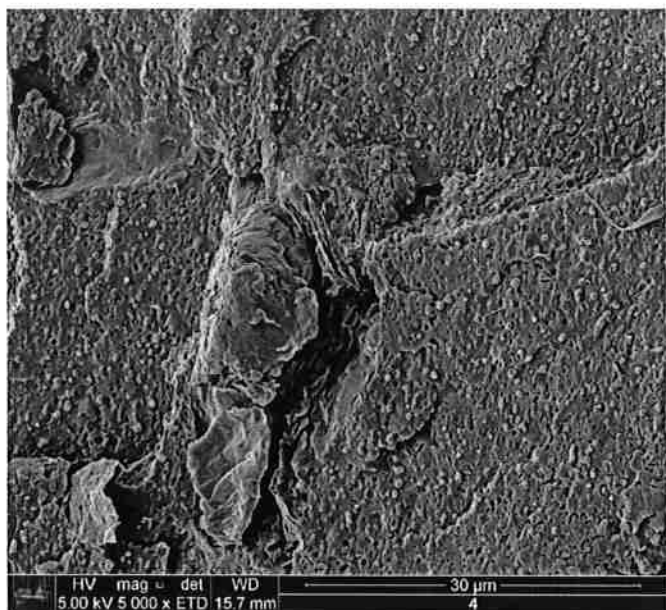
(d) E2 10000X



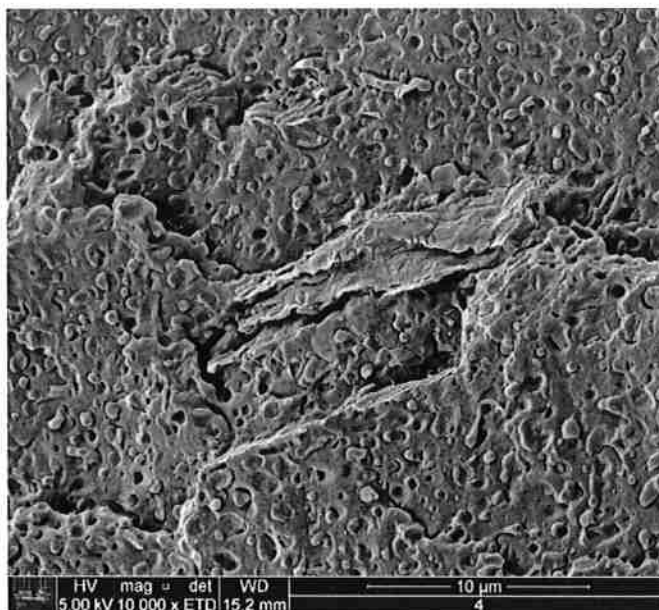
(e) E3 5000X



(f) E3 10000X



(g) E4 5000X



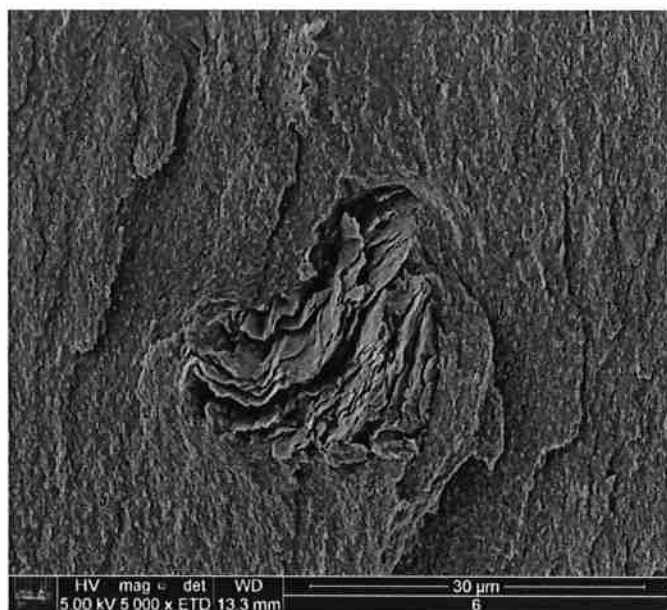
(h) E4 10000X



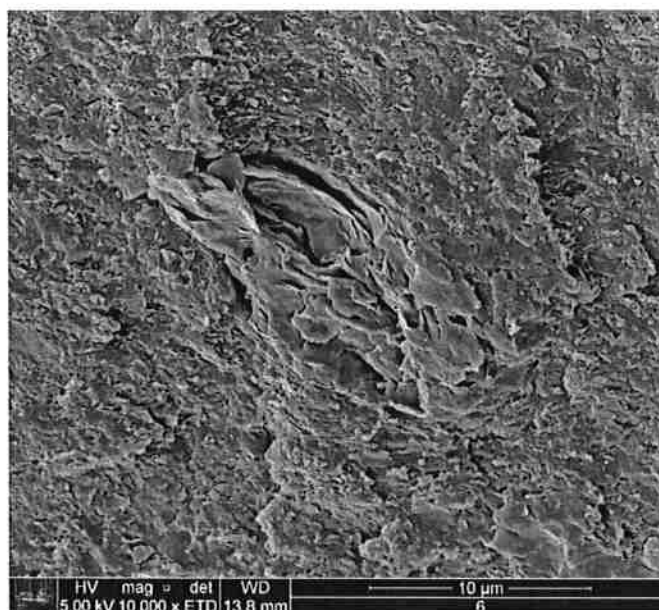
(i) E5 5000X



(j) E5 10000X



(l) E6 5000X



(m) E6 10000X

Fonte: autor

- No ECOVIO puro observa-se dois domínios de fase dispersa, o menor deles são aglomerados de PLA que se destacam na matriz de ECOFLEX. O segundo domínio, o maior, trata-se da fase que apresenta estrutura co-contínua de ECOFLEX e PLA.
- As composições com sílica coloidal apresentaram redução no tamanho dos domínios de fase dispersa, quando comparada ao Ecovio® puro. Destaca-se ainda a presença de aglomerados de partículas de sílica, com dimensões de cerca de 2,5 μm em média, localizados entre os domínios de fase dispersa.
- Os compósitos de Ecovio®/Cloisite Sódica® apresentaram aglomerados de argila com dimensões de cerca de 10 a 20 μm, em diversas regiões da amostra, indicando que não houve uma dispersão fina da carga no polímero, como sugerido por microscopia óptica. Há redução no tamanho dos domínios de fase dispersa. Porém, esta redução não é tão significativa quanto a observada para as amostras com sílica.
- A microestrutura dos compósitos de Ecovio®/Cloisite 30B® também apresenta redução significativa no tamanho dos domínios de fase dispersa. A morfologia da fase dispersa

é mais fina do que a observada para o compósito Ecovio[®]/Cloisite Sódica[®]. Observa-se, também, a presença de poucos aglomerados de argila com dimensões de cerca de 15µm em média, envoltos por muitos aglomerados com dimensões menores, de cerca de 5µm em média.

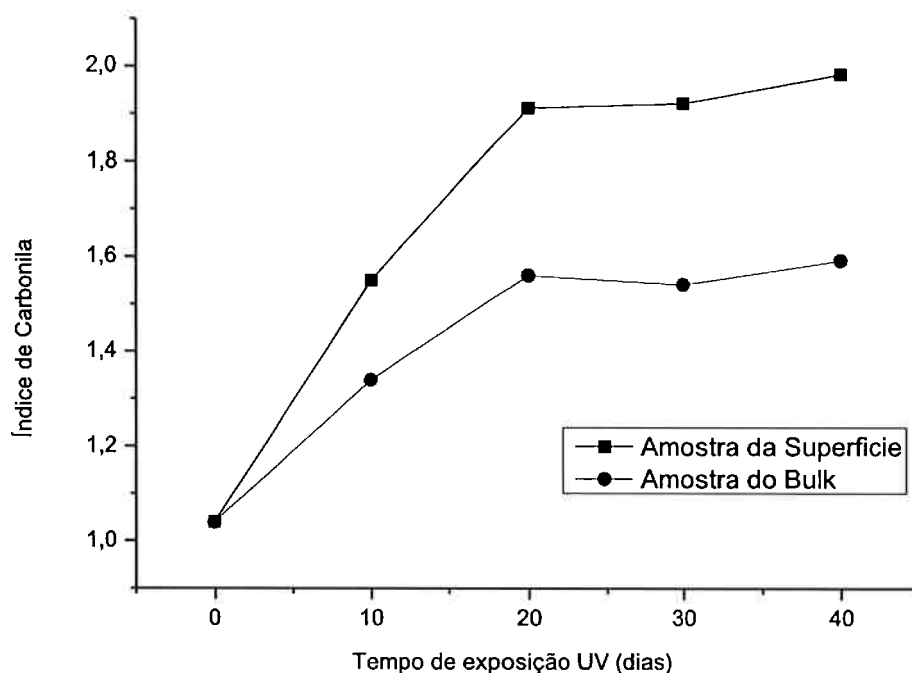
6.6. Índice de Carbonila

O envelhecimento artificialmente imposto a um material não reproduz de maneira exata todos os efeitos sofridos por ele quando submetido as condições naturais. Dessa forma, os resultados obtidos podem ser considerados apenas uma aproximação do que é real [15]. Uma maneira de se medir o grau de degradação de um material polimérico é pelo cálculo do índice de carbonila. Comprova-se que há uma relação, mesmo não exata, do índice de carbonila e a deterioração das propriedades mecânicas do material [15].

Tal índice é definido como a razão entre a área ou altura do pico de carbonila do espectro FTIR e a área ou altura respectivamente, de um pico referência, que é assumido como constante para uma dada massa. Dessa forma ocorre a normalização dos dados, evitando erros provenientes das amostras apresentarem diferentes espessuras [16].

Os índices de carbonila obtidos pela análise dos picos do FTIR com o auxílio do programa ORIGIN e, tomando como referência o pico da ligação C-H, é apresentado na Figura 39.

Figura 39-Índice de carbonila X Tempo de exposição das amostras ao UV.



Fonte: autor

Como esperado, o índice de carbonila na superfície da amostra é maior do que o mesmo índice no seu interior. Isso se deve a dificuldade que a radiação encontra para penetrar o corpo de prova, à medida que este adquire mais opacidade. Além disto, as reações de foto-oxidação dependem da presença de oxigênio. Para que ocorra foto-oxidação no centro das amostras o oxigênio deve se difundir, da superfície para o interior, o que torna o processo mais lento no centro do que na superfície da amostra. Por consequência, tem-se menor índice de carbonila na superfície das amostras.

As amostras foram expostas a radiação com tempos crescentes, portanto espera-se que o índice de carbonila aumente com o tempo, ou atinja um limite em que se estabilize. Pode-se notar uma quase estabilidade no índice de carbonila após 20 dias de exposição, tanto para o *bulk* quanto para a superfície. Isso pode ser explicado pela dificuldade crescente do UV penetrar na amostra à medida que esta fica cada vez mais escura.

7. Conclusões

- Os resultados mecânicos dos compósitos não irradiados aumento nos valores de módulo de elasticidade, e redução nos valores de alongamento na ruptura e em resistência ao impacto, quando comparados ao Ecovio puro.
- Os compósitos com argila Cloisite 30B® apresentaram os maiores aumentos em valores de módulo de elasticidade, e as maiores quedas nos valores de alongamento e resistência ao impacto, comparados a matriz pura. Já os compósitos com 5 e 10% em massa de sílica coloidal apresentam aumentos nos valores de módulo de elasticidade de até 115%, sem perdas significativas nas propriedades de resistência à tração e alongamento, com valores de resistência ao impacto similares ou maiores do que os obtidos para o Ecovio®.
- Após 10 dias de exposição, o nanocomposito com Cloisite 30B perde boa parte de sua capacidade de absorver energia, o material se tornou muito rígido. Os outros materiais tiveram menor redução nos valores de tenacidade, e o nanocomposito com 5% em massa de nanosílica apresentou aumento nos valores de tenacidade. Após 20 dias de exposição, a tenacidade de todos os materiais descaíram consideravelmente, incluindo a do ECOVIO. Deve-se notar que a queda foi mais intensa para todas as amostras com 10% em massa de carga. Após 30 dias de exposição todos os materiais apresentaram fratura frágil, e sua capacidade de absorver energia em esforços mecânicos foi comprometida.
- A microestrutura do ECOVIO mostrou a presença de domínios com morfologia e dimensões variadas. A presença de domínios maiores do que 2 μ m, e com morfologia irregular, indica a presença de co-continuidade entre os polímeros da blenda. A morfologia das amostras com carga difere bastante da fase matriz. No caso da blenda com adição de nanosílica, os domínios de fase dispersa maiores e irregulares (a fase co-continua) foram significativamente reduzidos. E aglomerados de nanopartículas se distribuem ao longo destes domínios. No compósito com adição de Cloisite 30B® tem-se diminuição no tamanho dos domínios de fase dispersa, porém o refinamento da microestrututa não é tão significativo quanto o observado para o compósito com nanopartículas de sílica. Finalmente, os compósitos com argila sódica apresentam morfologia intermediária, entre as observadas nos materiais com nanopartículas de

silica e Cloisite 30B®. A fase dispersa apresenta dimensões menores do que a observada para a blenda ECOVIO, e maiores do que as observadas para o compósito com argila sódica.

- As amostras E5 e E6 foram os compósitos que visualmente mais sofreram degradação (coloração escura) indicando que a presença do sal acelerou o processo de degradação, quando comparado ao E3 e E4. Além disso, os dados mecânicos inferiores destas amostras, quando comparado aos compósitos E3 e E4 indicam que a presença do sal influenciou nas propriedades mecânicas, degradando-as.

8. Referências Bibliográficas

- [1] Wiebeck, Hélio.; Piva, A.M.; **Reciclagem do Plástico**; Artliber Editora; 2004.
- [2] Aurélio. Dicionário - **Novo Dicionário Aurélio versão 5.0.40**
- [3] Botelho, K.T., "**Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Polímero Biodegradáveis (ECOVIO e ECOBRAS) e Argilas Organofílicas**", Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 2011.
- [4] Rossi, A. "**Nova sacolinha biodegradável reduz impacto do plástico, diz Greenpeace**" Disponível em <<http://g1.globo.com/natureza/noticia/2012/01/nova-sacolinha-biodegradavel-reduz-impacto-do-plastico-diz-greenpeace.html>>. Acesso em: 20maio.2013.
- [5] Harada, J.; BASF.S.A; IPEN-USP; "**Linha de Plásticos Biodegradáveis, Compostáveis e de Fontes Renováveis, Normas**"; Disponível em <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&ved=0CD0QFjAA&url=http%3A%2F%2Fmoodle.stoa.usp.br%2Fmod%2Fresource%2Fview.php%3Fid%3D33575&ei=M0SIUd3zM8Pk0QHKsoGwCQ&usg=AFQjCNEzF48jb_nFSqP2ZXT3hMSRMTUDPg&sig2=OIVaWCWb70cnOs8b-B2JEg&bvm=bv.47008514,d.dmQ>. Acesso em: 20maio.2013.
- [6] Harada, J.; BASF.S.A; SIBRATEC; "**Sustentabilidade Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Compostáveis e suas Normas**", Disponível em <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&ved=0CDQQFjAB&url=http%3A%2F%2Fwww.sociesc.org.br%2Fdownload%2F%3Ftipo%3Danx%26count%3D1%26id%3D9804&ei=FmWhUd2DM4zU0gGyxIF4&usg=AFQjCNEasBg4ucpXGE3PIHwNNLdqimM_Vw&sig2=e2NuAxPaP5ip5EP3IYtZMg>, Acesso em: 25maio.2013.
- [7] Lins, P.G., "**Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de PS/Argila Esmectítica**", Tese de Mestrado apresentada à Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 2010.

[8] Carastan, D.J., **"Obtenção e Caracterização Reológica de Nanocompósitos de Polímeros Estirênicos"**, Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 2007.

[9] Bretas, R.E.S.; D'Ávila, M.A.; **Reologia de Polímeros Fundidos**; EDUFSCAR; 2010.

[10] Zhou, Quyuan.; **"Degradation of Polylactic Acid in the Presence of Microsize and Nanosize Fillers"**, Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Tecnologia de New Jersey, New Jersey, 2008.

[11] Informativo técnico: <<https://www.aerosil.com/lpa-productfinder/page/productsbytext/detail.html?pid=1855>

[12] J.Rychlý, L.Rychlá, P.Stloukal, M.Kountný, S.Pekarová, V.Verney, A.Fiedlerová. ***"UV initiated oxidation and chemiluminescence from aromatic-aliphatic copolyesters and polylactic acid"***. Elsevier, Polymer degradation and stability.

[13] De Paoli, M. A. ***"Degradação e Estabilização de Polímeros"***. São Paulo: Editora Artliber, 2008.

[14] Kumar, M.; Mohanty, S.; Nayak, S.K.; Parvaiz, M.R.; **"EFFECT OF GLYCIDYL METHACRYLATE (GMA) ON THE THERMAL, MECHANICAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTY OF BIODEGRADABLE PLA/PBAT AND ITS NANOCOMPOSITES"**, 2010.

[15] FERNANDES, G.A.; **"DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS SEMI-RÍGIDAS DE POLIESTIRENO COM PROPRIEDADES OXI-BIODEGRADÁVEIS"**, Tese de Pós-Graduação em Engenharia Química apresentada na Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

[16] Goede, E.D.; **"The Development of Analytical Techniques For Studying Degradation In Impact Polypropylene Copolymers"**, Tese apresentada a Universidade de Stellenbosch para obtenção do Título de Doutorado, Stellenbosch, 2009.

- [17] Magliano, MVM.; **“Sílica coloidal como agente ligante e fonte mutilizadora em concretos refratários”**, Dissertação de mestrado apresentado a Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- [18] Massaro, N.; **“Caracterização e aplicabilidade de vidro de tela de LCD em matriz de poliamida-6”**, São Paulo 2013. Dissertação de mestrado apresentado a Universidade de São Paulo
- [19] Sadi, R. K.; **“Estudo da conmpatibilização e da degradação de blendas polipropileno/poli(3-hidroxibutirato) PP/PHB”**, São Paulo 2010. Tese de doutorado apresentada ao Departamento de engenharia de materiais, Universidade de São Paulo.
- [20] Demarquette, N. R.; Carastan, D.J.; Valera, T.S.; **“Clay-containing Styrenic Compounds in: Polymer Nanocomposite Research Advances”**, pg 327-378, Polytechnic School of the University of São Paulo, São Paulo-Brazil, 2008.
- [21] Disponível em < <http://www.matweb.com/index.aspx> >, acessado em 09/12/2014