

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**Obtenção de Bionanocompósitos de Blendas PLA/PBAT com
Argila Organofílica**

Josiane Dantas Viana Barbosa

Campina Grande - PB
Abril - 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Obtenção de Bionanocompósitos de Blendas PLA/PBAT com
Argila Organofílica**

Josiane Dantas Viana Barbosa

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dra. Edcleide Maria Araújo

Co-orientador: Prof.Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Campina Grande - PB
Abril - 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B238o Barbosa, Josiane Dantas Viana
Obtenção de Bionanocompósitos de Blendas PLA/PBAT com
Argila Organofílica /Josiane Dantas Viana Barbosa. – Campina
Grande, 2011.
117 f.: il. col.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de
Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Prof^ª. Dr^ª. Edcleide Maria Araujo e Prof^º. Dr^º. Tomás
Jeferson Alves de Melo.

1. Biopolímeros. 2. Nanocompósitos. 3. Blendas. I. Título.

CDU : 678.742.2 (043)

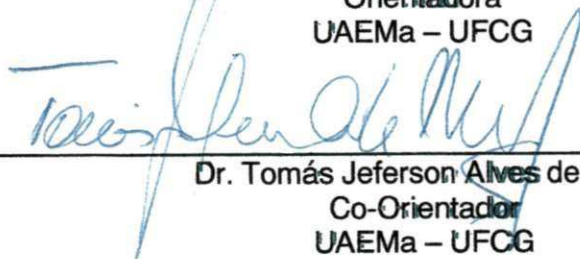
**OBTENÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITOS DE BLENDA PLÁ/PBAT COM
ARGILA ORGANOFÍLICA.**

Josiane Dantas Viana Barbosa

Tese Aprovada em 29/04/2010 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



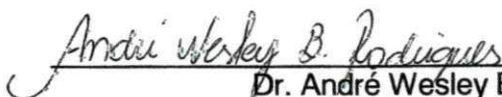
Dr^a. Edcleide Maria Araújo
Orientadora
UAEMa – UFCG



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Co-Orientador
UAEMa – UFCG



Dr^a. Lisiane Navarro de Lima Santana
Examinadora Interna
UAEMa – UFCG



Dr. André Wesley Barbosa Rodrigues
Examinador Externo
UFC – Campus Cariri/Juazeiro do Norte



Dr^a. Maria Isabel Brasileiro
Examinadora Externa
UFC – Campus Cariri/Juazeiro do Norte



Dr^a Wilma Sales Cavalcanti
Examinadora Externa
Pesquisadora da UFCG

***“Há mais pessoas que desistem
do que pessoas que fracassam”.***

Henry Ford

DEDICATÓRIA

Ao meu esposo Thiago Barbosa, por todo amor, incentivo e compreensão, a minha mãe Graça e meus irmãos Glauber e Gisele pelo apoio em todos os momentos da minha vida.

CURRICULUM VITAE

Formação Acadêmica

Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais na Universidade Federal de Campina Grande, UFCG. Período: 2004-2006.

Graduação em Engenharia de Materiais na Universidade Federal de Campina Grande, UFCG. Período: 2007-2011.

Artigos

Viana,J.D;Araújo, E.M; Melo, T.J.A;Avaliação das Propriedades Mecânicas de Bionanocompósitos PLA/PBAT/Argila(OMMT). Revista Eletrônica de Materiais e Processos (Submetido em Abril 2011).

Trabalhos em Congresso

Viana,J.D; Oliveira, V.C. S; Araújo, E.M; Melo, T.J.A; Evaluation of Mechanical Properties PLA/PBAT/Brazilian Clay Obtained by Different Sequence of Mixture. In: Polymer Processing Society – PPS 27, Morroccos, 2011.

Viana,J.D; Farias, R.F; Oliveira, F.G;Oliveira, V.C. S; Pachekoski, W.M; Evaluation of Mechanical and Thermal Properties Blends PLA/PHBV. In: Polymer Processing Society – PPS 27, Morroccos, 2011.

Viana,J.D; Oliveira, V.C. S; Nóbrega, K.;Araújo, E.M; Melo, T.J.A; Development of Bionanocomposites Polylactide/Poly(butylene adipate coterephthalate/Brazilian clay. In Frontiers Polymer Science, Lyon – França, 2011.

Viana,J.D; Araújo, E.M; Melo, T.J.A Development of Bionanocomposites Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Brazilian Clay. In: ISMANAN 2011, Espanha.

Viana, J.D; Oliveira, V.C. S; Pachekoski, W.M; Dalmolin, C;Evaluation of the Drying Treatment Upon the Mechanical Properties of Injected poly(lactic acid), In: Isnapol 2010, Gramado – RS p.1402 – 1404.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida, e por todo apoio nos momentos de aflição.

Aos professores Edcleide Maria Araújo e Tomás Jeferson Alves de Melo por toda orientação, convivência e amizade ao longo destes anos.

Aos meus pais Josivan Viana e Graça Dantas por todos os ensinamentos.

Ao meu esposo Thiago que dia após dia me fortalece com palavras de carinho, amor e me incentiva para que eu nunca desista dos meus sonhos.

Aos meus irmãos Gisele e Glauber que mesmo distante sempre me ajudaram a concluir este trabalho.

Aos meus amigos do Núcleo de Polímeros do SENAI CIMATEC (Joyce, Rômulo, Zora, Wagner, Alpire, Pisanu, Pollyana, Humberto e Fábio) por todo o apoio ao longo deste trabalho.

Aos meus alunos de Iniciação Científica Vander Cássio e Diego Luan por todo apoio na execução da parte experimental.

A Julio Harada da Basf pela doação do Ecoflex.

A Dr. Marcelo Ueki da UFS pelo apoio nas discussões dos resultados obtidos.

A Luciana Amorim que sempre me deu palavras de apoio e conforto.

A Pankaj Agrawal, Renata Barbosa, Gustavo Brito, Karine Nobrega e Dayanne que me ajudaram com artigos e alguns procedimentos experimentais.

Ao Prof. Dr. Edson N. Ito da UFRN pelos ensaios de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao MCT/CNPq; CAPES/PROCAD-NF pelo apoio financeiro.

E a todos que direto ou indiretamente colaboraram com este trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo desenvolver bionanocompósitos a partir de blendas de PLA/PBAT e argila bentonítica nos teores de 3 e 6%. Inicialmente a argila bentonítica foi tratada com o sal Praepagen e avaliada as propriedades da argila modificada. Após a confirmação da organofilização da argila foram preparadas misturas de PLA/PBAT na proporção de 50:50 e adicionada argila nos teores de 3 e 6%. A fim de verificar dispersão do sistema foi realizado um sequenciamento de mistura utilizando oito diferentes condições de adição da argila nas matrizes de PLA/PBAT. As misturas foram preparadas em uma extrusora de rosca dupla e, em seguida, foram moldados corpos de prova pelo processo de injeção. Os ensaios de caracterização da argila mostraram por meio de difração de raios - X (DRX) que o sal foi incorporado à estrutura da argila confirmando assim sua organofilização. As curvas DSC apresentaram as temperaturas de transição características dos polímeros PLA/PBAT, bem como, da blenda PLA/PBAT e dos sistemas PLA/PBAT/Argila(OMMT). As propriedades térmicas de HDT não apresentaram diminuição de seus valores. Para as propriedades mecânicas de tensão no escoamento, deformação, módulo de elasticidade sob tração e flexão mostraram aumento das propriedades com a adição das nanopartículas. Os sistemas PLA/PBAT/Argila(OMMT) foram submetidos a ensaios de DRX e foi verificado deslocamento do picos d_{001} confirmando a intercalação do sal nas camadas de argila, evidenciando a formação de bionanocompósitos. Ao final, os bionanocompósitos obtidos pelas diferentes sequências de mistura foram submetidos a um estudo prévio de biodegradação e foi observado que a presença da argila acelerou o processo de biodegradação dos sistemas estudados.

Palavras-chave: argilas, bionanocompósitos e biodegradação.

ABSTRACT

This study aimed to develop bionanocomposites from blends of Polylactide (PLA)/Poly(butylene adipate-co-tereftalico) (PBAT) and Bentonite clays using of 3 and 6%. Initially, the bentonite clay was treated with Praepagen salt and evaluated the properties of the modified clay. After confirmation of organophilization clay, mixtures were prepared from PLA/PBAT 50:50 in the proportion and added clay in the contents of 3 and 6%. In order to verify the dispersion system was performed a mixing sequence of eight different conditions of addition of the clay in the matrix of PLA/PBAT. The mixtures were prepared in a twin screw extruder and then were moulded specimens by the injection process. The characterization tests of the clay showed through - ray diffraction (XRD) that salt was incorporated into the clay structure thus confirming its organophilization. The DSC curves showed the characteristic transition temperatures of polymers PLA/PBAT as well as the blend PLA/PBAT and systems PLA/PBAT/Clay(OMMT). The thermal properties of HDT showed no decrease in their values. For the mechanical properties of yield stress, strain, tension and flexure, elasticity modulus showed an increase with the addition of nanoparticles. PLA/PBAT/Clay(OMMT) systems were submitted XRD tests d_{001} peaks dislocations confirming the intercalation of the polymer chains in the clay layers, indicating the formation of bionanocomposites. Finally, the bionanocomposites obtained by different sequences were submitted to a previous study of biodegradation and was observed that the clay presence accelerated the biodegradation the process the studied systems.

Key-words: clays, bionanocomposites, biodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Classificação dos polímeros biodegradáveis (biopolímeros).....	5
Figura 2.2	Estrutura do éster.....	6
Figura 2.3	Estrutura molecular do poli(ácido glicólico) e estrutura molecular do poli(ácido láctico).....	7
Figura 2.4	Estrutura molecular do Ecoflex®.....	8
Figura 2.5	Ciclo petroquímico de produção de PLA.....	9
Figura 2.6	Ciclo de produção de PLA via fermentação	10
Figura 2.7	Isômeros ópticos do PLA.....	12
Figura 2.8	Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita.....	26
Figura 2.9	Foto ilustrativa da argila bentonítica industrializada, natural e na forma de pó, respectivamente.....	28
Figura 2.10	Esquema do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis por sais orgânicos.....	30
Figura 2.11	Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização “ <i>in situ</i> ”.....	32
Figura 2.12	Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução.....	33
Figura 2.13	Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão.....	33
Figura 2.14	Tipos de degradação dos polímeros quando da ação do ambiente.....	37
Figura 3.1	Estrutura molecular do poli(ácido láctico).....	43
Figura 3.2	Estrutura molecular do Ecoflex®.....	44
Figura 3.3	Estrutura molecular do sal Praepagen WB [®]	44
Figura 3.4	Configuração de rosca utilizada para o processamento dos sistemas de PLA/PBAT/Argila.....	48
Figura 3.5	Corpos de Prova Obtidos por Injeção.....	49
Figura 3.6	Amostras submetidas ao ensaio de biodegradação.....	52
Figura 4.1	Difratogramas obtidos para a argila (a) (MMT) e para a argila (b) tratada com o sal Praepagen (OMMT).....	56
Figura 4.2	Curvas TG obtidos para a argila (a) (MMT) e para a argila (b) tratada com o sal Praepagen (OMMT).....	57
Figura 4.3	Curvas DTA obtidas para a argila (a) (MMT) e para a argila (b) tratada com o sal Praepagen (OMMT).....	59
Figura 4.4	Curva DSC do poli(ácido láctico) – PLA.....	60
Figura 4.5	Curva DSC do Poli(butileno co-tereftálico) – PBAT.....	61
Figura 4.6	Curva DSC da Blenda PLA/PBAT.....	62
Figura 4.7	Curvas DSC para os sistemas (a) PLA/PBAT (Blenda) + 3% argila (b) PLA/PBAT (Blenda) + 6% argila.....	63
Figura 4.8	Curvas DSC para os sistemas (a) Concentrado PBAT 3% argila + PLA (b) Concentrado PBAT 6% argila + PLA.....	64
Figura 4.9	Curvas DSC para os sistemas (a) Concentrado PLA 3% argila + PBAT (b) Concentrado PLA 6% argila + PBAT.....	65
Figura 4.10	Curvas DSC para os sistemas (a) PBAT + PLA +3% argila (b) PBAT + PLA + 6% argila.....	66

Figura 4.11	Temperatura de deflexão térmica (HDT) para os sistemas PLA/PBAT/Argila.....	68
Figura 4.12	Tensão no escoamento para a blenda (PLA/ PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila	70
Figura 4.13	Deformação no escoamento para a blenda (PLA/ PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila.....	71
Figura 4.14	Módulo Elástico sob Flexão para a blenda (PLA/ PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila.....	71
Figura 4.15	Módulo elástico sob Tração para a blenda (PLA/ PBAT) e para os os sistemas PLA/PBAT/Argila.....	72
Figura 4.16	Resistência ao impacto Izod para a blenda (PLA/PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila.....	74
Figura 4.17	Difratogramas de DRX obtidos para (a) PLA/PBAT (Blenda) + 3% argila (b) PLA/PBAT (Blenda) + 6% argila.....	75
Figura 4.18	Difratogramas de DRX obtidos para (a) Concentrado PBAT 3% argila + PLA (b) Concentrado PBAT 6% argila + PLA.....	76
Figura 4.19	Difratogramas de DRX obtidos para (a) Concentrado PLA 3% argila + PBAT (b) Concentrado PLA 6% argila + PBAT.....	76
Figura 4.20	Difratogramas de DRX obtidos para (a) PLA + PBAT + 3% argila (b) PLA + PBAT + 6% argila.....	77
Figura 4.21	Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda PLA/PBAT (a) Ampliação de 100X (b) Ampliação de 1000X.....	79
Figura 4.22	Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 1000X (a) PLA/PBAT (Blenda) + 3% argila (b) PLA/PBAT (Blenda) + 6% argila.....	80
Figura 4.23	Fotomicrografia do sistema PLA/PBAT (Blenda) + 6% argila usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.....	80
Figura 4.24	Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 500X (a) Concentrado PBAT 3% argila + PLA (b) Concentrado PBAT 6% argila + PLA.....	81
Figura 4.25	Fotomicrografia do sistema concentrado PBAT 6% argila + PLA usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.....	81
Figura 4.26	Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 500X (a) Concentrado PLA 3% argila + PBAT (b) Concentrado PLA 6% argila + PBAT.....	82
Figura 4.27	Fotomicrografia do sistema concentrado PLA 6% argila + PBAT usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.....	82
Figura 4.28	Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 500X (a) PLA + PBAT + 3% (b) PLA + PBAT + 6%.....	83
Figura 4.29	Fotomicrografia do sistema PLA + PBAT + 6% usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.....	83
Figura 4.30	Fotomicrografias obtidas por MET para a composição – PLA + PBAT (Blenda) + 3% de argila.....	85
Figura 4.31	Fotomicrografias obtidas por MET para a composição – concentrado PBAT 6% argila + PLA.....	85
Figura 4.32	Fotomicrografias obtidas por MET para a composição - concentrado PLA 6% argila + PBAT.....	86
Figura 4.33	Imagens obtidas da superfície dos sistemas PLA/PBAT/Argila para as oito composições estudadas após 20 semanas.....	88

Figura 4.34	Fotomicrografias obtidas por MO para a composição concentrado PLA 6% argila + PBAT após 20 semanas.....	89
Figura 4.35	Fotomicrografias obtidas por MO para a composição concentrado PLA 6% argila + PBAT após 20 semanas.....	89
Figura 4.36	Imagens obtidas da superfície dos sistemas PLA/PBAT/Argila para as oito composições estudadas após 30 semanas.....	90
Figura 4.37	Fotomicrografias obtidas por MO para a composição concentrado PLA 6% argila + PBAT após 30 semanas.....	91
Figura 4.38	Fotomicrografias obtidas por MO para a composição concentrado PLA 6% argila + PBAT após 30 semanas.....	91
Figura 4.39	Imagens obtidas da superfície dos sistemas PLA/PBAT/Argila para as oito composições estudadas após 36 semanas.....	92
Figura 4.40	Fotomicrografias obtidas por MO para a composição PLA /PBAT (Blenda) + % argila após 36 semanas.....	93
Figura 4.41	Fotomicrografias obtidas por MO para a composição concentrado PLA 6% argila + PBAT após 36 semanas.....	93
Figura 4.42	Fotomicrografias obtidas por MO para a composição PLA + PBAT + 6% argila após 36 semanas.....	93
Figura 4.43	Tensão no escoamento para os sistemas (PLA/ PBAT) e para os Sistemas PLA/PBAT/Argila após teste de biodegradação.....	94
Figura 4.44	Tensão na força máxima para os sistemas (PLA/ PBAT) e para os Sistemas PLA/PBAT/Argila após teste de biodegradação.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Poliésteres biodegradáveis.....	6
Tabela 3.1	Propriedades do PLA.....	42
Tabela 3.2	Propriedades do PBAT.....	43
Tabela 4.1	Capacidade de troca de cátions da argila bentonítica (MMT).....	54
Tabela 4.2	Composição química da argila Brasgel PA (MMT) e da argila organofilizada (OMMT) com o sal Praepagen.....	55
Tabela 4.3	Teores de Água e Sal Orgânico em Atmosfera de Ar da Argila 1346 (MMT) e da Argila Organofilizada 1346 (OMMT) com o Sal Praepagen.....	58
Tabela 4.4	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) para a Blenda (PLA/PBAT) e dos bionanocompósitos.....	67
Tabela 4.5	Valores de propriedades mecânicas para as composições de blendas estudadas.....	69
Tabela 4.6	Propriedades Mecânicas sob impacto para a Blenda (PLA/PBAT) e dos bionanocompósitos.....	73
Tabela 4.7	Valores das Distâncias Interplanar Basal para os Sistemas PLA/PBAT/Argila e Variação desses Valores dos Sistemas com a Argila Organofílica.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PLA - Poli(ácido láctico)
PBAT - Poli(butileno adipato co-tereftálico)
ASTM - American Standard for Testing and Methods
PHB - Poli(hidroxi butirato)
PHV - Poli(hidroxi valerato)
PHBV - Poli(hidroxi butirato co-valerato)
PCL - Poli(caprolactona)
PBTS - Poli(tereftalato de butileno succinato)
PHA - Poli(hidroxi alcanato)
PBS - Poli(butileno succinato)
PGA - Poli(ácido glicólico)
PET - Poli(tereftalato de etileno)
PBT - Poli(tereftalato butileno)
PS - Poliestireno
PE - Polietileno
PLLA - Poli(levógira ácido láctico)
PDLA - Poli(dextrógira ácido láctico)
PEBD - Polietileno de baixa densidade
AA - Ácido Acrílico
GMA - Metacrilato de glicidila
ATBC - Acetato de tributil acetil
BUN - Bentonit União Nordeste
CCT - Centro de Ciências e Tecnologia
CTC - Capacidade de troca de cátions
 d_{001} - Distância interplanar basal
DRX - Difração de raios-X
TG - Termogravimetria
DSC - Calorimetria exploratória diferencial
Tg - Temperatura de transição vítrea
Tm - Temperatura de fusão
Tcc - Temperatura de cristalização a frio

DTA - Análise térmica diferencial
FRX - Fluorescência de raios-X
HDT - Temperatura de deflexão térmica
MMT - Montmorilonita
OMMT - Montmorilonita organofílica
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
MET - Microscopia eletrônica de transmissão

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	
Introdução.....	1
1.2 Objetivo Geral.....	2
1.2.1 Objetivos Específicos.....	2
CAPÍTULO 2	
Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Polímeros Biodegradáveis.....	3
2.1.1 Definições.....	3
2.1.2 Classificação dos Polímeros Biodegradáveis.....	4
2.1.3 Poliésteres	5
2.1.4 Poli(ácido láctico) – PLA.....	9
2.2 Blendas Poliméricas	14
2.2.1 Termodinâmica de Blendas.....	16
2.2.2 Formação de Morfologia de uma Blenda.....	18
2.2.3 Estudo de Blendas Poliméricas com Polímeros Biodegradáveis.....	19
2.3 Argilas Bentoníticas.....	25
2.3.1 Definições.....	25
2.3.2 Estrutura do argilomineral montmorilonita.....	26
2.3.3 Hidratação.....	27
2.3.4 Argilas Organofílicas	28
2.4 Nanocompósitos.....	31
2.5 Biodegradação.....	36
2.5.1 Degradação Microbiológica.....	37
2.5.1.1 Ação de Fungos.....	38
2.5.1.2 Ação de Bactérias.....	39
2.6 Biodegradação de Nanocompósitos.....	39
CAPÍTULO 3	
3.1- Materiais.....	42
3.1.1 Poli(ácido láctico)	42
3.1.2 Poli(butileno adipato co-tereftálico).....	43
3.1.2 Argila Bentonítica Industrializada.....	44
3.1.3 Sal Orgânico	44
3.2 Métodos.....	45
3.2.1 Tratamento da argila industrializada	45
3.2.2 Caracterização da Argila Industrializada e da Argila Organofílica.....	45
3.2.2.1 Capacidade de Troca de Cátions.....	45
3.2.2.2 Fluorescência de raios-X.....	46
3.2.2.3 Difração de Raios – X.....	46
3.2.2.4 Análises Térmicas.....	46
3.2.3 Preparação do sistema PLA/PBAT/Argila (OMMT).....	46

3.2.3.1	Preparação dos Corpos de Prova.....	49
3.2.4	Caracterização dos Sistemas PLA/PBAT/Argila.....	49
3.2.4.1	Calorimetria Exploratória Diferencial.....	49
3.2.4.2	Temperatura de Deflexão Térmica.....	50
3.2.4.3	Caracterização Mecânica.....	50
3.2.4.4	Difração de Raios – X.....	51
3.2.4.5	Microscopia Eletronica de Varredura.....	51
3.2.4.6	Microscopia Eletronica de Transmissão.....	51
3.2.4.7	Ensaio de biodegradação.....	52
3.2.4.7.1	Microscopia ótica.....	53
CAPÍTULO 4		
4.1	Caracterização da argila.....	54
4.1.1	Capacidade de Troca de Cátions.....	54
4.1.2	Fluorescência de Raios-x	54
4.1.3	Difração de Raio – X.....	55
4.1.4	Termogravimetria	57
4.1.5	Análise Térmica Diferencial (DTA).....	59
4.2	Caracterização dos polímeros e dos sistemas PLA/PBAT/Argila.....	60
4.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	60
4.2.2	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	67
4.2.3	Caracterização Mecânica.....	69
4.2.4	Difração de Raios – X.....	75
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	78
4.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MET).....	84
4.2.7	Ensaio de Biodegradação.....	87
CAPÍTULO 5		
	Conclusões.....	96
CAPÍTULO 6		
	Sugestões para Trabalhos Futuros	98
CAPÍTULO 7		
	Referências Bibliográficas	99
	Anexos.....	111
	Apêndice.....	114

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos 50 anos os polímeros derivados do petróleo têm sido largamente utilizados, este fato deve-se a sua versatilidade, propriedades mecânicas e custo relativamente baixo. Porém, sua extensa aplicação causa impacto ambiental, devido à grande quantidade de resíduos lançados ao meio ambiente, principalmente de embalagens descartáveis, (Revista Embalagem Marca, 2009). Sendo assim, a sociedade tem pressionado o setor industrial a adotar políticas ecologicamente corretas, como o uso racional dos recursos naturais, sobretudo na produção de resinas para o setor produtivo. Neste contexto, diversos materiais têm sido pesquisados em busca de soluções ambientalmente favoráveis. Como alternativa para redução do impacto ambiental surge uma nova classe de materiais, os biopolímeros. A esta nova classe se incluem os “materiais biodegradáveis ou ecologicamente corretos”, que a cada dia tem despertado mais um número significativo de pesquisas devido ao grande interesse ambiental e a possível escassez dos recursos fósseis (Bordes et al., 2009).

Segundo Schlechter (2008), o mercado mundial de polímeros biodegradáveis cresceu de 18.400 ton em 2006 para 24.350 ton em 2007 e estima-se que venha a atingir algo em torno de 54.000 ton até 2012.

Os biopolímeros quando comparados com os termoplásticos convencionais, apresentam baixo desempenho em algumas propriedades específicas, necessitando, portanto, serem modificados para torná-los mais competitivos (Bordes et al., 2009). A modificação de biopolímeros pode ser feita pela mistura com outros biopolímeros ou polímeros convencionais e/ou com a adição de partículas inorgânicas. Esta mistura forma uma nova classe de materiais que são os bionanocompósitos obtidos a partir de blendas poliméricas.

O desenvolvimento de blendas poliméricas associado ao estudo da nanotecnologia surge como uma das possíveis soluções a serem adotadas nas diferentes áreas tecnológicas para melhoria das propriedades mecânicas, de barreira, inflamabilidade, térmicas, elétricas e cosméticas (Paul & Robeson, 2008). O aumento nas propriedades dos nanocompósitos de resistência à tração, compressão, fratura e o aumento do módulo de Young está relacionado à dispersão; ao grau de delaminação; ao fator de forma da argila; e as interações interfaciais polímero-argila (Kornmann, 1999).

Este trabalho visa desenvolver bionanocompósitos a partir de duas matrizes poliméricas de Poli(ácido láctico) - PLA e Poli(butileno adipato co-tereftálico) - PBAT com adição de argila organofílica, por meio da técnica de intercalação por fusão, e posteriormente, avaliar as propriedades do bionanocompósitos, tais como: propriedades mecânicas, térmicas, termomecânicas e morfológicas.

1.2 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo desenvolver bionanocompósitos PLA/PBAT/Argila organofílica por meio da técnica de intercalação por fusão.

1.2.1 Objetivos Específicos

- i) Modificar a argila organicamente com o sal quaternário de amônio do tipo cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB[®]) e caracterizá-la;
- ii) Estudar diferentes sequências de mistura para a obtenção dos sistemas PLA/PBAT/Argila nos teores de 3 e 6% de argila;
- iii) analisar as alterações morfológicas e o desempenho mecânico e térmico dos sistemas PLA/PBAT /Argila obtidos;
- iv) avaliar a biodegradação dos sistemas PLA/PBAT/Argila.

Revisão Bibliográfica

2.1 – Polímeros Biodegradáveis

2.1.1 – Definições

Alguns materiais poliméricos são referidos como *biodegradáveis* logo, diversos autores utilizam esta classificação para qualificar diferenças nos mecanismos ou características de degradação destes materiais. Para sanar possíveis dúvidas, a American Standard for Testing and Methods (ASTM D883 - 2008), define os polímeros biodegradáveis como: polímeros degradáveis nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microorganismos de decorrência natural tais como: bactérias, fungos e algas (Raghavan, 1995).

Como resultado deste processo, tem-se a liberação de CO₂, CH₄, componentes celulares microbianos e outros produtos.

Ainda, segundo a ASTM D883 – 2008, podem ser estabelecidas algumas definições como:

Plástico Biodegradável – um plástico no qual a degradação resulta da ação de microorganismos de decorrência natural, como fungos ou bactérias.

Plástico Compostável – um plástico que por meio de processos biológicos durante a compostagem origina CO₂, água, compostos inorgânicos e biomassa em uma taxa consistente com outro material compostável conhecido (amido e celulose), não deixando nenhum resíduo visível ou tóxico.

Compostagem – um processo de tratamento que controla a decomposição e transformação biológica do material biodegradável em substâncias semelhantes e substâncias húmicas chamadas de compostos.

Plástico Degradável – um plástico que tem significativa mudança em sua estrutura química quando submetido a condições ambientais específicas, resultando na perda de algumas propriedades que podem ser medidas por métodos apropriados (padrões) para plásticos, com a aplicação em um determinado período de tempo.

Plástico – um material que contém como componente essencial um ou mais substâncias poliméricas orgânicas de alto peso molecular, sendo sólido no seu estado final, de forma a ser transformado ou processado em um artigo final.

2.1.2 – Classificação dos Polímeros Biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis não apresentam uma classificação fácil, uma vez que eles podem ser organizados de acordo com a sua composição química, método de síntese, método de processo, importância econômica e aplicação (Clarival & Halleux, 2005).

De acordo com a sua origem eles podem ser classificados em dois grupos: polímeros naturais decorrentes de recursos naturais e polímeros de origem sintética decorrentes de processos petroquímicos. Do ponto de vista químico, os polímeros de origem natural podem ser classificados em seis subgrupos: i) polissacarídeos, ex: celulose e lignina; ii) proteínas, ex: gelatina; iii) lipídios, ex: óleos de planta; iv) poliésteres produzidos por microorganismos, ex: poli(hidroxi butirato) - PHB ; v) poliésteres sintetizado de monômeros bioderivados, ex: poli(ácido láctico) - PLA e por fim vi) polímeros variados, ex: borrachas naturais. Enquanto que os polímeros de origem sintética incluem quatro sub grupos: i) poliésteres alifáticos, ex: poli(caprolactona) - PCL; ii) blendas de poliésteres aromáticos, ex: poli(tereftalato de butileno succinato) PBTS; iii) poli(álcool vinílico) e iv) poliolefinas modificadas com agentes específicos sensíveis a temperatura ou luz.

Segundo estudos realizados por Perrine et al, (2009) um grande número de polímeros biodegradáveis (biopolímeros) pode ser quimicamente sintetizado ou biosintetizado durante o ciclo de crescimento conforme pode ser observado na Figura 2.1. Baseado na sua síntese podem ser propostas quatro diferentes

categorias para os polímeros biodegradáveis: i) polímeros de biomassa, ex: celulose ii) polímeros obtidos por produção microbial, ex: PHB; iii) polímeros quimicamente sintetizados usando monômeros obtidos de fontes renováveis, ex: PLA e ; iv) polímeros obtidos de recursos fósseis.

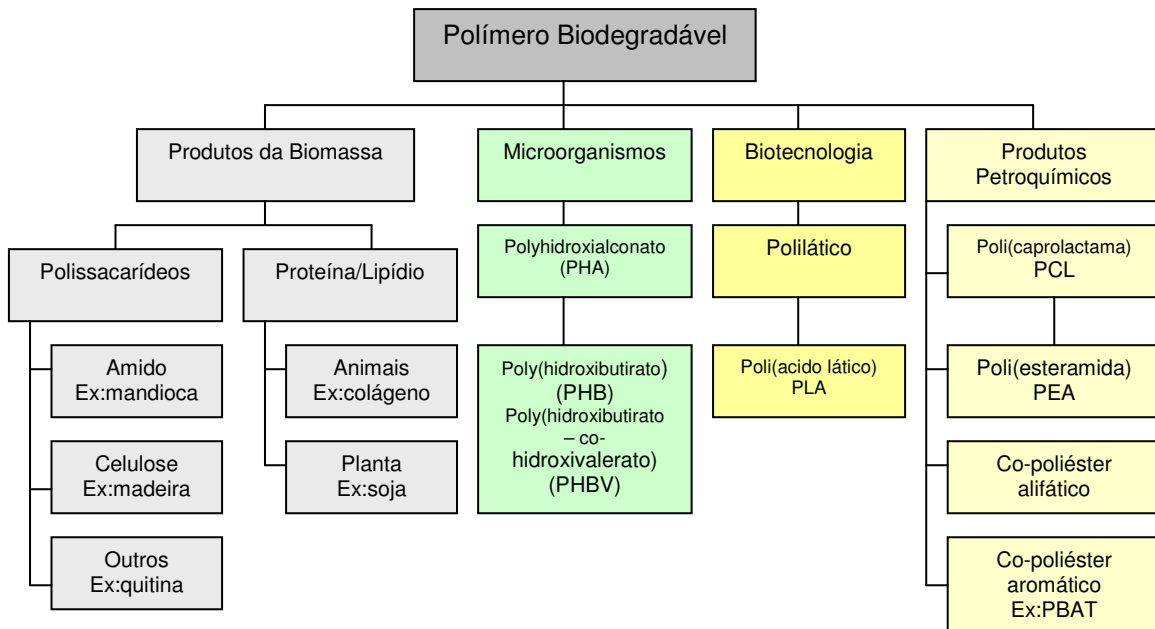


Figura 2.1 – Classificação dos polímeros biodegradáveis (biopolímeros).

(Fonte: Adaptado Perrine Bordes, Eric Pollet, Luc Avérous, 2009).

2.1.3 – Poliésteres

Dentre os polímeros biodegradáveis os poliésteres representam uma ampla família que apresenta na sua estrutura a ligação éster hidrolisável, conforme pode ser observado na Figura 2.2. Os poliésteres alifáticos são formados pela reação de policondensação do glicol alifático com o ácido dicarboxílico, geralmente sensíveis à hidrólise o que aumenta a sua taxa de biodegradabilidade (Gross & Bhanu, 2002).

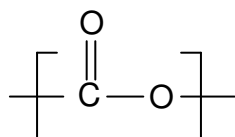


Figura 2.2 – Estrutura do Éster

Os poliésteres podem ser classificados de acordo com a sua composição e sua cadeia principal, podendo ainda serem do tipo aromático e alifático conforme pode ser observado na Tabela 2.1. Na família dos poliésteres alifáticos, podem-se encontrar: os polímeros de origem natural (poli(hidroxi alcanato) - PHA, poli(hidroxi butirato) - PHB, poli(hidroxi butirato co-valerato) - PHBV, origem sintética (poli(butileno sicinato) - PBS, poli(ε-caprolactona) - PCL, ou aqueles que se originam de polímero natural (amido) poli(ácido láctico) - PLA e poli(ácido glicólico - PGA). Na família dos poliésteres aromáticos podem-se encontrar aqueles como: o poli(tereftalato etileno) – PET e o poli(butileno tereftalato) – PBT, poli(butileno adipato co- tereftálico) – PBAT), enquanto a que os copolímeros, são classificados separadamente, (Clarival & Halleux, 2005).

Tabela 2.1 – Poliésteres biodegradáveis

Grupos	Tipo	Derivados	Origem	Produção		
Poliésteres	Alifático	PHA	PHB	Natural	Natural Renovável	
			PHV	Natural		
			PHH	Natural		
			PGA	Natural/sintético	Sintético Renovável	
			PLA	Natural/ sintético	Sintético Renovável	
		Aromático	PBT	PBS	PBSA	Sintético
				PCL	Sintético	
				PBAT	Sintético	
				PBST	Sintético	
			PTMAT	Sintético		

Fonte: Adaptado (Clarival e Halleux, 2005)

Entre os poliésteres alifáticos tem-se a família dos polímeros: o poli(ácido α -hidroxi) o poli(ácido glicólico- PGA), o poli (ácido lático – PLA) e, alguns copolímeros que têm sido usados em aplicações clínicas, tais como: suturas, placas e fixadores para fixação de fraturas e estrutura de células para transplantes. A Figura 2.3 ilustra as estruturas moleculares do PGA e PLA.

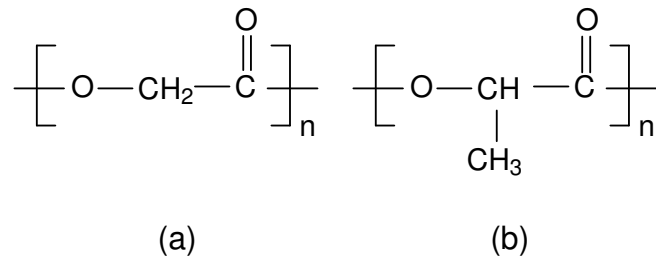


Figura 2.3 – (a) Estrutura molecular do poli(ácido glicólico) e (b) Estrutura molecular do poli(ácido lático)

Já os poliésteres aromáticos são formados pela reação de policondensação de ácidos dicarboxílicos aromáticos com diol alifático. O anel aromático proporciona ao polímero uma excelente resistência à hidrólise e a agentes químicos, dificultando o mecanismo de biodegradação. Por exemplo, o poli(tereftalato etileno) – PET e o poli(tereftalato butileno) – PBT são conhecidos como bons poliésteres obtidos pela policondensação de glicóis alifáticos com ácido tereftálico. Estes polímeros podem ser modificados pela adição de monômeros sensíveis à hidrólise como: éter, amidas, ou grupo alifáticos, compondo a família dos poliésteres biodegradáveis. Comercialmente, os poliésteres são obtidos pela modificação do PBT com o ácidos dicarboxílicos a exemplo do copoliéster poli(butileno adipato co-tereftálico) - PBAT comercializado pela Basf e conhecido como Ecoflex[®] (Clarival & Halleux, 2005). Eles são totalmente biodegradáveis em água e solo, mas são mais caros e exibem propriedades mecânicas inferiores quando comparados aos polímeros convencionais, como o polietileno de alta densidade.

Os poli(hidroxialcanoatos) – PHAs – são poliésteres alifáticos produzidos naturalmente via processo fermentativo em meio rico em açúcar, agindo como estoque de energia e carbono para a bactéria. Os polímeros mais importantes dentro da família de PHA's são o PHB - poli(hidroxibutirato), PHV - poli(hidroxivalerato) e o copolímero PHBV - poli(hidroxibutirato-cohidroxivalerato), (Pelicano, 2008).

Em 1998, a empresa alemã Basf lançou no mercado um copoliéster alifático-aromático (PBAT), que superava as desvantagens dos materiais alifáticos, além de combinar a propriedade de biodegradabilidade. Este novo material é conhecido pelo nome comercial de Ecoflex[®]. O Ecoflex[®] é um material termoplástico de processamento similar ao poli(etileno de baixa densidade) – PEBD, mas com melhores propriedades mecânicas. Sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 2.4. Ele pode ser extrudado para fazer filmes com alta resistência ao rasgo para a fabricação de embalagens, bem como, apresenta um valor moderado para permeabilidade a vapor de água. A temperatura de transição vítrea é de - 30^oC e temperatura de fusão é na faixa de 110^oC – 115^oC (Yamamoto et al, 2008).

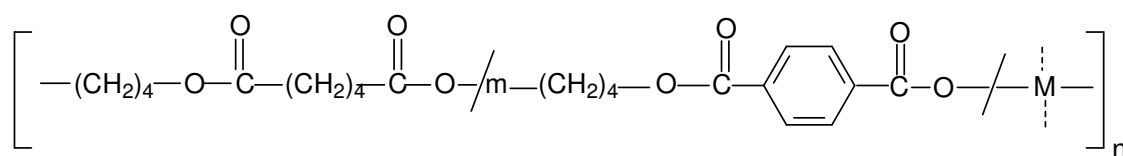


Figura 2.4 – Estrutura molecular do Ecoflex[®]

O Ecoflex[®] é um copoliéster sintético poli(butileno adipato co-tereftálico) que apresenta excelentes propriedades e ampla aplicação quando misturado a outros materiais degradáveis, tais como PLA e amidos de milho e batata, sendo completamente degradado sem deixar traços de resíduos. O Ecoflex[®] foi desenvolvido especialmente para a aplicação de filmes flexíveis, sendo totalmente biodegradáveis, facilitando o descarte de embalagens (Pelicano, 2008).

2.1.4 – Poli(ácido láctico) – PLA

O poli(ácido láctico) PLA ou polilactato é usado para indicar o mesmo poliéster alifático biodegradável (Moore & Saunders, 2001). A diferença na terminologia indica simplesmente o método de síntese para a produção do polímero ácido láctico. A descoberta deste material foi iniciada em estudos desenvolvidos pelo pesquisador Carothers em 1930, onde o peso molecular e as propriedades mecânicas eram relativamente baixas.

O ácido láctico é produzido comercialmente pela fermentação de microorganismos, ou por meio do ciclo petroquímico convencional. O ácido láctico produzido pelo ciclo petroquímico é a mistura racêmica opticamente inativa dos enantiômeros de L (levógiro) e D (dextrógiro). O esquema de produção petroquímica (ver Figura 2.5) do monômero era predominante até aproximadamente a década de 1990. Após isso foi, desenvolvido formas de fermentação mais viáveis. Hoje, a rota mais popular é a fermentação conforme descrito na Figura 2.6, em que o amido de milho é convertido no ácido láctico pela fermentação bacteriana usando uma cepa do lactobacilo (Dorgan et al, 1999).

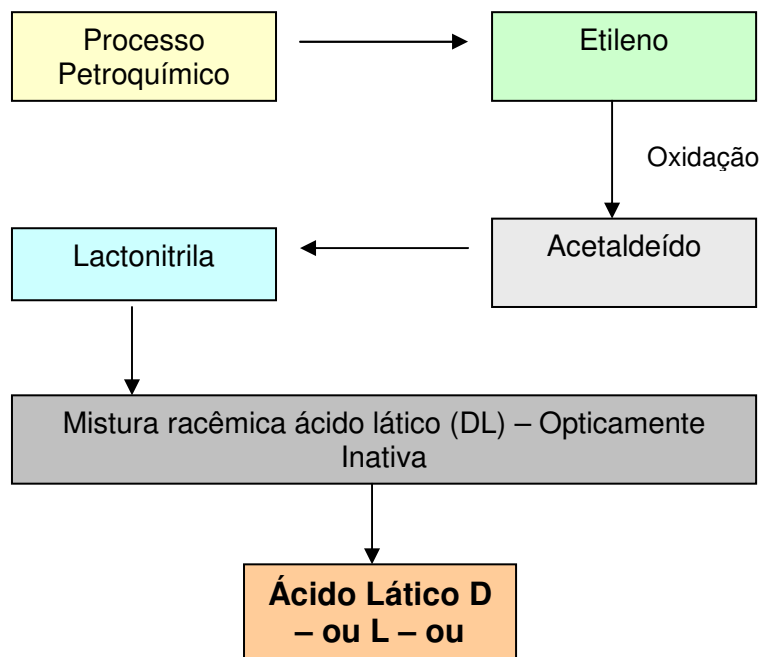


Figura 2.5 – Ciclo Petroquímico de Produção de PLA.

Fonte: Adaptado (Gupta et al, 2007).

O PLA homopolímero tem uma temperatura de transição vítrea e de fusão de 55°C e 175°C, respectivamente. Logo, necessita ser processado em temperaturas na faixa de 185°C e 190°C (Spinu, 1996 citado por Garlotta, 2002). A degradação do PLA ocorre no meio ambiente e leva entre 6 meses e 2 anos enquanto que em plásticos convencionais leva 500 e 1000 anos tais como: o poliestireno (PS) e o polietileno (PE), (Sinclair, 1996 citado por Garlotta, 2002).

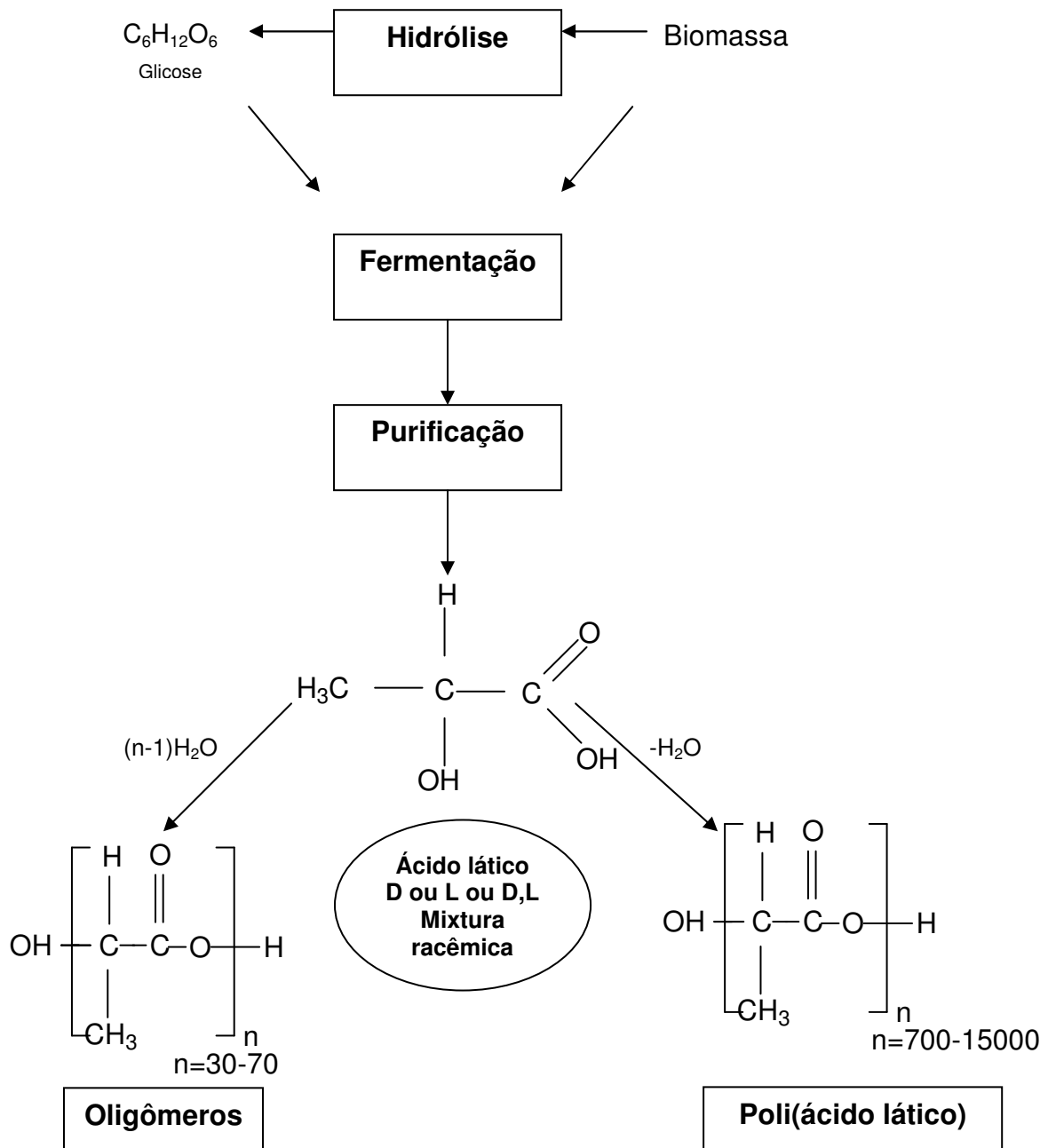


Figura 2.6 – Ciclo de Produção de PLA via Fermentação.

Fonte: Adaptado (Garlotta, 2002).

Segundo os estudos de (Hartmann & Kaplan, 1998 citado por Garlotta, 2001) o PLA é degradado pela hidrólise da ligação de éster sem ser necessária a presença de enzimas para catalisar o processo de hidrólise. A taxa de degradação é dependente do tamanho e da forma do produto, da relação do isômero Levógiro/Dextrógiro, e da temperatura da hidrólise. Para que o PLA seja processado em linhas de produção em grande escala em processos tais como: moldagem por injeção, sopro, termoformagem e extrusão, o polímero deve possuir estabilidade térmica adequada para impedir a degradação e manter o peso molecular e as propriedades. Normalmente, o PLA inicia sua degradação térmica em temperaturas acima de 200°C pela hidrólise, pela cisão oxidativa da cadeia principal e, por reações inter ou intramoleculares de transesterificação.

O ácido láctico é um hidroxiácido com uma simetria no átomo de carbono existindo em duas formas opticamente ativas L – levógira e D - dextrógira, o isômero L(+) é produzido nos seres humanos e nos outros mamíferos, visto que, os enantiômeros D(-) e o L(+) são produzidos por sistemas bacterianos. A maioria do ácido láctico produzido comercialmente é feita a partir da fermentação bacteriana dos hidratos de carbono, usando organismos homoláticos aperfeiçoados ou modificados do gênero lactobacilos, que dão forma exclusivamente a ácido láctico (Hartmann & Kaplan, 1998 citado por Garlotta, 2002).

Conforme citado anteriormente, o PLA pertence a família dos poliésteres biodegradáveis e pode existir em duas formas opticamente ativas, sendo que o ácido láctico derivado da fermentação consiste de 99,5% do isômero da forma L. É a estereoregularidade que faz poli(ácido láctico - L) um polímero altamente cristalino. Na cadeia do PLA podem conter estereoisômeros idênticos (L:L ou D:D) ou estereoisômeros enantiômeros (L/D). Com os catalisadores especiais a taticidade dos enantiômeros pode ser controlada. Para se obter PLA inteiramente amorfo, os materiais podem ser feitos pela inclusão do índice relativamente elevado de D (>20%) visto que o material altamente cristalino é obtido quando o índice de D é baixo (<2%), (Cícero et al, 2002).

As reações químicas para a formação do PLA envolvem o processamento e a polimerização do monômero do ácido láctico. O ácido láctico (HOCH₃CHCOOH) é uma molécula quiral simples na qual existe como dois enantiômeros, o ácido do L e o D - Láctico conforme pode ser observado na Figura 2.7, diferindo apenas em seu efeito na luz polarizada. O isômero L gira no plano da luz polarizada no sentido horário, e o isômero D gira o plano no sentido anti-horário. O isômero D é opticamente inativo, enquanto que o isômero L ou o meso é uma mistura racêmica equimolar do isômero D e L (Lunt, 1998).

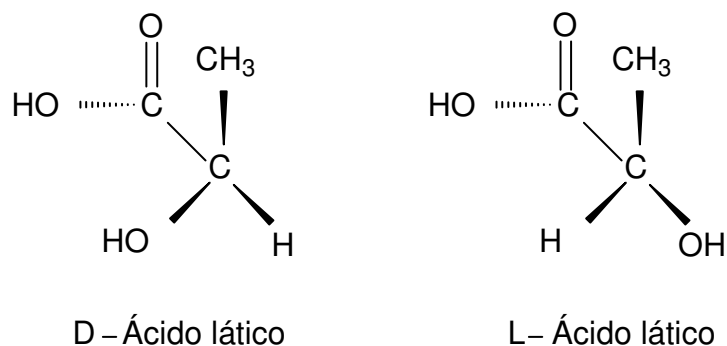


Figura 2.7 – Isômeros ópticos do PLA D – dextrógira e L – levógira, respectivamente.

Fonte:(Lunt, 1998).

Sendo assim, existem três tipos de PLA porque existem duas formas estereoisoméricas do ácido láctico, o poli(levógira - ácido láctico) – PLLA, o poli(dextrógira – ácido láctico) – PDLA ou poli(meso – ácido láctico), os dois primeiros tipos são semicristalinos e a mistura destes dois tipos resulta em um polímero amorfo com baixas propriedades mecânicas. A atividade óptica das unidades D e L na estrutura do PLA têm um efeito nas propriedades térmicas e mecânicas. Geralmente, o aumento da relação do estereoisômero provoca alterações nos valores de cristalinidade e diminui os valores de temperatura de fusão (Urayama et al, 2002).

Segundo Pachekoski, (2006) a atividade óptica da unidade básica causa sensíveis diferenças nas propriedades físicas e químicas dos polímeros de ácido láctico, sendo estas dependentes do tipo e distribuição dos estereoisômeros nas cadeias poliméricas. Assim, a obtenção do PLA óticamente puro é altamente desejável, devido a sua alta cristalinidade e excelente resistência mecânica, obtidas somente com a forma isotática.

Ainda segundo o autor, o PLA possui boa biocompatibilidade, e excelentes propriedades mecânicas. Porém, uma das maiores desvantagens do PLA está na sua transição dúctil para frágil sob tensão. Deste modo, várias misturas poliméricas envolvendo o PLA vêm sendo estudadas, a fim de melhorar suas propriedades e processabilidade.

O PLA é um termoplástico de elevada resistência mecânica e alto módulo de elasticidade, podendo ser obtido a partir de recursos renováveis e processados em equipamentos convencionais (Hartmann & Kaplan, 1998 citado por Garlota, 2002). Este pode ser originado a partir da esterificação do ácido láctico produzido na fermentação de microorganismos, como por exemplo: *Lactobacillus*, *Pediococci* (Darteé, 2002, citado por Clarival & Halleux, 2005).

O desempenho mecânico do PLA pode ser comparado com os poliésteres derivados de petróleo, especialmente devido ao seu alto módulo de elasticidade, comportamento termoplástico, biocompatibilidade e boas propriedades de moldagem.

Em 1954 foi patenteado pela Dupont um PLA que apresentava um peso molecular mais elevado e em 1972 o primeiro copolímero foi produzido para aplicações em suturas médicas. O desenvolvimento de PLA para aplicações em grande escala iniciou-se em 1994 com a Cargill operando sua planta com capacidade de 6000 ton/ano nos Estados Unidos. Em 1997, a Dow Chemical e a Cargill resolveram explorar o mercado potencial de PLA e em 2000 foi criada a *Joint Venture Cargill Dow LLC* com o propósito de produzir PLA em escala comercial e desenvolver o mercado para produtos a base de PLA (Garlotta, 2002).

As propriedades térmicas e mecânicas do PLA são superiores aos poliésteres alifáticos biodegradáveis, como: PHB, PCL (Kulkarni et al,1971). A degradação do PLA é uma consequência do tempo, temperatura, impurezas e concentração de catalisadores (Jamshidi et al, 1988).

Como o objetivo deste trabalho é desenvolver bionanocompósitos a partir de blendas poliméricas, nos próximos itens serão abordados conceitos e a revisão de alguns trabalhos sobre blendas poliméricas, argilas e nanocompósitos.

2.2 – Blendas Poliméricas

A produção comercial de termoplásticos teve início na década de 30. Nas décadas seguintes a evolução dos processos de polimerização e dos sistemas de catálise possibilitou o desenvolvimento de uma série enorme de novos polímeros comerciais. Durante esse período descobriu-se que também seria tecnologicamente e economicamente vantajoso o desenvolvimento de técnicas para modificar polímeros já existentes. Dentre as técnicas, inclui-se o processo de copolimerização, e outra tecnologia de modificação muito importante, ou seja, a fabricação de blendas poliméricas a partir de polímeros já existentes (Hage & Pessan, 2001 citado por Oliveira, 2009).

Segundo estudos já realizados por Rosa & Filho (2003), o termo blenda é utilizado para definir a mistura física de pelo menos dois polímeros, visando a obtenção de materiais com propriedades específicas para um determinado uso tecnológico. A combinação de diferentes polímeros e composição possibilita o desenvolvimento de vários sistemas poliméricos com propriedades diferenciadas às dos polímeros individuais presentes na formação da blenda. Diversas propriedades podem ser modificadas, tais como: tenacidade, rigidez, processabilidade, estabilidade dimensional e térmica, além do custo.

A mistura de polímeros também possibilita o uso de polímeros biodegradáveis em benefício de determinada propriedade, ou seja, na medida em que as blendas podem ser formuladas a partir da mistura de polímeros degradáveis com maior velocidade com outros de degradação mais lenta, resultando num produto com propriedades desejáveis e, ao mesmo tempo,

degradáveis num tempo satisfatório. Alguns aditivos naturais, tais como celulose, lignina ou amido também têm sido empregados na preparação de blendas, visando a obtenção de materiais com propriedades similares aos plásticos convencionais e que apresenta boa velocidade de degradação (Chandra, 1998).

Existem diversas metodologias para a obtenção de blendas, dentre elas podem ser citadas: mistura em solução, mistura em emulsão, reação “*in situ*” e mistura no estado fundido (Rosa & Filho 2003). O método economicamente mais viável e usual de obtenção das blendas é o da mistura mecânica de polímeros no estado fundido. Estes polímeros devem ser misturados preferencialmente em uma extrusora de rosca dupla que provoca o cisalhamento e tempo de residência necessários ao material, garantindo uma mistura homogênea. Uma das vantagens que o método apresenta é a possibilidade de eliminação, durante o processo, dos líquidos ou gases, reduzindo-se assim as possibilidades de degradação. A desvantagem do método está no fato de poder haver formação de ligações cruzadas ou degradação térmica do polímero no processamento, porém com o uso de aditivos estabilizantes isso pode ser controlado. O material resultante poderá apresentar propriedades satisfatórias com custo de produção inferior ao do polímero convencional (Pachekoski, 2001 citado por Rosa & Filho, 2003).

As blendas são vistas como uma solução para os problemas de custos dos processos, uma vez que tem sido possível misturar polímeros de alto custo de produção com outros de preços menores, com a finalidade de conseguir um material resultante com algumas propriedades desejáveis e com um custo de produção mais aceitável.

O alto custo de produção dos polímeros biodegradáveis em comparação aos plásticos convencionais ainda tem se constituído num problema a ser resolvido. Como exemplo, temos o polietileno (PE) com um custo de produção médio da ordem de 1,5 US\$/Kg, ao passo que os polímeros biodegradáveis apresentam um custo médio de produção na faixa de 5 US\$/Kg a 8 US\$/Kg Rosa, (1999). Por exemplo, os polissacarídeos, amido e celulose, têm sido amplamente empregados em blendas com PHB, devido a alta biodegradabilidade e os baixos custos de produção dos mesmos (Baltieri, 1999).

Em 2005 foi lançado o Ecovio[®], marca registrada de uma blenda polimérica biodegradável contendo 60% de Ecoflex[®] (PBAT) e 40% de PLA desenvolvida pela BASF em parceria com Nature Works LLC. Esta blenda compreende uma ampla família de produtos, sendo lançada no mercado na proporção 55% e 45%, respectivamente. O Ecovio[®] é completamente biodegradável e utilizado na produção de filmes, sacolas e embalagens. Com o advento deste novo material, empresas esperam que o incipiente mercado de plásticos biodegradáveis cresça mais de 20% ao ano nos próximos cinco anos. As vantagens para o consumidor estão no fato do Ecovio[®] estar pronto para o uso, sem necessidade de futuras modificações. Mas, também, no fato de ser possível misturar diferentes proporções dos polímeros base com o intuito de obter diferentes formulações, (Disponível em: <http://www.basf.com.br>).

2.2.1 – Termodinâmica de Blendas Poliméricas

Para que se tenha um bom desempenho das propriedades de uma blenda polimérica faz-se necessário conhecimento prévio de algumas destas propriedades, tais como: propriedades térmicas, miscibilidade, compatibilidade, propriedades reológicas dentre outras. Uma vez que uma boa mistura entre os dois polímeros não garante o sucesso de uma blenda polimérica. Em muitos casos as características de miscibilidade e compatibilidade precisam ser estudadas. O termo miscibilidade pode ser comparado ao termo solubilidade, ou seja, uma blenda miscível não apresenta separação de fases, sendo um componente solúvel no outro, estando a miscibilidade relacionada ao estado termodinâmico da mistura. Já a compatibilidade é mais relativa e abrangente, pois representa estados de mistura onde as propriedades finais da blenda estão ou não de acordo com os valores desejados. Sendo assim, uma blenda pode ser miscível e incompatível, bem como imiscível e, no entanto, compatível (Paul & Newman, 1978).

Segundo Ultracki, (1989), o caráter de miscibilidade de uma blenda definirá o comportamento de fluxo, orientação, morfologia e o desempenho do produto entre outros fatores. Em muitos casos, as condições de equilíbrio termodinâmico da mistura polimérica são difíceis de serem alcançados ou, serem atingidas, não se mantendo após seu processamento. Segundo a

termodinâmica clássica o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela energia livre de mistura, através da equação de energia livre de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

onde ΔG_m é a variação molar de energia livre de mistura, ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura.

Analisando a equação de energia livre de mistura, é possível obter três situações para sistemas poliméricos:

- Se ΔG_m for maior que zero ($\Delta G_m > 0$), o sistema será imiscível, havendo duas ou mais fases presentes.
- Se ΔG_m for igual a zero ($\Delta G_m = 0$), o sistema estará em equilíbrio dinâmico.
- Se ΔG_m for menor que zero ($\Delta G_m < 0$) o sistema será miscível, constituído por uma única fase.

Entretanto, o fato da variação de energia livre de mistura ser negativa não é uma condição suficiente para que o sistema seja miscível, desde que a necessidade de existir a estabilidade de fases, que é garantida pela derivada segunda da variação de energia livre de misturas seja maior que zero. Assim sendo, o critério adicional para existir estabilidade da miscibilidade de fases é dado por:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2.2)$$

onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente i da blenda, T e P são temperatura e pressão de referência.

Ainda segundo Ultracki (1989), quando uma blenda formada por polímeros cristalinos e amorfos exibe miscibilidade no estado fundido, a T_m do constituinte cristalino tende a ser inferior em relação a T_m do mesmo quando puro, pois a presença da segunda fase poderá dificultar a cristalização do polímero cristalino.

Já a compatibilidade das blends está associada às propriedades finais do sistema. Um sistema é dito compatível quando as propriedades finais do mesmo estão de acordo com os valores almejados. Blendas imiscíveis e incompatíveis podem tornar-se compatíveis por meio da adição de agentes compatibilizantes (copolímeros em bloco ou enxertados) que melhoram a interação interfacial, diminuem a tensão interfacial, favorecendo o grau de dispersão dos constituintes da blenda.

As transições térmicas T_g (temperatura de transição vítrea) e T_m (temperatura de fusão cristalina) são critérios interessantes para avaliação de miscibilidade. Uma blenda polimérica imiscível apresentará duas T_g s idênticas às T_g s dos componentes individuais. Um sistema parcialmente miscível também apresentará duas T_g s, mas os valores estarão compreendidos entre as T_g s dos constituintes puros. Esta técnica é válida desde que as transições vítreas dos polímeros constituintes da blenda não sejam muito próximas (Pelicano, 2008).

2.2.2 - Formação da Morfologia de uma Blenda

A morfologia final de uma blenda polimérica imiscível dependerá das propriedades dos componentes da blenda, bem como, das condições de processamento utilizadas. Logo a morfologia poderá ser afetada por diversos fatores, tais como: o tamanho de partículas da fase dispersa, a geometria das partículas, grau de co-continuidade, a porcentagem em volume e a deformabilidade relativa da fase dispersa e seu estado de dispersão, a razão de viscosidade e a tensão interfacial.

A morfologia da blenda é de grande importância para a determinação das propriedades macroscópicas. O controle dessa morfologia depende de várias condições de processamento, como por exemplo: temperatura, campos de tensão e deformação. Uma maneira de compreender a morfologia gerada é através da correlação desta com o comportamento reológico das blendas (microreologia).

2.2.3 – Estudo de Blendas Poliméricas com Polímeros Biodegradáveis

Alguns estudos já foram realizados com blendas utilizando polímeros biodegradáveis. Kim et al., (2004) estudaram a compatibilização da blenda de PLA /PEBD com três diferentes tipos de compatibilizantes, sendo dois a base de metacrilato de glicidila denominados PE-GMA8 e PE-GMA25 e o outro a base de ácido acrílico - AA. As blendas foram preparadas em duas concentrações 80%PLA/20%PEBD e 20%PLA/80%PEBD utilizando-se um misturador fechado tipo Haake a 210°C, com velocidade de 50rpm por 10min. A compatibilidade das blendas foi investigada por meio das técnicas de DSC e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a blenda 80%PLA/20%PEBD mesmo compatibilizada com AA apresentou morfologia típica de uma blenda imiscível, enquanto que a mesma blenda compatibilizada com PE-GMA8 e PE-GMA25 apresentou morfologia típica de blenda miscível, ou seja, o GMA agiu efetivamente como um compatibilizante na interface da blenda PLA/PEBD. Ainda segundo o autor, quando a composição da blenda é modificada para 20%PLA/80%PEBD e compatibilizada com o PE-GMA8 e PE-GMA25 a morfologia encontrada é típica de uma blenda incompatível. Isso mostra que o GMA não é dissolvido na matriz de PEBD tornando-se imiscível. Esta miscibilidade da blenda com matriz poliolefínica é fortemente dependente do tipo de co-monômero utilizado na síntese para a produção de PEBD e da concentração da blenda.

Casarim (2004) estudou blendas de poli(hidroxibutirato) - PHB com o poli(butileno adipato co-tereftálico) - PBAT, comercializado pela Basf com o nome Ecoflex[®]. As blendas foram preparadas em extrusora de rosca dupla e os resultados mostraram que os polímeros se apresentaram imiscíveis em todas as composições estudadas, apresentando dois picos de T_g e T_m

característicos da presença de duas fases distintas (blenda imiscível). As propriedades mecânicas das blendas apresentaram um melhor desempenho mecânico quando comparadas ao PHB puro. As blendas, porém, apresentaram uma redução na sua biodegradabilidade em relação ao PHB puro, e esta diminuição pôde ser observada proporcionalmente à quantidade de Ecoflex[®] que era adicionada na composição.

Jiang et al., (2006) estudaram a miscibilidade, a morfologia das fases, reologia e propriedades mecânicas de blendas de PLA/PBAT. As blendas foram preparadas em uma extrusora de rosca dupla corrotacional, com diâmetro da rosca de 17,8 mm, L/D 40 e com 8 zonas independentes. Foram preparadas blendas contendo 5, 10, 15 e 20% de PBAT na matriz de PLA. Os resultados de propriedades reológicas confirmaram a alta elasticidade do PBAT em relação ao PLA em baixas frequências. Ainda foi possível observar que o aumento da fração de PBAT no PLA resultou em um crescimento gradual da viscosidade e diminuição da região Newtoniana da blenda. Os resultados de DSC mostraram que com a adição de PBAT ocorreu uma diminuição da temperatura de cristalização a frio do PLA em 10°C apresentando picos mais estreitos e bem definidos. Por meio das análises de DSC, também foi possível observar que quando foi adicionado PBAT na matriz de PLA, o grau de cristalização do PLA aumentou, mas não foi possível evidenciar o aumento da cristalinidade do PLA na blenda. Para os resultados de propriedades mecânicas foi observado comportamento de fratura frágil para a PLA puro, e dúctil para as blendas. Os valores de resistência a tração e módulo apresentaram diminuição com o aumento da concentração de PBAT na blenda, comportamento inverso foi observado para os valores de impacto, ou seja, o aumento de PBAT favoreceu ao aumento da elongação, tornando a blenda mais dúctil. Foram registradas micrografias em diferentes partes dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração por meio de microscopia eletrônica de transmissão, e foi observado que a medida em que o esforço aumentava, os domínios de PBAT se desprendiam da matriz de PLA formando uma interface que contribuiu para a formação de uma região concentradora de tensão.

Pachekoski,. (2006) desenvolveu um estudo sobre blendas biodegradáveis de poli(hidroxibutirato) - PHB com o poli(ácido láctico) - PLA nas proporções PHB/PLA (75%/25%), (50%/50%) e (25%/75%) para aplicação em filmes finos por extrusão para o uso em embalagens. Neste estudo, foi observado que estas blendas são imiscíveis em todas as composições estudadas, e o mecanismo de transesterificação (reação entre uma hidroxila terminal e um éster da blenda) foi caracterizado via DSC e termogravimetria.

Ainda neste estudo, foi possível verificar a possibilidade de produção de filmes finos de misturas de PHB/PLA por meio da técnica de extrusão de filmes, planos e tubulares soprados. Os resultados mostraram que foi possível obter filmes tubulares para todas as misturas, com boa estabilidade do balão e elasticidade e homogeneidade do material. Já para a extrusão de matriz plana foi observado uma maior dificuldade de estabilização do filme na medida em que se adicionava o PHB devido a grande facilidade na fratura do filme antes do completo resfriamento, dificultando o seu estiramento.

Coltelli et al,. (2008) estudaram o efeito da adição de PBAT e do plastificante citrato de tributil acetil (ATBC) no PLA. Neste estudo, foram utilizados dois grades de PLA denominados de P1 e P2. Inicialmente, foram preparadas misturas contendo PLAP1/PBAT e PLAP1/ATBC sempre variando o teor de PBAT e ATBC em 10, 25 e 35%. As misturas foram preparadas em misturador termocinético a uma temperatura de 200°C utilizando uma velocidade de 50rpm e medido o torque em função do tempo, e preparados filmes pela técnica de moldagem por compressão. As blendas foram caracterizadas morfológicamente, por microscopia eletrônica de transmissão (MET), mecanicamente, termicamente (DSC e termogravimetria) e avaliado a permeabilidade a O₂. Os resultados mostraram que a adição de ATBC no PLA – P1 provocou redução dos valores de torque, diminuição nos valores de T_g, enquanto que para a adição de PBAT não ocorreu nenhuma alteração significativa. Já para o teor de 25 e 35% foi observado por meio das análises de MET à presença de um sistema heterogêneo, possivelmente este valor superou o limite de solubilidade de ATBC em PLA – P1. Já para o sistema PBAT/PLA – P1 foi observado a presença de um sistema multifásico. Para as blendas PLA/PBAT/ATBC contendo PLA - P1 foi observado um comportamento similar, ou seja, redução dos valores de torque e T_g com o aumento da adição

de ATBC com redução de 40% do valor da Tg em relação ao PLA puro. Para as blendas PLA/PBAT/ATBC contendo PLA - P2 não foi observado alteração no comportamento térmico quando comparada com PLA - P1. Quanto aos resultados de propriedades mecânicas, em especial o módulo de elasticidade, foi observado que os melhores valores foram encontrados para PLAP1/20% PBAT com 5% de ATBC, logo para a mesma blenda contendo 10% de PBAT os valores de módulo apresentaram uma queda drástica. Os testes de permeabilidade mostraram valores distintos para as formulações estudadas. Em geral, as blendas ternárias apresentaram melhor seletividades para CO₂ que O₂. Em resumo, a partir deste estudo foi possível verificar que diferentes morfologias foram formadas para as diferentes blendas principalmente pela presença do ATBC, ou seja, o aumento de ATBC na blenda provocou um aumento da dispersão dos domínios de PBAT na matriz de PLA.

Pelicano (2008) desenvolveu um estudo sobre blendas biodegradáveis de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) - PHBV com o Ecoflex[®] e amido. Foram produzidas blendas PHBV/ Ecoflex[®] em percentagem de: (70/30) e (50/50), e sistemas PHBV/Ecoflex[®]/amido nas proporções (49/21/30) e (35/35/30), respectivamente. Após a preparação das blendas em extrusora de rosca duplas os corpos-de-prova moldados por injeção foram caracterizados mecanicamente, termicamente e morfologicamente, além de serem ensaiados quanto a biodegradabilidade. Os resultados mostraram que as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ilustraram a dificuldade em se dispersar o amido na matriz polimérica e o ataque preferencial dos microorganismos por PHBV e amido de milho em detrimento do Ecoflex[®]. Ainda foi possível observar a presença de aglomerados e vazios nas micrografias ilustrando a má adesão matriz/carga (não molhamento da carga pela matriz) que leva a um comprometimento das propriedades mecânicas dos sistemas poliméricos. Em resumo, as blendas apresentaram características mecânicas inferiores quando comparadas aos polímeros puros, mas apresentam boa biodegradabilidade.

Estudos já desenvolvidos relatam a incompatibilidade e a imiscibilidade da blenda PLA/PBAT, como a exemplo de Naiwen et al, (2009) em estudo sobre blendas biodegradáveis compostas por poli(ácido lático) – PLA com

PBAT utilizando metacrilato de glicidila (GMA) como compatibilizante reativo. Neste estudo, as blendas foram preparadas em extrusora de rosca dupla corrotacional, com diâmetro da rosca de 40 mm, com 11 zonas independentes. Após a preparação das blendas contendo 10, 20, 30 e 40% de PBAT na matriz de PLA o compatibilizante foi adicionado na concentração de 1 a 10% em peso às misturas de PBAT/PLA, e posteriormente, foram injetados corpos de prova e analisados as suas propriedades mecânicas, reológicas e morfológicas utilizando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura – MEV e calorimetria exploratória diferencial – DSC. Os resultados mostraram que a adição do agente (GMA) na blenda PBAT/PLA, provocou uma pequena alteração de polaridade entre os meios, quando comparados com a blenda sem o compatibilizante indicando a compatibilização reativa. A resistência ao impacto foi aumentada à medida que se tinha um maior percentual de PBAT na mistura. A análises de DSC apresentaram picos distintos para a blenda, e as análises de MEV da blenda PBAT/PLA mostraram claramente a presença de duas fases, sendo o PBAT disperso na matriz de PLA. Com a adição do compatibilizante as blendas apresentaram uma maior compatibilidade na superfície de fratura.

Signori et al., (2009) estudaram a degradação térmica de blendas de PLA/PBAT. Neste estudo, inicialmente os polímeros PLA e PBAT foram submetidos individualmente a diferentes temperaturas e avaliado os valores de torque em função da viscosidade do material. Posteriormente, foram preparadas blendas em misturador termocinético na proporção PLA/PBAT (75%/25%) nas temperaturas de 150°C e 200°C em diferentes atmosferas de processo. As blendas foram caracterizadas reologicamente, termicamente e morfológicamente. Os resultados mostraram, a partir da avaliação individual de cada polímero que o PBAT é mais estável que o PLA em relação a variações das condições de processamento. A redução do peso molecular do PLA com o aumento da temperatura foi de 120g/mol para 71,2g/mol, enquanto que o PBAT foi apenas de 24,4g/mol para 24,2g/mol. Os resultados de DSC para a blenda PLA/ PBAT (75%/25%) mostraram a presença de picos distintos de T_g, confirmando a imiscibilidade da blenda para esta composição. As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) também ilustraram a

presença de duas fases distintas, onde foi possível observar domínios de PBAT dispersos na matriz de PLA.

Como tentativa de suprir a carência de trabalhos sobre blendas de PLA/PBAT, Xiao et al., (2009) desenvolveram um trabalho para estudar o mecanismo de cristalização do PLA/PBAT. Os autores destacam que é importante entender o mecanismo de cristalização dos polímeros PLA e PBAT para tentar explicar as alterações das propriedades físicas. Logo, eles consideram que um dos fatores críticos é a morfologia do cristal formado. Inicialmente o PLA e o PBAT foram secados, por um período de 24h e posteriormente, preparadas blendas nas proporções em percentagem 100PLA/0PBAT, 80PLA/20PBAT, 60PLA/40PBAT, 40PLA/60PBAT e 0PLA/100PBAT. As blendas foram preparadas em um misturador fechado tipo Haake durante 3min a uma velocidade de 90rpm sob uma temperatura de 185°C. As amostras foram caracterizadas pela técnica de DSC. Para os ensaios de DSC, inicialmente as amostras foram aquecidas até 185°C durante 3min, e posteriormente, resfriadas rapidamente para - 50°C a uma taxa de 10°C/min. Em seguida, foi realizado um segundo ciclo de aquecimento de - 50°C até 200°C sendo 10°C/min e registrados as medidas de transição vítrea T_g , temperatura de cristalização T_c , temperatura de fusão 1 e 2 T_{m1} e T_{m2} , respectivamente, bem como, calculado o grau de cristalinidade (X_c). Como base foi considerada a entalpia de fusão do PLA 100% cristalino de (93J/g). O grau de cristalinidade do PLA e das blendas foi calculado baseado nos picos endotérmicos de cada amostra e normalizado conforme a composição de cada componente na blenda. A temperatura de equilíbrio de fusão do PLA e das blendas foi determinada pela extrapolação das linhas $T_m=T_c$. Os resultados mostraram que a temperatura de equilíbrio do PLA foi alterada com a adição de PBAT. O menor valor encontrado foi com a adição de 40% PBAT na blenda. Para a blenda contendo 60% de PBAT foi encontrado o maior valor de temperatura de equilíbrio superando a do PLA puro. Isto indica que a blenda contendo 60% de PBAT apresenta uma fase cristalina mais perfeita que o PLA puro. Ainda segundo os autores, a adição do PBAT na blenda diminuiu o crescimento dos esferulitos do PLA reduzindo a cristalinidade do mesmo. Neste trabalho, foi destacado dois fatores: i) o PBAT apresenta T_g inferior a T_g do

PLA, ou seja, a mistura dos dois favorece a mobilidade da cadeia do PLA; ii) a diferença entre a temperatura de equilíbrio dos componentes individuais e da T_c pode influenciar termodinamicamente o sistema, diminuindo a força motriz reduzindo o crescimento dos esferulitos do PLA.

2.3 - Argilas Bentoníticas

2.3.1 – Definições

Geólogos concluíram que a bentonita era formada pela desvitrificação e alteração de cinzas vulcânicas, e a forma pela qual a argila foi originada foi tomada como parte da definição desta rocha. Ao mesmo tempo, esta definição é inadequada, levando-se em consideração que em outros países os depósitos de bentonita não foram originados pela ação vulcânica. Por isso, a definição dada por Grim e Nüven, (1978) é mais adequada: bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral esmectita, cujas propriedades físicas são estabelecidas por esse argilomineral.

Segundo a conceituação norte-americana existem dois tipos de bentonitas: bentonitas que incham (*swelling bentonites*) e bentonitas que não incham (*now-swelling bentonites*). No primeiro tipo, as argilas são caracterizadas por sua propriedade de inchar quando imersas em água em até vinte vezes o seu volume quando seca. Uma vez em contato com água, expandem, desenvolvem suspensões formando espontaneamente um sol ou gel tixotrópico (fenômeno característico de dispersões que quando agitadas tornam-se sol e quando deixadas em repouso tornam-se gel), permanecendo estável por meses. No segundo tipo, as argilas apresentam a mesma composição mineralógica das que incham, diferindo apenas nos cátions trocáveis, que são predominantemente cálcio e magnésio. Quando o sódio presente em uma bentonita sódica é substituído por um íon Ca^+ ou Mg^{2+} , a argila perde a propriedade de inchar espontaneamente em água. Além da tixotropia a argila sedimenta e permanece precipitada ou floculada, não formando mais géis tixotrópicos. Esta troca de cátions compreende um grupo

de argilas que costumam ser chamadas metas ou sub-bentonitas, que além de montmorilonita, apresentam argilominerais de camada mistas illita-montmorilonita (Souza Santos, 1989).

No Brasil, são conhecidos os termos bentonita e bentoníticos para materiais argilosos montmoriloníticos, sem qualquer conhecimento quanto a sua origem geológica ou à composição mineralógica (Souza Santos, 1992).

2.3.2 – Estrutura do Argilomineral Montmorilonita

Os argilominerais do grupo da esmectita são constituídos de duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas por moléculas de oxigênio comuns às folhas, como pode ser observado na Figura 2.8.

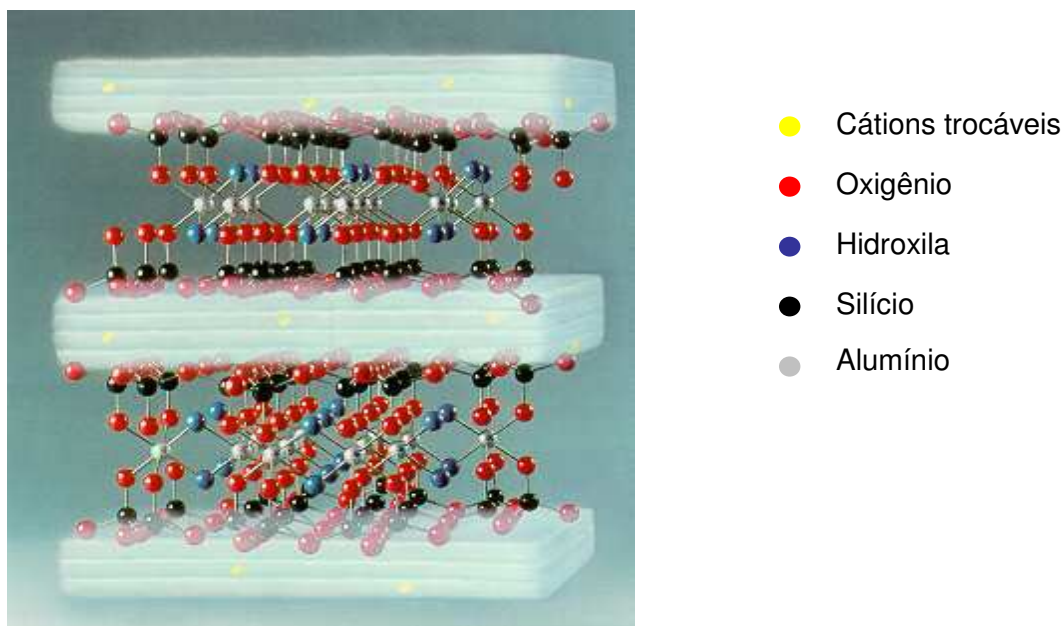


Figura 2.8 - Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita.

Fonte: (Fonte: Valenzuela Díaz, 2003).

As camadas são contínuas nas direções dos eixos a e b e seu empilhamento pode ser ao acaso ou, em alguns casos, com outra ordem. Como a estrutura deste argilomineral permite a possibilidade de substituições isomórficas tanto na camada tetraédrica como na octaédrica de forma

moderada por cátions trivalentes como Al^{3+} ou Fe^{3+} ou cátions divalentes Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ocorrerá um desequilíbrio elétrico nas camadas.

As camadas sucessivas encontram-se ligadas fracamente entre si, permitindo que camadas de água possam penetrar entre elas, separando-as e deixando-as livres, quando a distância interplanar atinge valores superiores a 40Å (Souza Santos, 1989).

Segundo Mooney et al., (1952), a carga negativa é balanceada por cátions intercalados entre as unidades estruturais e esses cátions podem ser íons alcalinos terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) ou metal alcalino (Na^+). Quando este cátion é o Na^+ , a argila é conhecida como bentonítica sódica, e na literatura de fluidos de perfuração, como bentonita. De forma análoga, quando cátions Ca^{2+} são adsorvidos na superfície da argila esta é conhecida como bentonita cálcica.

2.3.3 - Hidratação

Quando os argilominerais montmoriloníticos são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, ou seja, são adsorvidos entre as lamelas provocando um inchamento na camada interplanar basal. De acordo com Amorim, (2003), estudos realizados por Brindley, (1955), mostraram que a espessura da camada de água interlamelar varia com a natureza do cátion adsorvido e da quantidade de água disponível. Se o cátion é de natureza sódica, o inchamento pode progredir desde $9,8\text{Å}$, quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de 40Å , quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido (Lummus & Azar, 1986). Se o cátion for o cálcio, o potássio, o magnésio, o alumínio ou o ferro, a água é adsorvida até determinada quantidade, de acordo com o índice de coordenação do metal, provocando um espaçamento máximo, uma vez que as partículas hidratadas continuam rigidamente unidas umas as outras, não sendo rompidas as forças de Van der Waals (Brown, 1961). Isto pode ser observado na Figura 2.9 quando a argila em solução aquosa, após agitação, apresenta-se floculada, com uma camada de água límpida sobre a camada de argila depositada no fundo do recipiente (Souza Santos, 1992).



Figura 2.9 – Foto ilustrativa da argila bentonítica industrializada, natural e na forma de pó, respectivamente.

A diferença no inchamento entre as montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio promove menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida (Lummus & Azar, 1986).

2.3.4 – Argilas Organofílicas

Atualmente torna-se cada vez mais freqüente a utilização de argilas bentoníticas em pesquisas na área de polímeros, principalmente no desenvolvimento de nanocompósitos. Por este motivo, muitos pesquisadores vêm tentando aperfeiçoar os processos de transformação da argila natural ou sódica em argila organofílica, uma vez que a argila não organofilizada quando incorporada em matriz polimérica, apresenta aglomeração e fraca interação, resultando em propriedades mecânicas não satisfatórias.

O tratamento organofílico da argila pode ser feito por meio de reação de troca-iônica dos cátions trocáveis presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais com cátion surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário. Suas moléculas possuem 12 ou

mais átomos de carbono e fórmula geral: $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$ ou $[(\text{CH}_3)_2\text{NRR}']^+$, onde R e R' são cadeias longas de hidrocarboneto alquil (Body et al, 1988); (José et al, 2002). Estes cátions diminuem a energia superficial das bentonitas e melhoram seu caráter de molhamento pela matriz polimérica.

Segundo estudos realizados por Díaz, (1999) após a troca catiônica, as argilas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos e um caráter organofílico bastante elevado. O tipo de bentonita sódica; o tipo de sal quaternário de amônio e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir os solventes orgânicos nos quais as argilas irão inchar e também o tipo de polímero que terá mais afinidade.

A preferência do uso de bentonitas na síntese de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada Capacidade de Troca de Catiônica - CTC de seus argilominerais e, especialmente, a elevada capacidade de expansão em presença de água e solvente, tornando as reações de intercalação muito rápidas com eficiência de troca de até 100 %. Além disso, a expansão da distância interplanar ocorre em proporções elevadas, passando de valores geralmente entre 1,2 e 1,6 nm para valores situados entre 2,0 e 4,0 nm, permitindo um estudo preciso por meio de técnicas como difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho e dando informação sobre a forma como as moléculas do sal estão orientadas no espaço interlamelar do argilomineral (Lagaly, 1986; Díaz, 1999; Vaia et al, 1994).

Segundo estudos de Qutubuddin, (2001), os cátions alquilamônio e alquifosfônio podem ter grupos funcionais que podem reagir com a matriz polimérica, ou em alguns casos iniciar a polimerização de monômeros, melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica.

Silva et al, (2002) estudaram a preparação de argilas organofílicas a partir de bentonitas de Campina Grande-PB, com o sal quaternário cloreto de cetil trimetil amônio e observaram por meio de DR-X a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio entre os espaços interlamelares dos argilominerais. Apesar dos sais de amônio serem os aditivos orgânicos mais utilizados (devido à facilidade de troca com os cátions do argilomineral),

aminoácidos, silanos e outras substâncias orgânicas podem intercalar entre as lamelas do argilomineral. A função desses agentes é diminuir a energia superficial do argilomineral e aumentar a sua molhabilidade pelo polímero. Podem conter grupos funcionais que reajam com o polímero e melhorem a adesão entre a fase inorgânica e a matriz.

Segundo Ramos, (2004), as bentonitas organofílicas podem ser obtidas quando adicionamos um sal orgânico a uma dispersão aquosa de argila cujas camadas estejam altamente separadas pela introdução de moléculas de água, facilitando a introdução dos cátions orgânicos no espaço interlamelar das partículas de argila. A molécula do sal orgânico possui um grupo orgânico (organofílico) extenso e um grupo polar catiônico (hidrofílico). A parte catiônica da molécula do sal ocupa parte dos sítios onde anteriormente estavam ocupados pelos cátions de sódio e as cadeias se situam entre as camadas do argilomineral. A introdução das moléculas do sal orgânico de tamanhos grandes aumenta a distância interplanar basal (d_{001}) conforme pode ser observado na Figura 2.10.

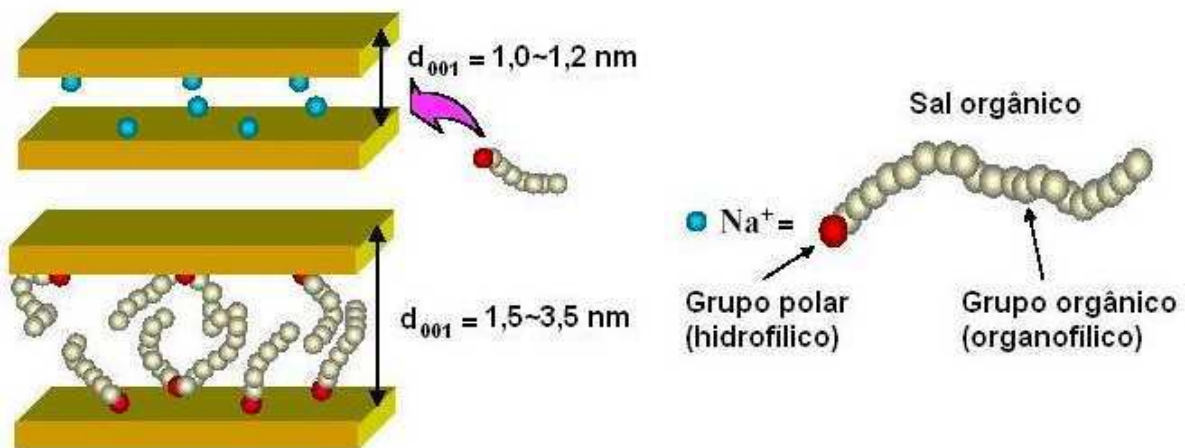


Figura 2.10 - Esquema do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis por sais orgânicos.

Fonte: (Licciulli & Palano, 2003).

Alguns pesquisadores do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – Paraíba, vêm desenvolvendo pesquisas no segmento de nanocompósitos desde 2003, e para isso, estudam a organofilização de argilas utilizando diferentes tipos de sais quaternários de amônio (Araujo et al, 2007); (Barbosa, 2009).

2.4 – Nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos compreendem uma nova classe de materiais híbridos onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas são dispersas dentro de uma matriz polimérica (Saujanya & Radhakrishnan, 2001). Nos nanocompósitos de polímero/argila a fase dispersa (argila) está presente sob a forma de lamelas de aproximadamente 1,0 nm de espessura e centenas de nanômetros de largura e comprimento, possuindo fator de forma elevadíssimo (Boesel, 2001).

Nos nanocompósitos polímero/silicato em camadas, as áreas superficiais extremamente elevadas das partículas (da ordem de aproximadamente 700 - 800 m²/g), são responsáveis pelos benefícios como: reforço com uma pequena quantidade de carga (1-5% em peso) de tamanho nanométrico, melhoria das propriedades de barreira, aumento da estabilidade dimensional, aumento da resistência térmica e redução da inflamabilidade. Algumas dessas melhorias podem ser atingidas com cargas convencionais (minerais ou vidros), mas em quantidades de 20 - 40% em peso comparado a quantidades típicas de 1 - 5% em peso com nanoargila. Todas essas ocorrências estão relacionadas com a grande interação das moléculas de polímero com a interface polímero/argila (Gilman, 1999), (Ray & Okamoto, 2003).

Ainda segundo estudos de Ray & Okamoto, (2003) vários tipos de nano reforço tem sido utilizado como: nanopartículas celulósicas, titanatos em camadas ultrafinas e nanotubos de carbono, sendo este último considerado o mais promissor dos novos nanomateriais.

Para a preparação dos nanocompósitos polímero/argila podem ser utilizadas três técnicas diferentes: polimerização “*in situ*”, intercalação a partir de uma solução e intercalação por fusão.

A polimerização “*in situ*” (Figura 2.11) foi o primeiro método utilizado para sintetizar nanocompósitos polímero/argila e atualmente é o processo convencional de síntese de nanocompósitos com matriz termofixa. A argila organofílica é dispersa e expandida no monômero, e logo após a reação de polimerização pode ser iniciada com a adição do agente de cura (Messersmith & Giannelis, 1995).

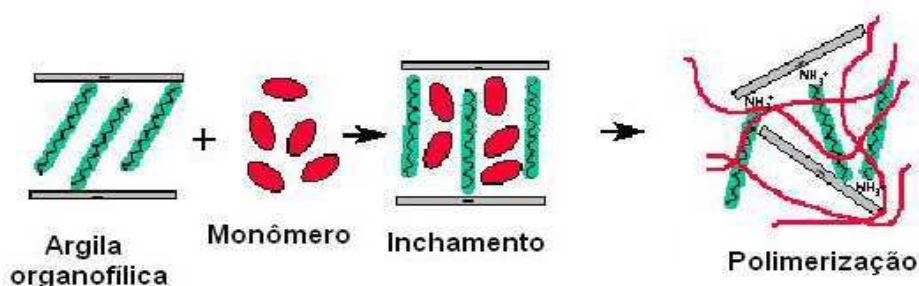


Figura 2.11 - Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização “*in situ*”.

Fonte: (Kornmann, 1999).

Já a técnica de intercalação por solução emprega solvente ou mistura de solventes no qual o polímero é solúvel e as argilas organofílicas são expandidas. Inicialmente a argila organofílica é dispersa e inchada no solvente; a seguir uma solução do polímero nesse solvente é adicionada à dispersão permitindo a intercalação do polímero nas lamelas; posteriormente o solvente é retirado por evaporação. Do ponto de vista comercial, a intercalação por solução envolve o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos o que torna este método pouco viável do ponto de vista ambiental e econômico. No entanto, este tipo de síntese permite a intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade. A Figura 2.12 mostra de forma esquemática a síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução (Messersmith & Giannelis, 1995).

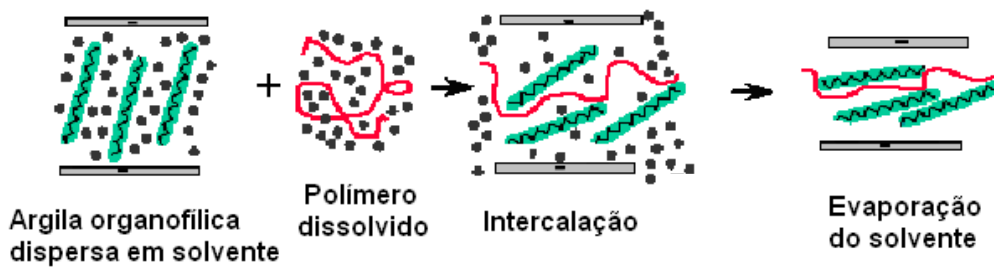


Figura 2.12 - Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução.

Fonte: Kornmann (1999).

A intercalação por fusão, tem se tornado o método mais atrativo desde que foi introduzido em 1990 por Giannelis. Neste método de intercalação, o polímero é misturado com a argila organofílica e a seguir processado para fundir (ou amolecer) o material e permitir a intercalação das moléculas entre as lamelas. Vários polímeros, tais como: poli(óxido etileno), poliestireno e uma série de polímeros derivados de estireno, copolímeros (estireno-butadieno), poliamida 6 e copolímero dibloco de polietileno-poli(etileno glicol) têm sido intercalados por fusão dentro de camadas de silicatos modificados organicamente. O método de intercalação por fusão tem grande vantagem sobre os outros dois métodos, pois ele é favorável do ponto de vista ambiental devido à ausência de solventes orgânicos e é compatível com técnicas industriais de mistura e processamento. Isto permite o desenvolvimento de nanocompósitos usando diretamente os equipamentos comuns de transformação como extrusoras, injetoras e misturadores. Esta técnica pode ser observada na Figura 2.13 (Messersmith & Giannelis, 1995).

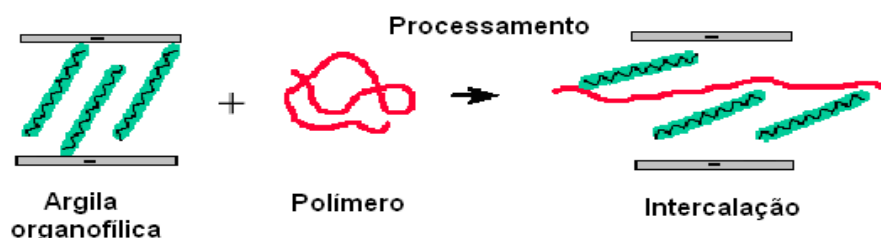


Figura 2.13 - Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão.

Fonte: Kornmann (1999).

Após a mistura de polímero com argila três diferentes estruturas podem ser formadas, de acordo com a natureza dos componentes utilizados (argila, aditivo orgânico e matriz polimérica) e o método de preparação. Se o polímero não intercalar entre as camadas de argila, a estrutura formada será semelhante à de um microcompósito e a argila terá o comportamento de uma carga convencional, proporcionando pouca ou nenhuma melhora de propriedades. Neste caso não ocorre à formação de um nanocompósito verdadeiro. Se um número de cadeias poliméricas intercalar entre as lamelas de argila organofílica aumentando a separação basal das mesmas sem destruir o empilhamento natural da argila, a estrutura formada neste caso é uma estrutura multicamadas, na qual as camadas alternadas de polímero e argila possuem distância repetitiva de nanômetros. Esse sistema é conhecido como nanocompósito intercalado. No entanto, quando a quantidade de cadeias intercaladas nas galerias é suficiente para aumentar a distância interplanar a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as camadas é denominado esfoliado ou delaminado. Nessa situação as camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homogeneamente dispersas na matriz polimérica, orientadas aleatoriamente e podendo estar separadas por dezenas de nanômetros. O sistema não apresenta mais nenhum ordenamento e, por isso, é chamado de nanocompósito delaminado ou esfoliado (Kornmann,1999).

Feijoo et al., (2005) realizaram um estudo utilizando uma matriz de PLA amorfo contendo 12% do estereoisômero D-lático, e duas argilas organofílicas. Neste estudo, as argilas foram tratadas com dois tipos de sal quaternário de amônio. Após a organofilização das argilas, foram preparados nanocompósitos com uma concentração de 4% de argila. Estes nanocompósitos foram caracterizados pelas técnicas de DR-X e MET. Os resultados mostraram que a adição das nanocargas provocou um aumento na estabilidade térmica do polímero quando comparado com o PLA puro, este fato deve-se possivelmente a boa interação PLA/argila. E ainda pode ser observado que o tipo de sal utilizado tem influencia direta na dispersão da argila na matriz polimérica.

Wu & Chiang., (2005) realizaram um estudo sobre um novo método de preparação de nanocompósitos de PLA e argila, adicionando ácido lático na forma de emulsão entre a matriz de PLA e argila modificada organicamente. Primeiramente, a argila foi modificada utilizando um sal n-hexadecil trimetil brometo amônio denominado (CTAB) e depois realizada uma polimerização em solução utilizando um monômero a base de estireno e metil metacrilato e um catalisador. Estes nanocompósitos foram caracterizados utilizando as técnicas de MEV, DR-X, Microscopia ótica polarizada (POM) e análise dinâmico mecânica para estudo da morfologia e avaliação das propriedades mecânicas. Os resultados mostraram que foi possível a obtenção de nanocompósitos intercalados na matriz de PLA. Também foi observado que a adição da argila modificada não alterou a cristalinidade da matriz de PLA, mas sim o arranjo da cadeia de PLA, este foi diminuído à medida que se aumentava o teor de argila. O módulo de elasticidade apresentou valores significativos quando foi comparado com o PLA puro.

Jiang et al., (2006) realizaram um estudo comparativo de sistemas ternários contendo PLA/PBAT/MMT e PLA/PBAT/NPCC, onde MMT é a argila montmorilonita organofílica e NPCC a nanopartícula precipitada de carbonato de cálcio. Neste estudo, foram preparados nanocompósitos contendo percentagem de 90PLA/10PBAT e variado o teor de MMT e NPCC em 2,5 e 5%. Os nanocompósitos foram preparados por meio da técnica de intercalação por fusão em extrusora de rosca dupla com L/D 40. As amostras de PLA e PBAT inicialmente foram secas durante 8h e posteriormente, processadas a uma velocidade de 80 rpm. Ao final, as amostras foram caracterizadas avaliando as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas de tensão e módulo elástico foram diretamente afetadas com a adição das nanopartículas. Os melhores resultados foram encontrados para a blenda 90PLA/10PBAT com 2,5 de MMT uma vez que foi possível observar redução da tensão, aumento do módulo elástico e alongamento quando comparado ao PLA puro. Por outro lado, os resultados apresentados pela blenda 90%PLA/10%PBAT tratada com 2,5% e 5% de NPCC apresentaram baixo desempenho quanto às propriedades mecânicas. De uma forma geral, os resultados das propriedades mecânicas mostraram que a adição dos nanocompósitos de MMT e NPCC influenciaram

diretamente as propriedades mecânicas. Possivelmente, melhores resultados quanto a deformação elástica não foram observados porque os nanocompósitos de MMT provocaram redução da mobilidade das cadeias de PLA. Ainda segundo este estudo, foram preparadas amostras contendo PLA e compatibilizante anidrido maleico denominado (AM). Após a preparação do PLA funcionalizado, foram preparadas blendas na mesma concentração supracitada e avaliada as propriedades mecânicas. Os resultados apresentados pelas blendas preparadas com o PLA funcionalizado com AM para os nanocompósitos de MMT e NPCC apresentaram aumento nos valores de tensão e módulo elástico. Por meio da técnica de Microscopia eletrônica de transmissão, foi possível observar que os nanocompósitos preparados com o PLA funcionalizados apresentaram um melhor desempenho mecânico, melhorando a dispersão das nanopartículas na matriz reduzindo a formação de aglomerados, conseqüentemente aumentando a deformação.

2.5 – Biodegradação

Segundo Rosa & Filho, (2003), a degradação de um polímero é um processo ocasionado por vários fatores responsáveis pela perda de algumas de suas propriedades físicas. Nesse processo, em geral ocorre cisão de cadeia polimérica e também a quebra da estrutura no retículo cristalino. Os fatores que podem provocar a degradação de um polímero podem ser decorrentes do processamento e dos efeitos ambientais sobre o mesmo.

Ainda segundo o autor, certas características dos polímeros podem influenciar o processo de degradação. Além da estrutura química dos polímeros, há outros fatores que também influenciam a velocidade de degradação. Na celulose, a alta porcentagem de cristalinidade determina uma velocidade de degradação menor se comparada ao amido, que representa baixa cristalinidade. Polímeros amorfos tendem a se degradar mais rapidamente, pelo menor empacotamento das cadeias.

A ação de microrganismos sobre os polímeros pode determinar a sua degradação. Como há maiores dificuldades para a ação dos microrganismos sobre os polímeros sintéticos, o uso de misturas de polímeros naturais com polímeros sintéticos vem crescendo, uma vez que a ação dos microrganismos sobre os polímeros de origem natural tende a ser mais eficaz.

Segundo Matsumura,. (2005), os polímeros sob ação do meio ambiente estão sujeitos a degradação biológica, química e/ou física (mecânica) conforme demonstrado na Figura 2.14. Geralmente estes polímeros sofrem concomitantemente a ação destes fatores.

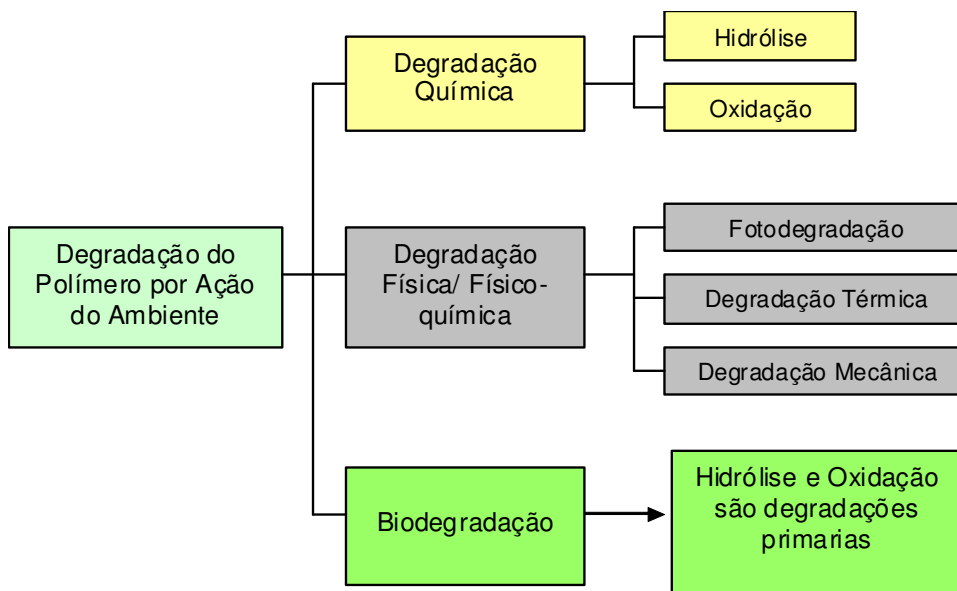


Figura 2.14 – Tipos de degradação dos polímeros quando da ação do ambiente
(Fonte: Adaptado de Matsumura, 2005).

2.5.1 - Degradação Microbiológica

A degradação microbiológica – ou biodegradação – é o processo de degradação de um polímero que resulta da ação de microrganismos, tais como bactérias ou fungos, em ambientes aeróbios ou anaeróbios. Dessa forma, o processo só pode ocorrer na biosfera, uma vez que sua ocorrência depende da presença desses microrganismos.

A biodegradação é um processo natural pelo qual compostos orgânicos, em contato com o meio ambiente, são convertidos em compostos mais simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares como o do carbono, nitrogênio e enxofre. Em geral derivam desse processo CO_2 , CH_4 , componentes celulares microbianos e outros produtos.

2.5.1.1- A Ação de Fungos

Fungos são microrganismos responsáveis pela chamada biodegradação de matérias poliméricas, principalmente no caso dos polímeros de origem natural, tais como o amido e a celulose. Os fungos produzem enzimas como lípases, invertases, lactases, proteinases, amilases etc., que hidrolisam substratos para suprir-se de materiais nutrientes (Storei, 1989 citado por Rosa & Filho, (2003). As ações dos fungos resultam de processos necessariamente aeróbios, que liberam gás carbônico na atmosfera e devolvem ao solo compostos nitrogenados e outros materiais. Uma preocupação que deve ser eliminada é que a quantidade de dióxido de carbono gerada é igual a quantidade absorvida durante o crescimento da fonte renovável (Ravei et al, 1978 citado por Rosa & Filho, (2003).

Certas condições ambientais são essenciais para se otimizar o crescimento e a ação gradativa dos fungos. Essas condições incluem temperatura e umidade adequadas, além da presença de material nutriente para os mesmos. A temperatura de crescimento abrange uma larga faixa, havendo espécies psicrófilas, mesófilas e termófilas.

Os fungos, como todos os seres vivos, necessitam de água para o seu desenvolvimento. Alguns são halofílicos, crescendo em ambiente com elevada concentração de sal. O pH mais favorável ao desenvolvimento dos fungos está entre 5 e 7, embora a maioria dos fungos tolere amplas variações de pH. Os fungos filamentosos podem crescer na faixa entre 1,5 e 11, mas as leveduras não toleram pH alcalino.

Muitas espécies fúngicas exigem luz para seu desenvolvimento; outras são por ela inibidas e outras ainda mostram-se indiferentes a este agente. Em geral, a luz solar direta, devido a radiação ultravioleta, é elemento fungicida. O crescimento dos fungos é mais lento que o das bactérias e suas culturas precisam, em média, de 7 a 15 dias, ou mais de incubação.

2.5.1.2 - A Ação de Bactérias

As bactérias presentes no solo também são importantes agentes no processo de degradação de materiais poliméricos. Ocorrem em todos os tipos de habitats e, devido à grande versatilidade metabólica que apresentam, podem sobreviver em ambientes que não sustentam outra forma de vida (Ravei et al, 1978 citado por Rosa & Filho, (2003).

Assim como no caso dos fungos, a ação gradativa das bactérias é devida principalmente à produção de enzimas, responsáveis pela quebra das cadeias, para que as bactérias obtenham materiais nutrientes. Na falta de nitrogênio, quando não podem sintetizar proteínas nem ácidos nucléicos, as bactérias acumulam o carbono excedente sob a forma de polímeros em ácido hidróxibutírico ou de polímeros de glicose, como amido e glicogênio. Estes grânulos são utilizados como fonte de carbono para a síntese de proteínas e ácidos nucléicos, quando elas obtêm nitrogênio suficiente (Junqueira & Carneiro, 1991 citado por Rosa & Filho, 2003).

Diferentemente dos fungos, no caso das bactérias os processos biodegradativos podem ser tanto aeróbios quando anaeróbios.

2.6 – Biodegradação de Nanocompósitos Poliméricos

O estudo da biodegradação de nanocompósitos poliméricos com matriz biodegradável pode ser considerado um assunto bastante novo e que necessita de ser explorado. Estudos anteriormente realizados por Reeve et al., (1994) e Iwata et al., (1998), já mostravam que o maior problema é a baixa taxa de degradação quando comparada com a taxa de acumulação dos resíduos.

Alguns pesquisadores já iniciaram trabalhos para estudar a biodegradação de nanocompósitos. Estudos de Tetto et al., (1999) citado por Ray e Okamoto, (2003) mostraram aumento significativo da biodegradabilidade do PCL após a preparação dos nanocompósitos com argilas organofílicas. Ainda segundo o autor, possivelmente o aumento da taxa deve-se ao mecanismo de degradação catalítica da argila organofilizada.

Ray et al., (2003) em estudos sobre biodegradação de nanocompósitos com matriz de PLA afirma que as amostras contendo argila organicamente modificada apresenta taxa de degradação superior a matriz pura. Logo a biodegradação pode ser comprovado com redução do peso molecular e até com o desaparecimento da amostra quando submetida contato com o composto orgânico. Talvez a presença dos grupos terminais do sal na face das lamelas de argila seja responsável pelo aumento da biodegradação.

Fukushima et al., (2010) estudaram a biodegradação de nanocompósitos poliméricos com matriz de PLA. Neste estudo, foram utilizadas dois diferentes tipos de argilas montmorilonitas modificadas no teor de 5%. Os nanocompósitos foram preparados em misturador interno em condições pré-estabelecidas e, posteriormente, confeccionados filmes por moldagem por compressão. Estes filmes foram submetidos a um contato com um composto orgânico por um período de tempo pré-estabelecido e retiradas amostras para ensaios. Para a caracterização das amostras quanto a biodegradação foram realizados dois diferentes ensaios, tais como: perda de massa na presença de um composto orgânico com umidade controlada e degradação microbológica. Para avaliar a degradação das amostras estudadas, foram coletadas imagens superficiais das amostras, realizados ensaios de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) para avaliar variações no peso molecular e ensaios de DSC. Como avaliação inicial, as imagens da superfície exibiram deformações e embranquecimento evidenciando a degradação das amostras após contato com o composto. Os dados de SEC evidenciaram a diminuição do peso molecular das amostras após 17 semanas, confirmando a degradação. Cada tipo de argila apresentou comportamento distinto, possivelmente pela preferência dos grupos terminais do sal da argila com a matriz de PLA. A partir dos dados obtidos por DSC foi possível observar a sensibilidade do PLA. Com o aumento do tempo de exposição ao composto foi verificado redução

gradativa da T_{cc} e da T_m do PLA para os dois tipos de argilas. Este fato confirma uma possível degradação hidrolítica da matriz de PLA e uma conseqüente alteração morfológica na perfeição dos cristais do PLA.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais e a metodologia utilizada para preparar e caracterizar os materiais e os sistemas desenvolvidos nesta pesquisa.

3.1- Materiais

3.1.1 – Poli(ácido lático) - PLA

Foi utilizado o biopolímero poli(ácido lático) – PLA, biodegradável fornecido pela Cargill-Dow, conhecido comercialmente como Nature Works e do tipo 2002D. As propriedades deste biopolímero estão apresentadas na Tabela 3.1 e na Figura 3.1 encontra-se descrita a estrutura molecular do PLA.

Tabela 3.1 - Propriedades do PLA

Propriedades	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (190°C/2,16 Kg)	D 1238	g/10min	4 - 6
Densidade	D 729	g/cm ³	1,21
Resistência à Tração	D 638	MPa	48
Deformação na ruptura	D 638	%	2,5
Resistência ao Impacto Izod com entalhe 23°C	D 256	J/m	16
Resistência à Flexão	D 790	MPa	83
Módulo de flexão	D 790	MPa	3828

Fonte: www.cargill.com.br, 2009.

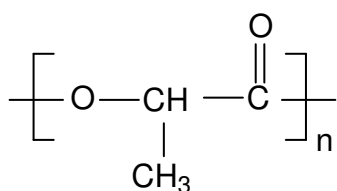


Figura 3.1 – Estrutura molecular do poli(ácido láctico).

3.1.2 – Poli(butileno adipato co-tereftálico) - PBAT

Foi utilizado o poliéster biodegradável poli(butileno adipato co-tereftálico) - PBAT fornecido pela BASF, conhecido comercialmente como ECOFLEX® F BX 7011. As propriedades deste polímero estão apresentadas na Tabela 3.2 e na Figura 3.2 encontra-se descrita a estrutura molecular do PBAT.

Tabela 3.2 - Propriedades do PBAT

Propriedades	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (190°C/2,16 Kg)	ISO 1133	g/10min	2,7 - 4,9
Densidade	ISO 1183	g/cm ³	1,25 – 1,27
Resistência à Tração	ISO 527	N/mm ²	35 - 44
Deformação na ruptura	ISO 527	%	560 - 710
Resistência ao Impacto	DIN 53373	J/mm ²	24
Transparência	ASTM D 1003	%	82
Dureza Shore D	ISO 868	-	32
Temperatura de Fusão	DSC	°C	110 - 120
Permeabilidade a O ₂	DIN 53380	cm ³ /(m ² *d*bar)	1400
Permeabilidade a vapor de H ₂ O	DIN 53122	(g/m ² *d)	170

Fonte: www.basf.com.br, 2009.

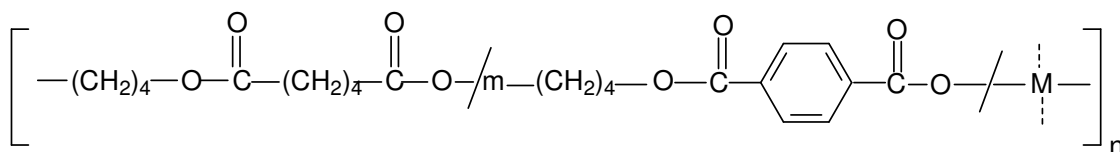


Figura 3.2 – Estrutura molecular do poli(butileno adipato co-tereftálico).

3.1.2- Argila Bentonítica Industrializada

Foi selecionada uma amostra de argila industrializada Brasgel PA (sódica), fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB. A capacidade de troca do cátion (CTC) é de 90 meq/100g (método de adsorção de azul de metileno). Para melhorar a compatibilidade da argila com o polímero, os íons de sódio presentes entre as lamelas da argila foram trocados por íon de amônio para produzir a argila organofílica.

3.1.3 – Sal Orgânico

Para a produção da argila organofílica foi realizado um tratamento com o sal Praepagen WB[®] (cloreto de estearil dimetil amônio), fornecido no estado de gel e fabricado pela Clariant Recife/PE. A sua estrutura molecular está apresentada na Figura 3.1. De acordo com o fabricante a quantidade de matéria ativa constituída é de aproximadamente 75%.

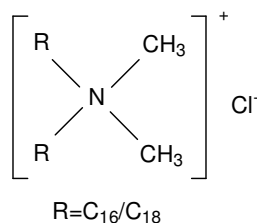


Figura 3.3- Estrutura molecular do sal Praepagen WB[®].

3.2 - Métodos

3.2.1- Tratamento da Argila Industrializada

Para a obtenção da argila organofílica, a argila industrializada foi tratada com o sal Praepagen WB[®] e adotado o seguinte procedimento: foram preparadas dispersões contendo 768 mL de água destilada e 32g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e após a adição de toda a argila a agitação foi mantida por 20 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo 20 mL de água destilada e 20,4g do sal quaternário de amônio. A agitação foi mantida por mais 20 minutos. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi lavado e filtrado para ser retirado o excesso de sal. A lavagem foi feita com 2000 mL de água destilada, empregando Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, por um período de 48 horas. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 para serem posteriormente caracterizados.

As argilas industrializada e modificada serão denominadas de MMT e OMMT, respectivamente.

3.2.2 – Caracterização da Argila Industrializada e da Argila Organofílica

3.2.2.1- Capacidade de Troca de Cátions

A capacidade de troca de cátions da argila industrializada foi determinada a partir do método de adsorção de azul de metileno, conforme descrito por Ferreira et al.,1972.

3.2.2.2 - Fluorescência de Raios-X

As análises químicas da argila industrializada (MMT) e da argila modificada (OMMT) com o sal Preapagen foram realizadas por Fluorescência de raios-X pelo método semi-quantitativo, em forma de pó, sob atmosfera de Hélio. O equipamento utilizado foi o modelo EDX 700 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório do Centro de Tecnologia do Gás -CTGás, Natal, RN.

3.2.2.3 – Difração de Raios - X

As análises de difração de raios-X (DRX) das amostras de argilas industrializada (MMT) e após tratamento (OMMT), foram realizadas em equipamento Shimadzu XRD 6000 do Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais do DEMa/CCT/UFCG, Campina Grande, PB, operando com radiação $K\alpha$ de cobre, 40 kV e 30 mA, com varredura entre 2θ (3°) a 2θ (30°) e com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

3.2.2.4 - Análises Térmicas

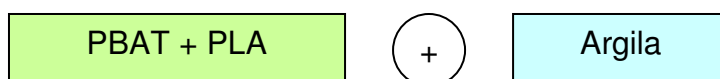
A análise térmica diferencial (DTA) e a termogravimétrica (TG) das amostras de argilas industrializada (MMT) e modificada com o sal Praepagen WB (OMMT) foram realizadas no CTGás/Natal, RN, em um equipamento simultâneo de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) da Shimadzu, com uso de vazão de 50mL/min de ar, da temperatura ambiente até 900°C , utilizando-se uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em porta amostra de platina. Empregou-se cerca de 5 mg de amostra.

3.2.3 - Preparação dos Sistemas PLA/PBAT/Argila(OMMT)

Foram estudadas oito composições da blenda PLA/PBAT na proporção de 50% em peso de cada componente, contendo concentrações de 3% e 6% de argila. Estes sistemas polímeros/argila foram preparados em uma extrusora de rosca dupla modular corrotacional, fabricada pela Imacom, modelo DRC 30:40 IF, com diâmetro de rosca de 30 mm e razão L/D = 30, provida de sistema de degasagem. A preparação destes sistemas foi realizada no Laboratório de Polímeros do SENAI CIMATEC em Salvador, BA. A argila e as matrizes poliméricas antes de serem processadas foram secadas a $(100 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ por um período de três horas numa estufa com circulação forçada de ar. Inicialmente, os materiais foram pesados e submetidos a uma pré-mistura, na forma de tamboreamento. Em seguida, as composições foram dosadas no ponto de alimentação principal da extrusora (início da rosca), por meio de um dosador volumétrico da marca Brabender.

Com intuito de verificar a influência da sequência de mistura dos materiais foram realizados quatro procedimentos das misturas 50% PLA e 50% PBAT para as duas concentrações de argilas 3% e 6%, conforme pode ser observado abaixo:

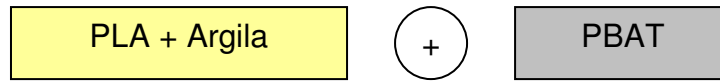
- i) Para a primeira sequência de mistura, foi preparada a blenda pela técnica de extrusão contendo 50% PLA e 50% PBAT, e depois adicionado 3% e 6% de argila em peso a blenda PLA/PBAT e novamente extrudado;



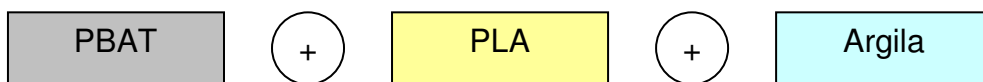
- ii) Para a segunda sequência foi preparado um concentrado pela técnica de extrusão contendo 3% e 6% de argila em peso e PBAT, e depois foi adicionado PLA aos sistemas também pela técnica de extrusão;



iii) Para a terceira sequência, foi preparado um concentrado pela técnica de extrusão contendo 3% e 6% de argila em peso e PLA, e depois foi adicionado PBAT aos sistemas, também pela técnica de extrusão e;



iv) Por fim, numa quarta sequência os três componentes PLA/PBAT/Argila foram adicionados simultaneamente nas concentrações de 3% e 6% de argila em peso, e processados pela técnica de extrusão.



As condições de processamento (temperatura das 10 zonas) na extrusora de rosca dupla das blendas de (PLA e PBAT) e dos concentrados contendo (PLA + argila) e (PBAT + argila) foram: ($Z_1 = 140^\circ\text{C}$, $Z_2 = 150^\circ\text{C}$, $Z_3 = 175^\circ\text{C}$, $Z_4 = 180^\circ\text{C}$, $Z_5 = 185^\circ\text{C}$, $Z_6 = 185^\circ\text{C}$, $Z_7 = 185^\circ\text{C}$, $Z_8 = 175^\circ\text{C}$, $Z_9 = 175^\circ\text{C}$ e $Z_{10} = 170^\circ\text{C}$) (Naiwen et al., 2009) com velocidade de rosca de 80 rpm para o teor de 3% e 60 rpm para o teor de 6%. A temperatura medida do fundido foi de 185°C e a mesma configuração de rosca foi mantida para todas as composições estudadas. A geometria da rosca foi constituída por seis elementos de mistura com ângulos de 45° entre os discos, seguido por um elemento de mistura com passo esquerdo. Os demais elementos utilizados foram de transporte, conforme ilustrado na Figura 3.4. O material extrudado foi granulado, secado e em seguida foram preparados corpos de prova injetados conforme item seguinte 3.2.3.1.

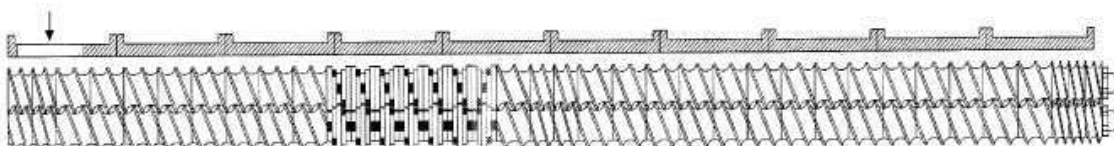


Figura 3.4 – Configuração de rosca utilizada para o processamento dos sistemas PLA/PBAT/Argila.

(Fonte:Rodrigues, 2009).

3.2.3.1 – Preparação dos corpos de prova

Após a preparação dos sistemas PLA/PBAT/Argila por extrusão em quatro sequências de mistura o material granulado foi secado a uma temperatura de $(100 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ e foram preparados corpos de prova pelo processo de injeção, segundo as normas ISO 527 para ensaio de tração e flexão, ISO 180 para ensaio de impacto e ISO 75 para ensaio de HDT conforme pode ser observado na Figura 3.5. Os corpos de prova foram preparados em uma injetora com capacidade de 100t de força de fechamento, fabricada pela ROMI modelo Primax. As condições de injeção foram: pressão de injeção de 250bar, velocidade de injeção de $120\text{cm}^3/\text{s}$, recalque de $1\text{s}/100\text{bar}$ e perfil de temperatura do canhão de $T1 = 170^{\circ}\text{C}$, $T2 = 170^{\circ}\text{C}$, $T3 = 175^{\circ}\text{C}$ e no bico de injeção $T4 = 160^{\circ}\text{C}$ (bico de injeção).



Figura 3.5 – Corpos de prova obtidos por injeção.

3.2.4 - Caracterização dos Sistemas PLA/PBAT/Argila(OMMT)

3.2.4.1 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para as amostras de PLA e PBAT foram realizadas em aparelho DSC 60H (marca Shimadzu) pertencente ao CT Gás/RN. As medidas foram realizadas na faixa de -100°C a 200°C , operando-se a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,

vazão de nitrogênio (N₂) de 50mL/min. Foi utilizado um porta amostra de alumínio fechado e o peso da amostra de aproximadamente 5mg.

3.2.4.2 - Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

Os ensaios de Temperatura de Deflexão Térmica foram realizados em um aparelho HDT/Vicat 300 do Laboratório de Polímeros do SENAI CIMATEC em Salvador, BA, segundo a norma ISO 75. Foi utilizada uma carga de 450KPa, taxa de aquecimento de 2°C/min. O meio de imersão foi um óleo de silicone. As amostras foram condicionadas a $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ e a umidade relativa do ar a $(55 \pm 10)\%$, por pelo menos 48 horas antes da realização do ensaio. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25mm. Foram utilizadas duas amostras por composição.

3.2.4.3 – Caracterização Mecânica

A caracterização mecânica sob tração e sob flexão foi utilizada para observar a influência da argila modificada bem como das condições de processamento, nas propriedades como rigidez e resistência à tração, segundo a norma ISO 527. Os ensaios foram conduzidos em máquina universal de ensaios Emic Modelo DL 2000, a uma velocidade de deformação de 10 mm/min.

O ensaio de resistência ao impacto IZOD foi conduzido em uma máquina modelo Emic, com martelo de 2,7 J, segundo a norma ISO 180. Os corpos de prova foram entalhados antes de terem sido submetidos ao impacto. Foram ensaiados em média 5 corpos de prova para cada composição. Os ensaios de resistência à tração, flexão e impacto foram realizados no Laboratório de Polímeros do SENAI CIMATEC em Salvador, BA.

3.2.4.4 – Difração de Raios-X

As análises de difração de raios-X (DRX) para as 8 composições estudadas foram realizadas em equipamento Shimadzu XRD 6000 CTGás/RN, operando-se com radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda=1,5604$), 40 kV e 30 mA, com varredura entre 2θ ($1,5^\circ$) a 2θ (30°) e com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

3.2.4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura para as 8 composições estudadas foram realizadas em equipamento Shimadzu Modelo SSX-550 do CTGás/Natal, RN, operando em diferentes condições que podem ser observadas nas imagens capturadas. As amostras de corpos de prova injetados foram submetidas à fratura frágil em nitrogênio líquido e analisada a superfície de fratura. Para algumas amostras, foi utilizada a técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a identificação dos componentes presentes na amostras dentro de uma região, sendo esta uma técnica não destrutível, que pode determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes nessa amostra.

3.2.4.6 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a análise de microscopia eletrônica de transmissão foram preparadas amostras pela redução de área da seção transversal da amostra (“trimming”) e o dimensionamento da ponta da amostra a ser ultramicrotomada em forma trapezoidal foi realizado para proporcionar uma melhor distribuição de tensão no corte de filmes, com área superficial de aproximadamente $0,5 \text{ mm}^2$.

Realizaram-se os cortes das amostras em um ultramicrótomo da marca Leica, modelo Reichert Ultracut S, do Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG usando-se uma faca de diamante da marca Diatome, com a

temperatura de corte de -40°C , sob nitrogênio líquido, com velocidade de corte de 0,1 mm/s e espessura de corte de 25 nm.

As amostras crio-ultramicrotomadas foram observadas em um microscópio eletrônico de transmissão (MET), equipamento da Philips modelo CM120, com uma tensão de 120 kV, do DEMa/ UFSCar.

3.2.4.7 – Ensaio de Biodegradação

Para analisar a influência da adição de argila na biodegradação dos sistemas PLA/PBAT/Argila, os corpos de prova injetados em todas as sequências de mistura foram submetidos ao ensaio de biodegradação por perda de massa. Para este ensaio, foi montado um sistema simples conforme demonstrado na Figura 3.6. O sistema foi mantido a temperatura ambiente e em local aberto. A cada dois dias era borrifado uma pequena quantidade de água para que o material orgânico (húmus) se mantivesse úmido. A cada 4 semanas foi retirado duas amostras de cada composição, num período total de 36 semanas. Estas amostras eram pesadas para avaliar a perda de massa e caracterizadas por meio dos ensaios de tração e flexão, nas mesmas condições do item 3.2.4.3. Neste estudo foi utilizado um material orgânico comercial utilizado como adubo.



Figura 3.6 – Amostras submetidas ao ensaio de biodegradação.

3.2.4.7.1 – Microscopia Ótica

Para analisar o nível de degradação superficial das amostras de PLA/PBAT/Argila após o contato com o composto orgânico, foram capturadas algumas imagens das amostras utilizando um Microscópio Ótico de Marca Zeiss - Modelo Axiovert 100 A do Laboratório de Metalografia do SENAI CIMATEC Salvador – BA.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações das argilas industrializada e organofílica e dos sistemas PLA/PBAT/argila.

4.1 – Caracterização das argilas

4.1.1 – Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A Tabela 4.1 apresenta os valores obtidos para CTC da argila Brasgel PA. Este valor é típico de CTC de um argilomineral esmectítico. Segundo estudos realizados por Cho & Paul, (2000) quanto maior a CTC, maior será a troca de sódio, presente nas galerias das bentoníticas, por íons alquil amônio.

Tabela 4.1- Capacidade de troca de cátions da argila bentonítica (MMT)

Argila	CTC (meq/100g argila)
Brasgel PA (MMT)	90

4.1.2 - Fluorescência de Raios-x

Na Tabela 4.2, estão apresentadas as composições químicas das amostras de argila Brasgel PA (MMT) e modificadas organicamente com o sal quaternário de Praepagen (OMMT) determinadas pela técnica de fluorescência de raios-X.

Nesta tabela pode-se observar o elevado teor de ferro, típico das argilas oriundas do Município de Boa vista – PB. Estudos já realizados por Viana, (2006) e Leite et al., (2000) utilizando argilas bentoníticas provenientes de Boa

Vista – PB, também mostraram composição química similar com elevado teor de ferro. Além disso, é possível observar a presença de cloro e a inexistência do Na₂O para a argila modificada com o sal Praepagen. Estes resultados podem evidenciar que houve troca do íon Na⁺ com o cátion quaternário de amônio e, portanto, estaria presente nos espaços interlamelares da argila.

Tabela 4.2 - Composição química da argila Brasgel PA (MMT) e da argila organofilizada (OMMT) com o sal Praepagen.

Determinações (%)	MMT	OMMT
SiO₂	60,75	61,03
Al₂O₃	17,77	19,16
Fe₂O₃	12,79	12,79
CaO	2,60	2,12
MgO	2,10	1,91
TiO₂	1,31	1,42
Na₂O	1,14	---
K₂O	0,84	0,72
Cl	0,22	0,44
SO₃	0,12	0,12
MnO	0,07	0,07
Cr₂O₃	0,07	0,08
P₂O₅	0,06	---
CuO	0,05	0,07
ZnO	0,04	0,04
SrO	0,04	0,03
ZrO₂	0,03	0,02
NiO	0,02	---
Y₂O₃	---	---

4.1.3 – Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura (4.1 a e 4.1b), estão apresentados, os difratogramas de raios-X das amostras de argila sem tratamento (MMT) e da argila tratada com o sal Praepagen WB (OMMT).

Fazendo uma análise dos difratogramas obtidos para a amostra (MMT), observam-se: um pico a 13,05 Å, característico da presença de argilomineral montmorilonítico do grupo da esmectita; picos característicos da presença de quartzo. Já para a amostra de argila tratada com o sal Praepagen (OMMT) observam-se: pico a 12,83 Å possivelmente devido a alguma quantidade de argila não intercalada com o sal quaternário e as distâncias de 36,68 Å e 18,56 Å, correspondentes às reflexões basais d_{001} e d_{002} , respectivamente.

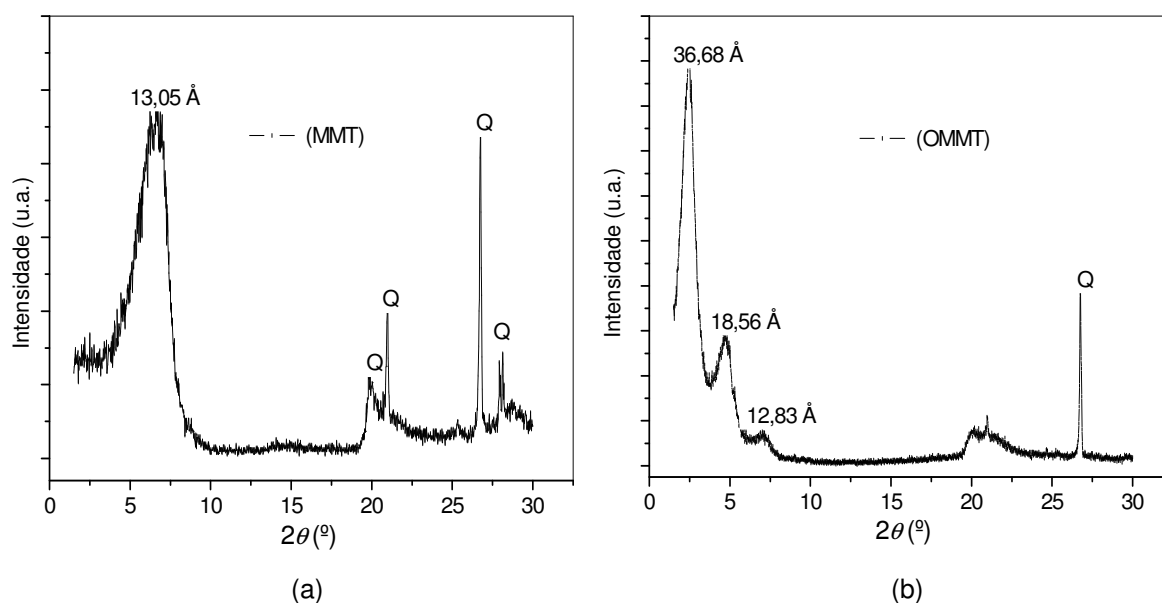


Figura 4.1 – Difratogramas obtidos para a argila (a) (MMT) e para a argila (b) tratada com o sal Praepagen (OMMT).

Segundo estudo realizado por Jordan, (1949) citado por Barbosa, (2009) até certo número de átomos de carbono presente no sal quaternário de amônio irá ocorrer contração de reflexão basal para um valor constante, que provavelmente seria o carbono C16 presente na constituição do sal Praepagen e a partir de um valor superior ao número de carbonos, a reflexão basal aumenta para um valor constante, possivelmente referente ao carbono C18. A composição química e o tamanho da cadeia determinam, portanto, a distância interplanar basal da bentonítica organofílica, bem como controlam um conjunto amplo de propriedades, especialmente adsorptivas e coloidais, que levam ao seu amplo uso industrial atual.

Em resumo, os resultados indicam a intercalação dos íons de amônio do sal estudado dentro das camadas de silicato e expansão do espaçamento basal

d_{001} , isto é, a argila em estudo apresentou deslocamento do ângulo de 2θ para ângulos menores, indicando que a argila foi organofilizada.

4.1.4 – Termogravimetria (TG)

Na Figura (4.2a e 4.2b), estão apresentados, as curvas TG para a argila (MMT) e para a argila tratada com o sal Praepagen (OMMT), ambas em atmosfera de ar.

Observando as curvas verifica-se para a argila (MMT) a ocorrência de dois eventos: um referente à perda de água adsorvida entre 20°C a 90°C e o outro entre 400°C a 580°C, correspondente à desidroxilação do argilomineral.

Já para a argila tratada (OMMT) observam-se três eventos: um entre 0 e 250°C uma menor perda de água adsorvida, outro entre 250°C a 360°C, referente à decomposição do sal de amônio e outro entre 420°C a 755°C referente a desidroxilação do argilomineral.

É importante ressaltar que a temperatura de processamento da blenda em estudo PLA/PBAT será de no máximo 185°C, o que significa que a argila OMMT apresenta estabilidade térmica a esta temperatura.

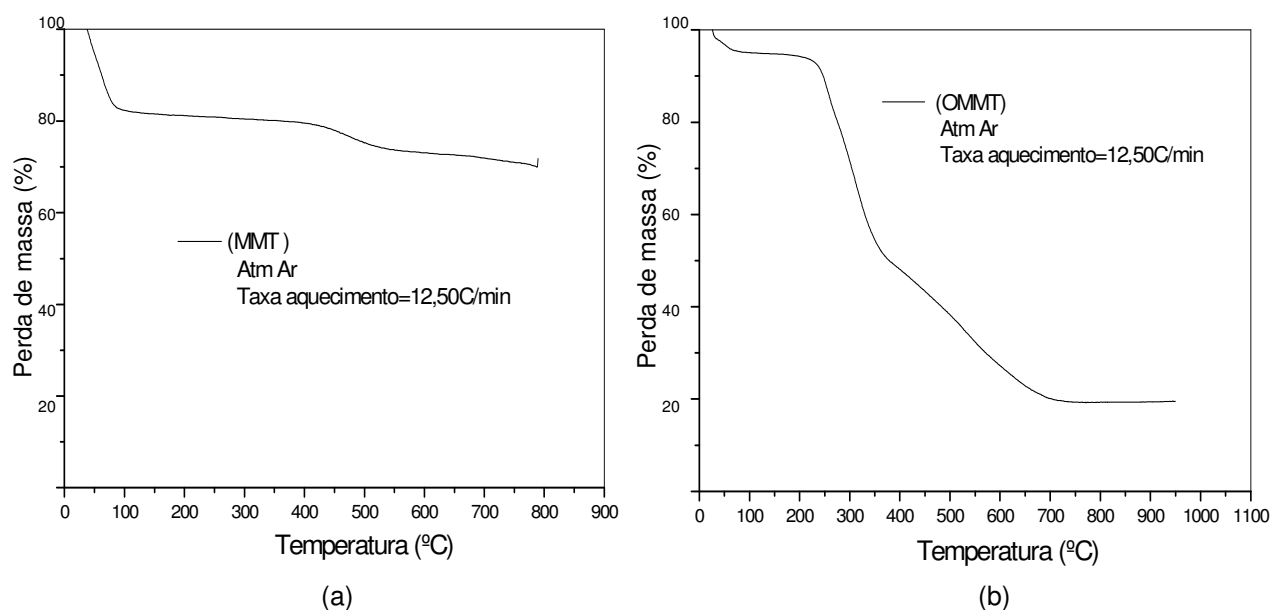


Figura 4.2 – Curvas TG obtidos para a argila (a) (MMT) e para a argila (b) tratada com o sal Praepagen (OMMT).

Estudo realizados por Cui et al., (2008) mostraram que o tipo de ânion pode influenciar a estabilidade térmica do sal quaternário de amônio e que os sais constituídos do ânion cloro (Cl⁻) são frequentemente menos estáveis do que outros tipos de ânions. O cloro é um forte nucleofílico e esses ânions se decompõem termicamente via substituição nucleofílica.

Barbosa, (2009) realizou um estudo sobre a modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno. Neste estudo, foram utilizados quatro tipos de sais, sendo três a base de cloreto e um a base de brometo. Os resultados apresentados mostraram que os sais à base do anion cloreto (Cl⁻) começam a se degradar em temperaturas similares (iniciando em 100°C), enquanto o sal à base do ânion brometo (Br⁻) se degrada em temperatura superior.

Na Tabela 4.3 estão apresentados os teores de água e teores de sal orgânico incorporado nas argilas.

Tabela 4.3 - Teores de água e sal orgânico da argila (MMT) e da argila organofilizada (OMMT).

Argila	Teor de água (%)	Teor de sal (%)
(MMT)	10,86	ausente
(OMMT)	2,02	34,35

Estes resultados foram obtidos por meio das curvas de termogravimetria e podemos observar que o teor de água para a argila não modificada (MMT) foi superior ao teor da argila após organofilização (OMMT). Estes resultados evidenciam que o caráter hidrofílico da argila foi reduzido e ao mesmo tempo confirmam a eficácia na organofilização.

4.1.5 – Análise Térmica Diferencial (DTA)

Nas Figuras (4.3a e 4.3b) estão apresentados, as curvas DTA para a argila (MMT) e para a argila tratada com o sal Praepagen (OMMT). Para a argila (MMT) observa-se a presença de um pico endotérmico entre 20°C e 112°C referente à perda de água livre, ainda é possível observar outro pico largo endotérmico entre 370°C e 650°C correspondente à desidroxilação do argilomineral. Para a argila tratada (OMMT), observa-se um pico endotérmico na faixa de 20°C a 90°C atribuído à perda de água livre. Com menor intensidade, ou seja, indica que tornou-se mais hidrofóbica. Entre 200°C a 400°C, verifica-se a presença de dois picos exotérmicos, entre 200°C a 240°C, referentes à decomposição inicial e entre 272°C a 400°C, devido à decomposição final da parte do carbono C16 presente na composição do sal A. A faixa entre 500°C a 800°C está relacionada à desidroxilação do argilomineral. Segundo estudos realizados por Lagaly, (1982) citado por Barbosa, (2009), estes eventos são devidos à liberação da água residual, a combustão da parte orgânica proveniente do sal e da desidroxilação caracterizada principalmente pelo largo pico ou banda.

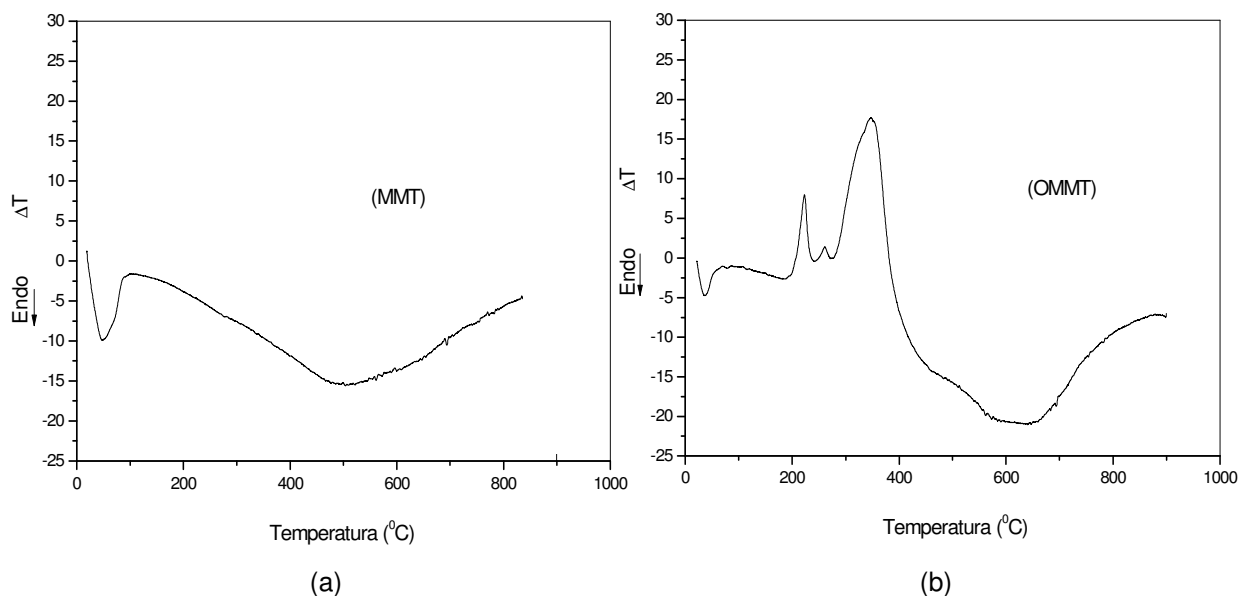


Figura 4.3 – Curvas DTA obtidas para a argila (a) (MMT) e para a argila (b) tratada com o sal Praepagen (OMMT).

4.2 – Caracterização dos polímeros e dos sistemas PLA/PBAT/Argila

4.2.1 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 4.4 está apresentada a curva DSC obtido para o PLA sob aquecimento. Pode-se observar a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) e a temperatura de fusão cristalina (T_m). Pode-se verificar na curva DSC que a T_g do poli(ácido láctico) se situa em torno de $62,3^\circ\text{C}$. Segundo Garlotta, (2001), este valor se situa na faixa de $50 - 55^\circ\text{C}$. As variações são justificáveis devido a diferença do equipamento e produto. Estudos de Lim et al (2008)., reforçam que a T_g e a T_m do PLA são dependentes da massa molar, da pureza ótica, ou seja, do percentual de enantiômeros (Lévogiro - L ou Dextrógiro - D) na molécula de PLA. Ainda segundo o autor, as condições de processamento, como, por exemplo o processo de moldagem por injeção, pode resultar em uma estrutura amorfa.

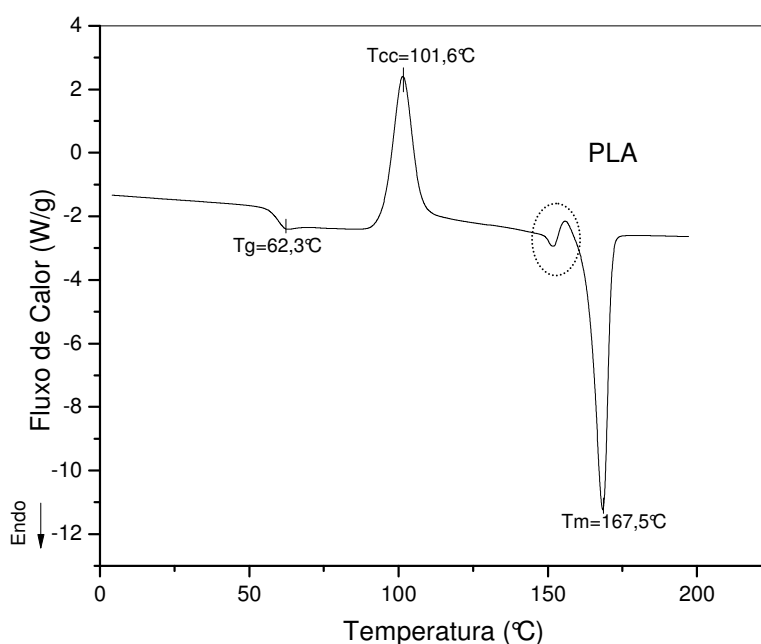


Figura 4.4 – Curva DSC do poli(ácido láctico) – PLA.

Xiao et al., (2009) em estudos sobre a cristalização do PLA mostrou que é bastante comum o aparecimento de um duplo pico de fusão, o que pode ser atribuído a uma reorganização lamelar do PLA.

Alguns pesquisadores vêm desenvolvendo estudos para entender o comportamento de cristalização do PLA. Segundo Tsuji et al., (1992) o valor da entalpia de fusão para o PLA 100% cristalino é de 93,7 J/g. Partindo-se deste valor, pode-se estimar a cristalinidade do PLA utilizado neste trabalho em aproximadamente 86%, observada a partir da entalpia de fusão referente a T_m em 167°C.

Na Figura 4.5 está apresentado a curva DSC obtido para o PBAT sob aquecimento, onde é possível observar picos para a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão cristalina (T_m). Não foi possível calcular o grau de cristalinidade do copoliéster, pois não foi encontrada na literatura a entalpia de fusão para o PBAT hipoteticamente 100% cristalino.

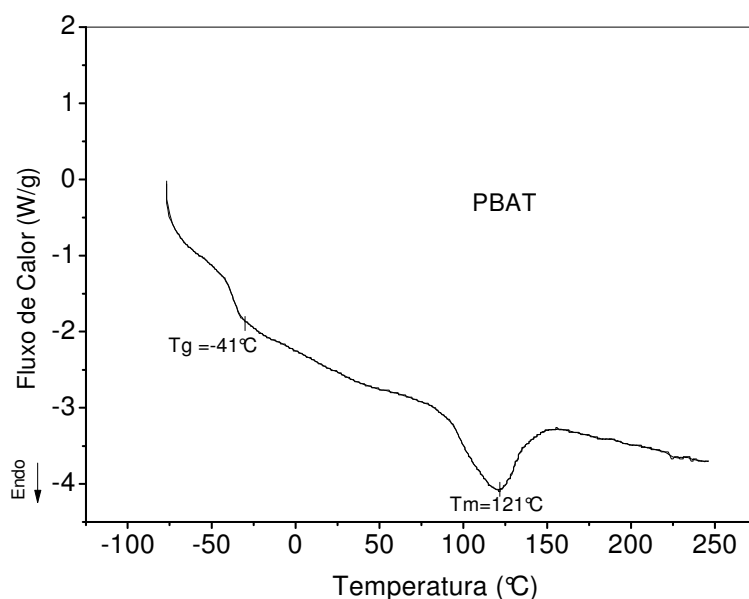


Figura 4.5 – Curva DSC do poli(butileno co-tereftálico) – PBAT.

Na Figura 4.6 encontra-se apresentado a curva DSC obtida para a blenda de 50%PLA/50%PBAT sob aquecimento, onde é possível observar picos definidos para a temperatura de transição vítrea (T_g), para a temperatura de fusão cristalina (T_m), e a temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) do PLA. Ainda

é possível observar uma banda de fusão entre 100 – 125°C possivelmente referente à fusão do PBAT.

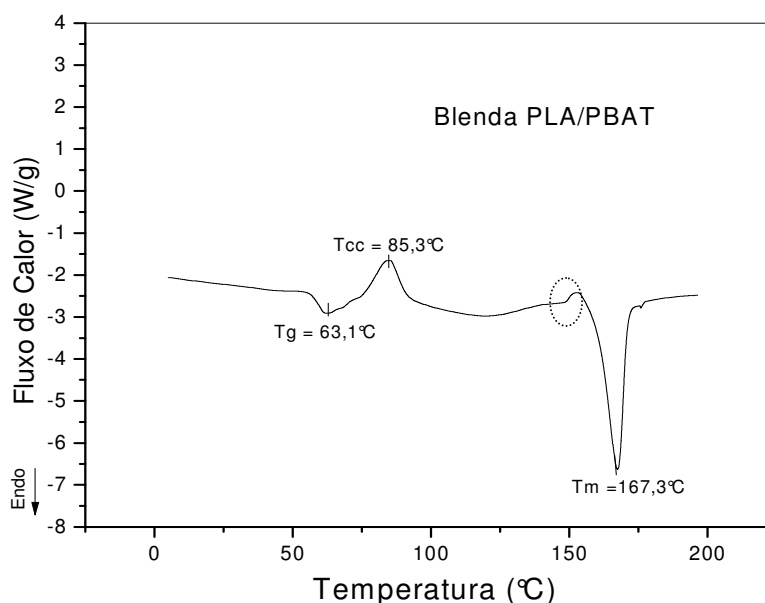


Figura 4.6 – Curva DSC da blenda PLA/PBAT.

Estudos realizados por Xiao et al, (2009) sobre o comportamento da cristalização do PLA puro e na presença da blenda de PLA/PBAT corroboram com os dados obtidos nas curvas de DSC para o PLA puro, PBAT puro e para a blenda PLA/PBAT. O estudo mostra que o comportamento da blenda PLA(semicristalino)/PBAT(semicristalino) é fortemente dependente da composição desta e que o aumento da adição de PBAT na matriz de PLA diminui o valor da T_g do PLA e ao mesmo tempo reduz o pico de T_{cc} de cristalização influenciando diretamente nas propriedades finais da blenda. Ainda segundo o autor, comparando as curvas de DSC para o PLA puro e para a blenda PLA/PBAT, observa-se no caso da blenda a presença de dois picos de fusão para o PLA quando comparada com o PLA puro. Estudos realizados por Martin et al., 2001 e Nijenhuis et al., 1996 utilizando PLA e PBAT também apresentaram duplo pico de fusão e os resultados apresentados consideram que este fato pode ser atribuído a reorganização lamelar do PLA iniciada na presença da fase PBAT.

Zhang et al., (2006) estudaram a adição de metacrilato de glicidila em blenda de PLA/PBAT no teor de 70/30 respectivamente. Neste estudo, foram realizadas curvas comparativas de DSC para a blenda com e sem a adição de compatibilizante. As curvas DSC para a blenda pura apresentaram valores de Tg para o PLA de 60°C, Tm de 150°C e Tcc de 103°C. Ao final foi verificado a existência de sistema bifásico, e que o aumento na quantidade de compatibilizante deslocou os picos de Tcc para valores superiores, atingindo um máximo de 110°C. Para os valores de Tm não foram observadas modificações significativas.

Nas Figuras (4.7a e 4.7b), (4.8a e 4.8b), (4.9a e 4.9b) e (4.10a e 4.10b) estão apresentados as curvas de DSC sob o segundo aquecimento obtidos para os sistemas PLA/PBAT/Argila nas quatro sequências de misturas estudadas, nos teores de 3 e 6% de argila. Para algumas condições de mistura, foi possível observar os picos característicos do PLA e do PBAT. Enquanto que para alguns termogramas foi observado o surgimento de picos de Tcc. Possivelmente, o surgimento destes picos deve-se a presença de argila alterando as temperaturas do sistema PLA/PBAT.

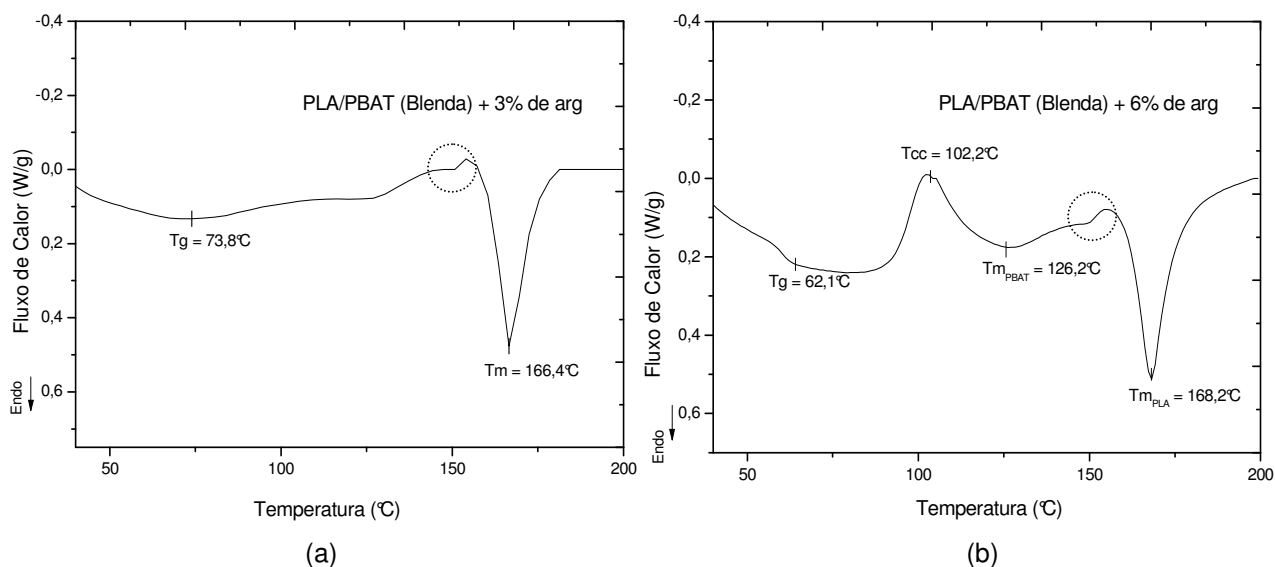


Figura 4.7 – Curvas DSC para os sistemas (a) PLA/PBAT (Blenda) + 3% argila (b) PLA/PBAT (Blenda) + 6% argila.

Conforme os termogramas apresentados na Figura 4.7 pode-se observar que o pico de fusão do PLA não apresentou alterações significativas para os teores de 3 e 6% ficando entre 166,4 e 168,2°C. Por meio dos termogramas verifica-se que apenas a mistura PLA/PBAT (Blenda) + 6% de argila apresentou Tcc na ordem de 79,2°C e que a Tg encontrada foi da ordem de 62°C, ficando um pouco superior da faixa de Tg característica do PLA 50 -55°C.

Para as curvas obtidas na Figura 4.8 verifica-se que o pico de fusão do PLA foi mantido na ordem de 168°C para as misturas com 3 e 6% de argila. Para o PBAT é possível observar um largo pico de fusão com o máximo de Tm = 122°C. A Tg foi observada na ordem de Tg = 62°C. Picos alargados de Tcc da ordem de 100,8°C e 102,3°C foram observados para os teores de 3 e 6% de argila, respectivamente. Estes resultados corroboram com estudos realizados por Zhang et al., (2006) sobre nanocompósitos de PLA/PBAT onde foi verificado que a Tcc do PLA na presença da fase PBAT é da ordem de 101°C.

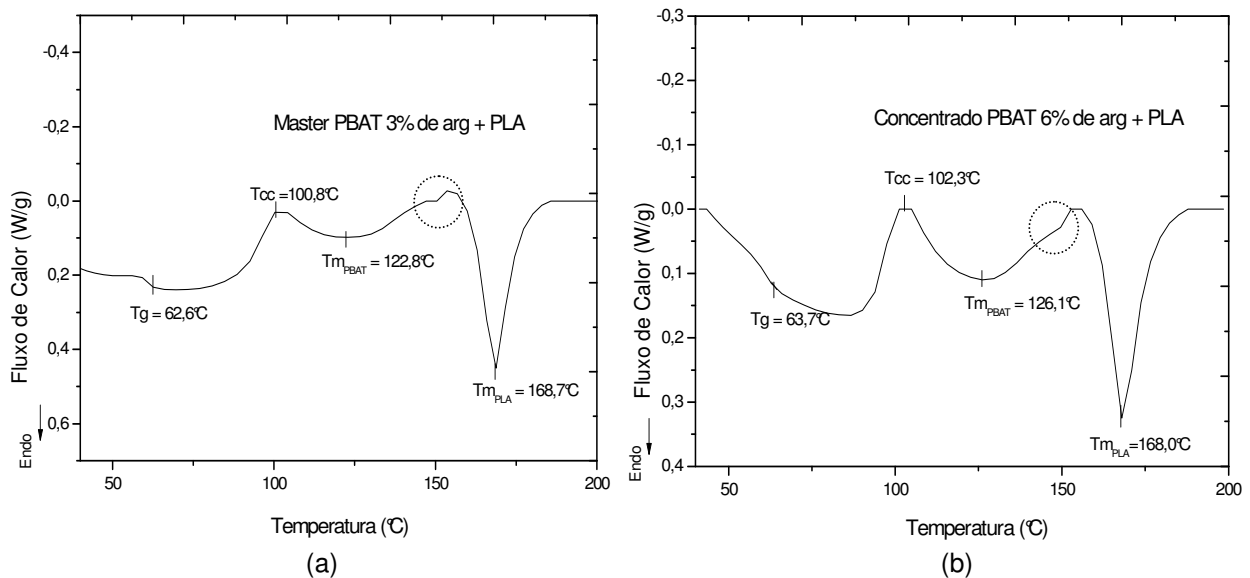


Figura 4.8 – Curvas DSC para os sistemas (a) Concentrado PBAT 3% argila + PLA (b) Concentrado PBAT 6% argila + PLA.

Para os termogramas apresentados na Figura 4.9 observamos que o pico de fusão do PLA é Tm = 168,7°C e apresentou um leve acréscimo para Tm = 171,7°C com a concentração de 6%. A Tg foi observada para as duas misturas contendo 3% e 6% de argila. Estudos realizados por Papageorgiou (2010) sobre

nanocompositos de PLA mostram que a Tg do PLA tende a aumentar com o aumento da concentração de nanopartículas devido às interações entre as cadeias poliméricas e as nanocargas e a redução da mobilidade molecular das cadeias. Ainda segundo o autor, a Tg é um fenômeno complexo uma vez que depende fortemente da mobilidade das cadeias, peso molecular, ramificações e interações moleculares.

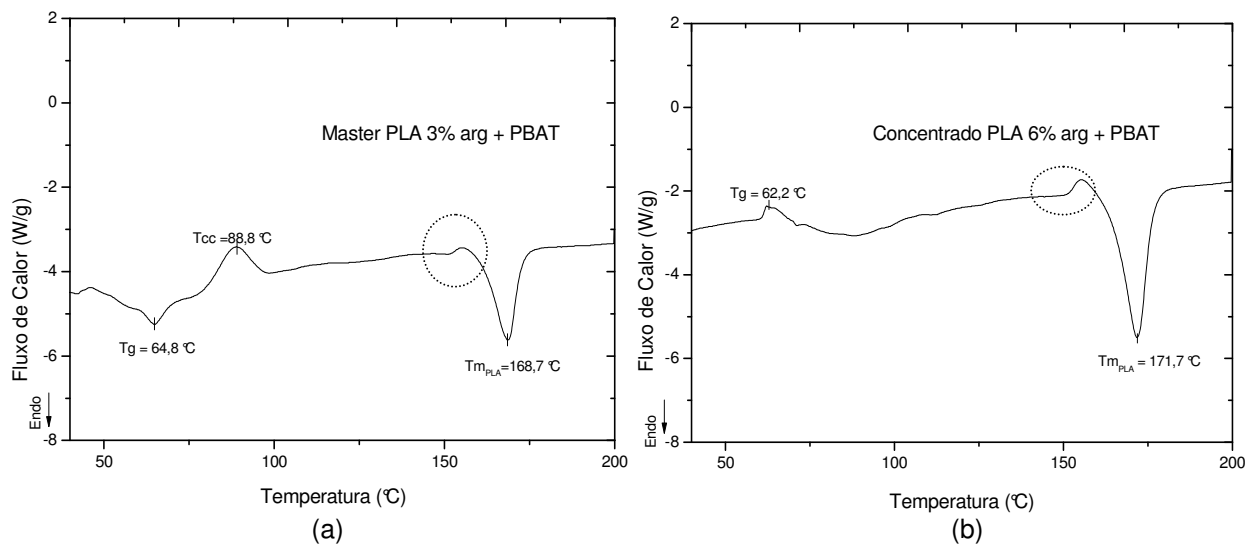


Figura 4.9 – Curvas DSC para os sistemas (a) Concentrado PLA 3% argila + PBAT (b) Concentrado PLA 6% argila + PBAT.

Para os termogramas apresentados na Figura 4.10 observa-se que o pico de fusão do PLA foi mantido entre 167 e 170°C. A Tg da ordem de 73,8°C foi observada apenas para a mistura contendo 3% de argila. Dois picos de fusão referentes ao PBAT e ao PLA foram observados para o teor de 3% e 6% de argila. Este fato deve-se possivelmente as condições de mistura utilizada. O pico de cristalização Tcc para o PLA foi observado para os dois teores de argila 3% e 6%.

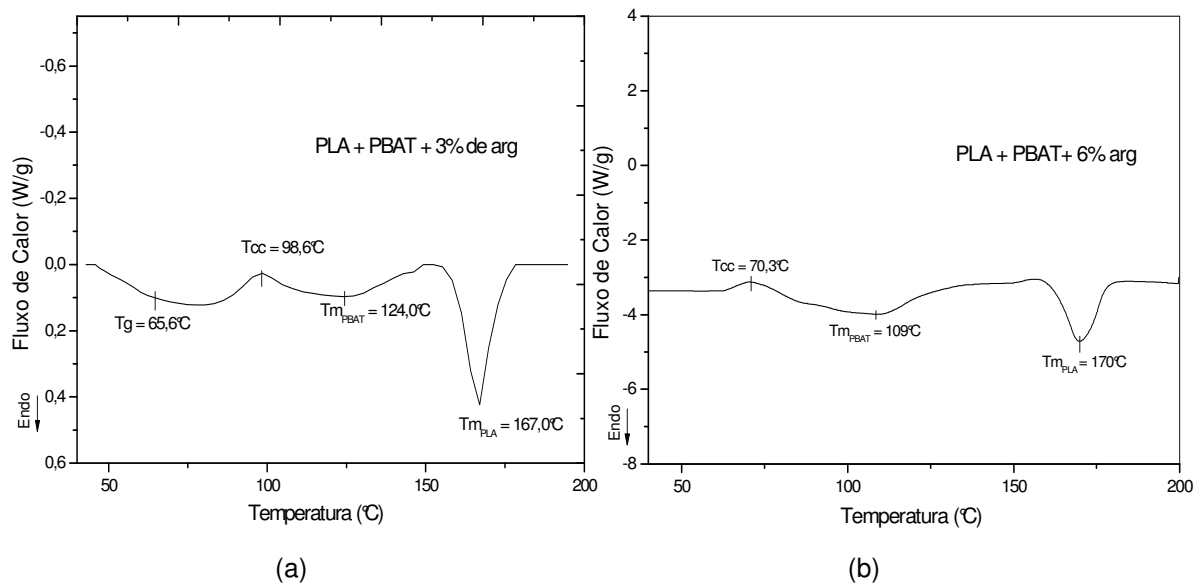


Figura 4.10 – Curvas DSC para os sistemas (a) PBAT + PLA + 3% argila (b) PBAT + PLA + 6% argila.

De uma maneira geral, analisando as curvas obtidas verificou-se que as diferentes condições de mistura influenciaram nas temperaturas características das blendas. Para algumas condições de mistura, observou-se (destacado nas curvas) a presença de dois picos endotérmicos atribuído à reorganização das cadeias de PLA, além da presença da banda de fusão do PBAT conforme observado por (Xiao et al., 2009) e (Martin et al., 2001 e Nijenhuis et al., 1996).

Para algumas composições verificou-se que o aumento no teor de argila influenciou diretamente a T_{cc} do PLA quando comparado com o PLA puro. Logo, a argila provocou alterações nas condições de cristalização do PBAT e do PLA. Estes resultados corroboram com estudos realizados por Suprakas, (2003), sobre nanocompósitos de PLA. Neste trabalho verificou-se que o aumento de argila organofílica alterou a cristalização do PLA e ao mesmo tempo altera os valores de T_g. Papageorgiou et al., (2010) em estudo sobre a influencia da adição de argila na cristalização não isotérmica do PLA mostraram que usualmente a T_g da matriz polimérica tende a aumentar com a adição de nanopartículas devido a interações entre as cadeias do polímero e as nanopartículas e a redução da mobilidade molecular na zona de envolvimento das nanopartículas.

4.2.2 – Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

Na Tabela 4.4 estão apresentados os valores obtidos para os ensaios de HDT para a blenda (PLA/PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila estudados. Para melhor visualização, os dados da Tabela 4.4 foram dispostos na forma de gráfico conforme pode ser observado na Figura 4.11. Para os valores de HDT foi observado valor máximo de 53,5 °C para a composição 1, e valor mínimo de 49,1 °C para a composição 2.

Tabela 4.4 – Temperatura de deflexão térmica (HDT) para a blenda (PLA/PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila.

Composição da Blenda	HDT (°C)
1 - (PLA + PBAT)- Blenda	53,5 ± 0,1
2 - (PLA + PBAT)- Blenda + 3% arg	49,1 ± 1,7
3 - (PLA + PBAT)- Blenda + 6% arg	50,5 ± 0,0
4 - Concentrado PBAT 3% arg + PLA	51,0 ± 0,7
5 - Concentrado PBAT 6% arg + PLA	52,3 ± 0,4
6 - Concentrado PLA 3% arg + PBAT	52,0 ± 0,6
7 - Concentrado PLA 6% arg + PBAT	51,5 ± 0,5
8 - PLA + PBAT + 3% arg	50,8 ± 0,1
9 - PLA + PBAT + 6% arg	50,8 ± 0,1

Com base nos valores apresentados na Figura 11 e na Tabela 4.4 observa-se que as diferentes condições de mistura e a presença da argila organofílica promoveu uma pequena diminuição da HDT quando comparado com a blenda (PLA/PBAT).

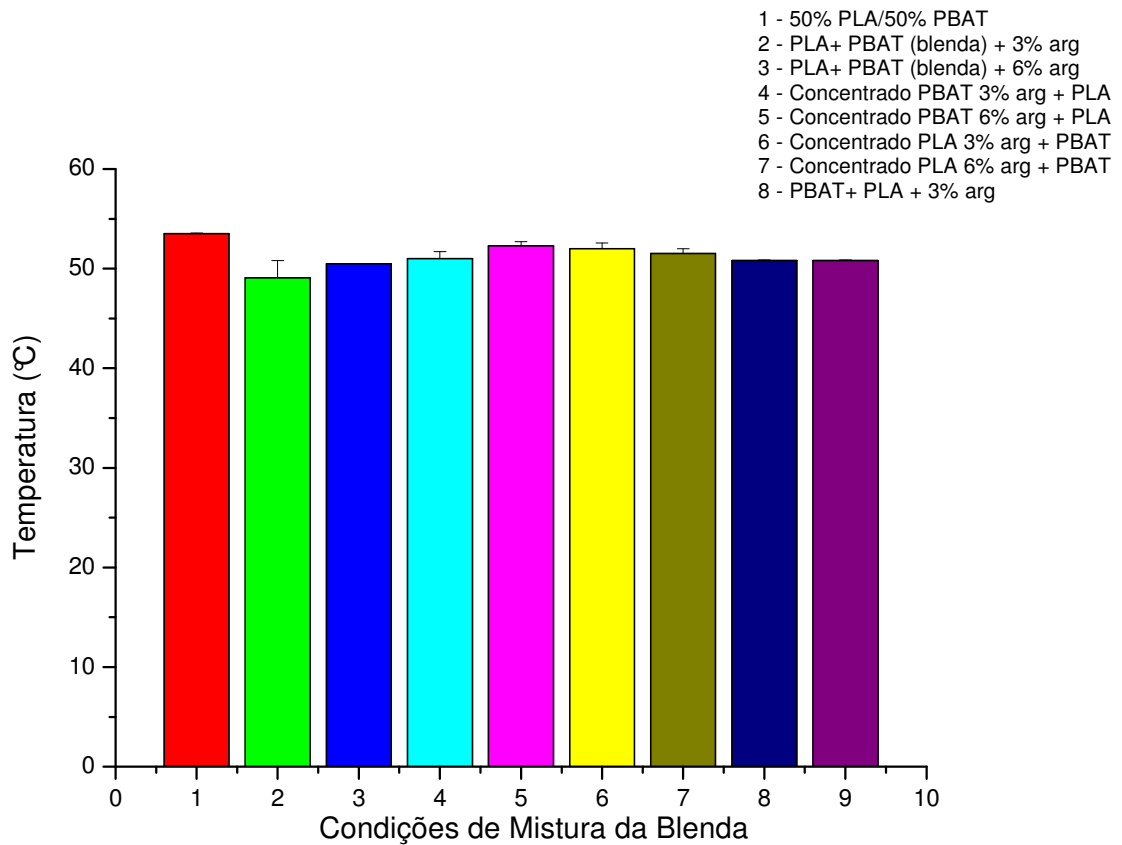


Figura 4.11 – Temperatura de deflexão térmica (HDT) para os sistemas PLA/PBAT/Argila.

Segundo Ray & Okamoto, (2003) o aumento da temperatura de deflexão térmica (HDT) ocorre para nanocompósitos poliméricos quando há dispersão das camadas de argila, ou seja, formação de estruturas esfoliadas. Sendo obrigatórias afinidades químicas entre os componentes, bem como, a otimização das condições de processamento para que ocorra dispersão de partículas, conseqüentemente, melhorias em suas propriedades.

Lim et al., (2008), em estudo sobre nanocompósitos de argila organofílica em matriz de PLA relata que a redução do peso molecular pode ser atribuído a elevada taxa de cisalhamento PLA/MMT no interior da extrusora na presença do sal. Ambos podem ser capazes de causar degradação por hidrólise e reações de transesterificação do PLA.

Fazendo uma analogia dos dados obtidos com a literatura, observa-se que as diferentes condições de mistura utilizadas não promoveram perdas significativas nas propriedades de HDT dos sistemas com argila quando comparados com os valores de HDT para a blenda pura. Isto evidencia que

possivelmente não houve uma intercalação total das cadeias nas lamelas de argila e ao mesmo tempo não houve degradação pela presença do sal nas composições estudadas.

4.2.3 – Caracterização Mecânica

Na Tabela 4.5 estão apresentados os valores obtidos para as propriedades mecânicas de tensão no escoamento, deformação no escoamento, módulo de elasticidade sob tração e sob flexão para a blenda (PLA/ PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila estudados. Para melhor visualização, os dados da Tabela 4.5 foram dispostos na forma de gráficos conforme podem ser observados nas Figuras 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15. Para os valores de tensão no escoamento dos sistemas com argila, observa-se valor máximo de 24,3 MPa para a composição 7 (concentrado PLA 6% arg + PBAT) , e valor mínimo de 8,3 MPa para a composição 6 (concentrado PLA 3% arg + PBAT). Para os valores de deformação no escoamento foi observado valor máximo de 2,0 % para a composição 5, e valor mínimo de 1,0% para a composição 6 (concentrado PLA 6% arg + PBAT).

Tabela 4.5 – Valores de propriedades mecânicas para a blenda (PLA/PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila.

Composição da Blenda	Tensão no Escoamento (MPa)	Def. no Escoamento (%)	Mód. Elástico sob Flexão (MPa)	Mód.Elástico sobTração (MPa)
1 - (PLA + PBAT)- Blenda Pura	4,0 ± 1,0	1,8 ± 0,70	1248 ± 52,5	1048 ± 97,5
2 - (PLA + PBAT)- Blenda + 3% arg	15,5 ± 1,4	1,71 ± 0,20	1222 ± 37,2	1039 ± 43,4
3 - (PLA + PBAT)- Blenda + 6% arg	15,1 ± 0,3	1,75 ± 0,03	1263 ± 15,0	1038 ± 32,0
4 – Concentrado PBAT 3% arg + PLA	12,7 ± 1,0	1,42 ± 0,20	1443 ± 65,5	1056,3 ± 100
5 – Concentrado PBAT 6% arg + PLA	16,2 ± 2,0	2,00 ± 0,40	1388 ± 177	987,5 ± 115,0
6 – Concentrado PLA 3% arg + PBAT	8,3 ± 0,5	1,00 ± 0,08	1249 ± 38,3	1134,5 ± 170
7 – Concentrado PLA 6% arg + PBAT	24,3 ± 1,8	1,46 ± 0,15	1485 ± 53,5	1966,7 ± 160
8 - PLA + PBAT + 3% arg	11,7 ± 0,5	1,32 ± 0,06	1232 ± 45,6	1044,0 ± 24,5
9 - PLA+ PBAT + 6% arg	9,5 ± 2,0	1,14 ± 0,50	1224 ± 60,5	1024,0 ± 78,2

Para os resultados de módulo elástico sob flexão e tração dos sistemas com argila, verifica-se comportamento diferente. Os melhores resultados foram obtidos para os ensaios sob flexão variando-se de um máximo de 1485 MPa para a composição 7 (concentrado PLA 6% arg + PBAT) e valor mínimo de 1222 MPa para a composição 2 (PLA + PBAT) - Blenda + 3% arg.

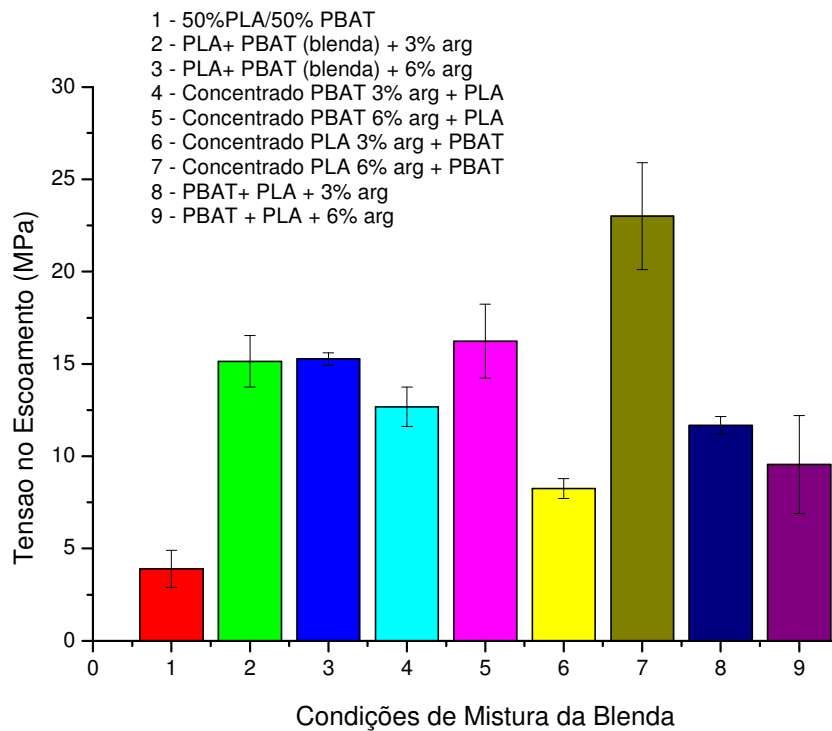


Figura 4.12 – Tensão no escoamento para a blenda (PLA/ PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila.

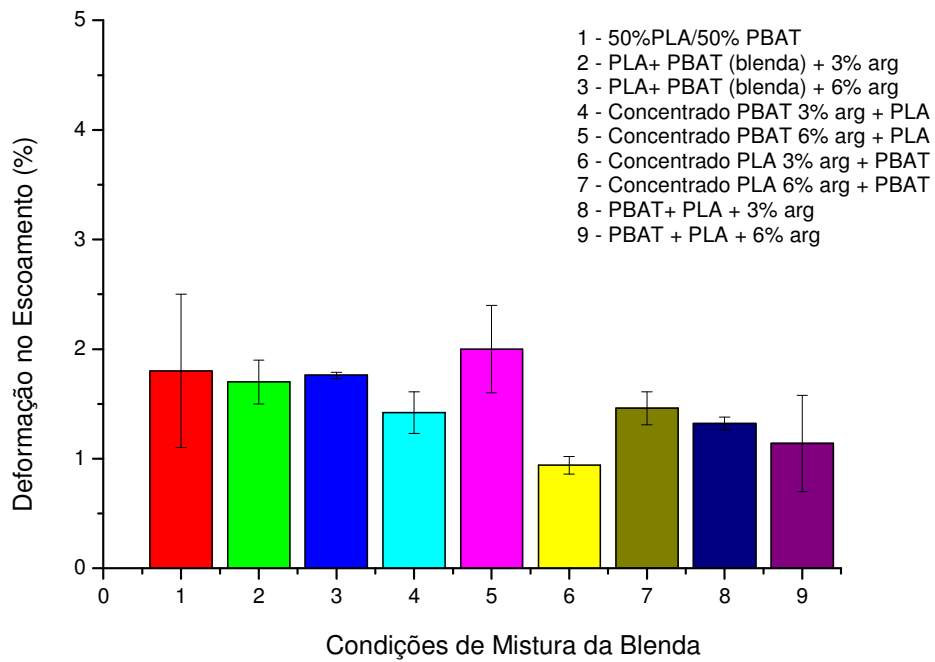


Figura 4.13 – Deformação no escoamento para a blenda (PLA/ PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila.

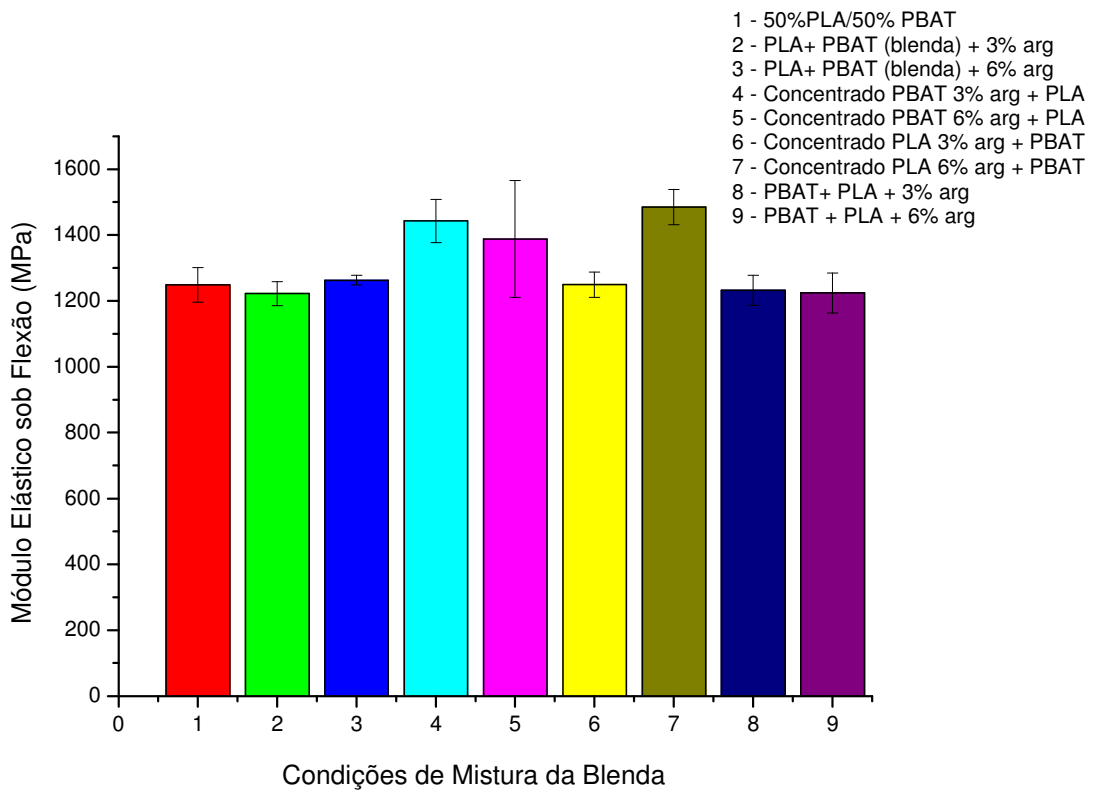


Figura 4.14 – Módulo Elástico sob flexão para a blenda (PLA/ PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila.

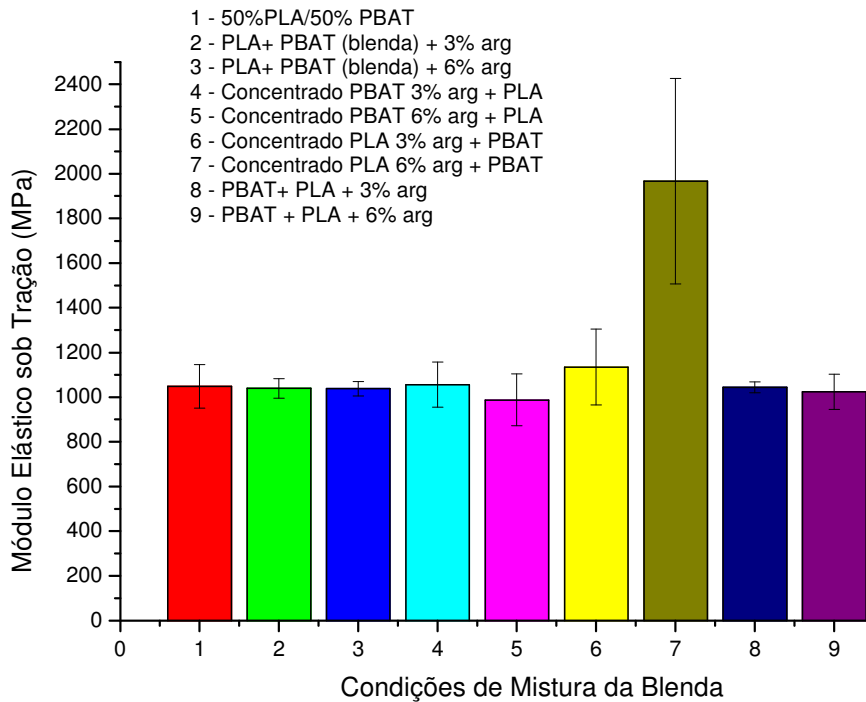


Figura 4.15 – Módulo elástico sob tração para a blenda (PLA/ PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila.

Fazendo-se uma análise dos resultados, verifica-se que as diferentes condições de misturas e a adição dos diferentes teores de argilas provocaram alterações nas suas propriedades mecânicas conforme verificado. É importante ressaltar que estamos tratando de um sistema composto de duas matrizes poliméricas com comportamentos distintos. Alguns estudos como Signori et al., (2009) e Jiang (2006) sobre blendas de PLA/PBAT mostraram que a adição do PBAT na matriz de PLA aumentou a ductilidade do PLA. Logo fazendo uma analogia aos resultados obtidos, este aumento das propriedades ocorreu devido a uma maior dispersão da argila na blenda (PLA/PBAT), proporcionando assim, uma interação maior entre as mesmas e com isso, melhorando os resultados.

Vale ressaltar que as cadeias poliméricas que compõem o sistema PBAT/PLA apresentam um momento dipolo em função da configuração da cadeia (leve diferença de polaridade) o que possivelmente contribuiu para aumento das propriedades. Este fato pode ser confirmado quando observado individualmente o desempenho mecânico obtido pela blenda na composição 7 (concentrado PLA 6% arg + PBAT). Comportamento similar foi observado por

Kumar et al., (2010) em estudo de nanocompósitos de PLA/PBAT/Metacrilato de glicidila, onde na composição com 5% de argila ocorreu aumento significativo do módulo elástico. Este fato reforça que possivelmente ocorreu alteração na morfologia do sistema. Coltelli et al., (2008) em estudos de blendas PLA/PBAT e Citrato de Acetil Tributílica mostra que o plastificante apresentou uma maior solubilidade na fase PBAT uma vez que o momento dipolo atribuído a esta fase é da ordem de 4132 Debye, enquanto que o momento dipolo do PLA é da ordem de 3223 Debye.

A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de resistência ao impacto Izod para a blenda (PLA/ PBAT) e para sistemas PLA/PBAT/Argila. estudados.

Tabela 4.6 – Propriedades mecânicas sob impacto para a blenda (PLA/PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila.

Composição da Blenda	Resistência ao Impacto Izod (KJ/m²)
1 - (PLA + PBAT) - Blenda	5,7 ± 0,5
2 - (PLA + PBAT) - Blenda + 3% arg	5,8 ± 0,2
3 - (PLA + PBAT) - Blenda + 6% arg	4,0 ± 0,3
4 - Concentrado PBAT 3% arg + PLA	6,5 ± 0,1
5 - Concentrado PBAT 6% arg + PLA	5,8 ± 0,2
6 - Concentrado PLA 3% arg + PBAT	4,8 ± 0,3
7 - Concentrado PLA 6% arg + PBAT	3,9 ± 0,2
8 - PLA + PBAT + 3% arg	5,2 ± 0,2
9 - PLA + PBAT + 6% arg	4,0 ± 0,1

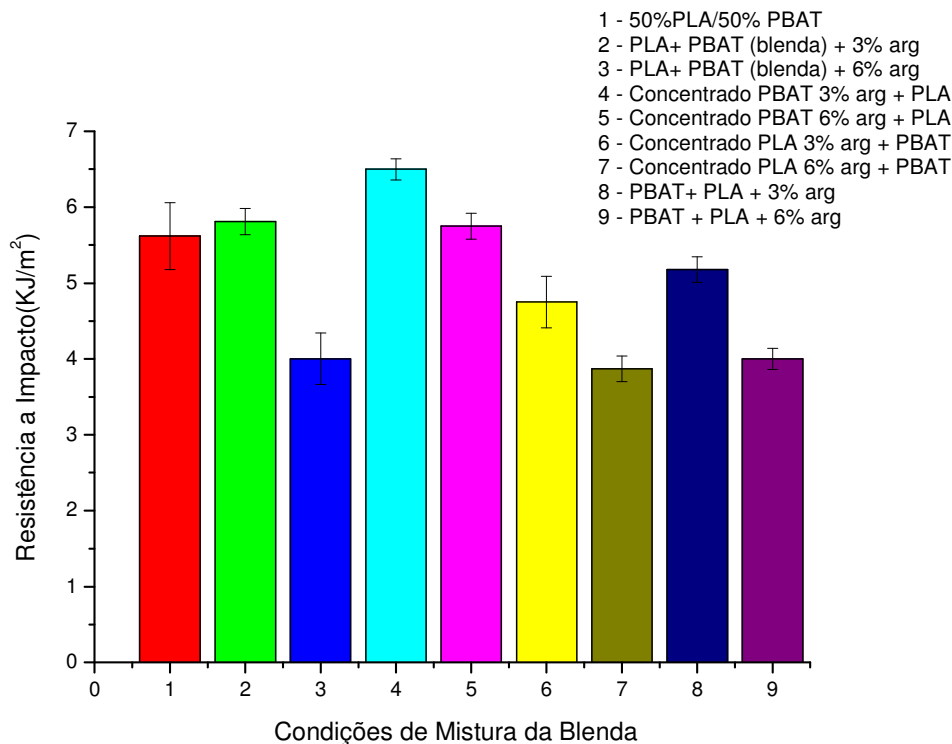


Figura 4.16 – Resistência ao impacto Izod para a blenda (PLA/PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila.

Com base nos resultados de Impacto Izod foi possível observar que as condições de misturas utilizadas e o aumento no teor de argila influenciaram na dispersão das mesmas, de modo que, para as composições contendo 6% de argila independente da sequência de mistura utilizada, ocorreu redução nos valores de resistência ao impacto.

No estudo de polímeros é sabido que adição de reforços convencionais pode contribuir para o aumento da rigidez do material, e ao mesmo tempo, reduzir a resistência ao impacto. A razão para este comportamento é que o reforço atua como um agente de nucleação alterando o crescimento dos cristais consequentemente a cristalização, atuando também como concentrador de tensões e os defeitos iniciados em torno do reforço rapidamente geram trincas que causam a fratura ou falha do material.

De uma maneira geral, estudos mostram que o grande desafio é modificar a rigidez do PLA com a adição de polímeros mais flexíveis. Os resultados apresentados referente às propriedades mecânicas estudadas para os sistemas PLA/PBAT/Argila evidenciaram a possibilidade de obtenção de

materiais com bom desempenho mecânico. Fazendo uma análise comparativa é possível observar ganho nos valores de propriedades mecânicas de tensão, módulo sob tração e flexão e resistência a impacto quando da adição de argila organofílica no sistema PLA/PBAT. Para algumas condições de mistura utilizadas verificamos um maior desempenho mecânico, como a exemplo da composição 7 que quando comparada com a blenda pura apresentou uma pequena redução dos valores de resistência a impacto, mas uma ganho significativo nos valores de tensão no escoamento e módulo de elasticidade.

4.2.4 – Difração de Raios-X

Nas Figuras (4.17a e 4.17b), (4.18a e 4.18b), (4.19a e 4.19b) e (4.20a e 4.20b) estão apresentados os difratogramas encontrados para os sistemas PLA/PBAT/Argila estudados, nos teores de 3% e 6% de argila.

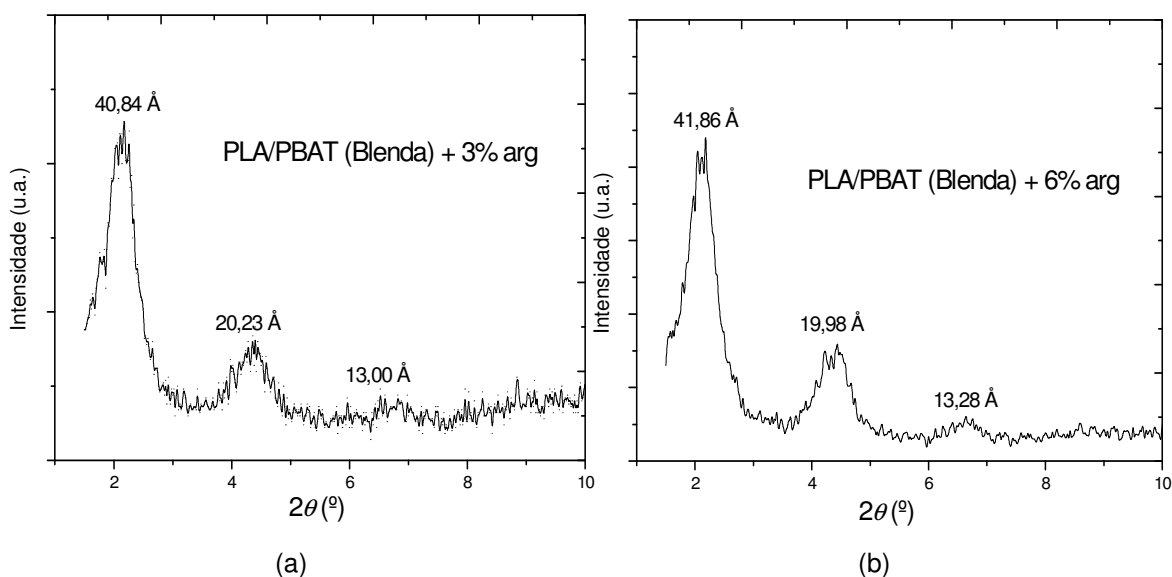


Figura 4.17 – Difratogramas de DRX obtidos para (a) PLA/PBAT (Blenda) + 3% argila (b) PLA/PBAT (Blenda) + 6% argila.

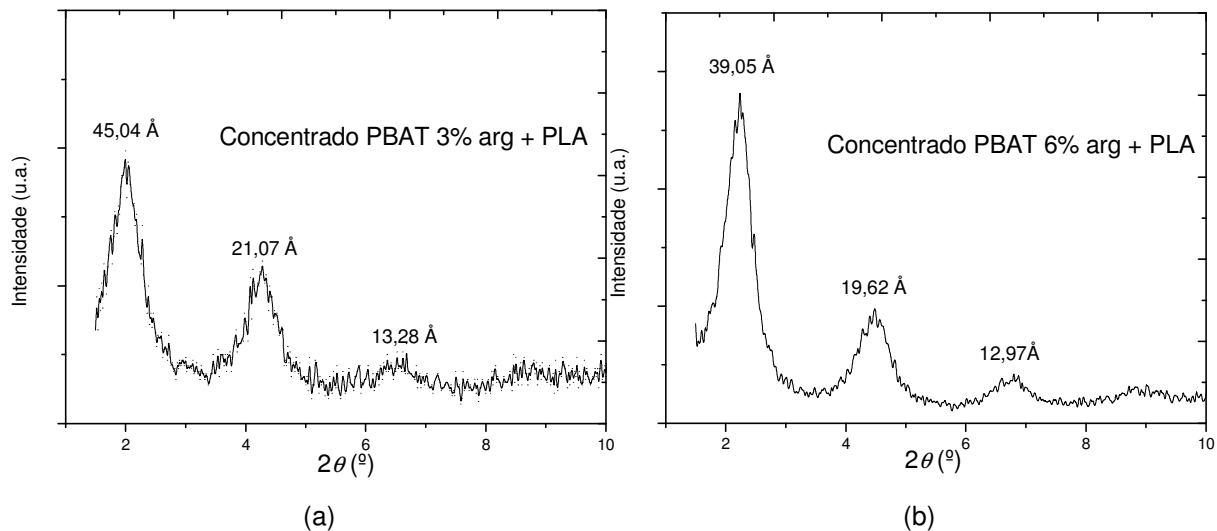


Figura 4.18 – Difrátogramas de DRX obtidos para (a) Concentrado PBAT 3% argila + PLA (b) Concentrado PBAT 6% argila + PLA.

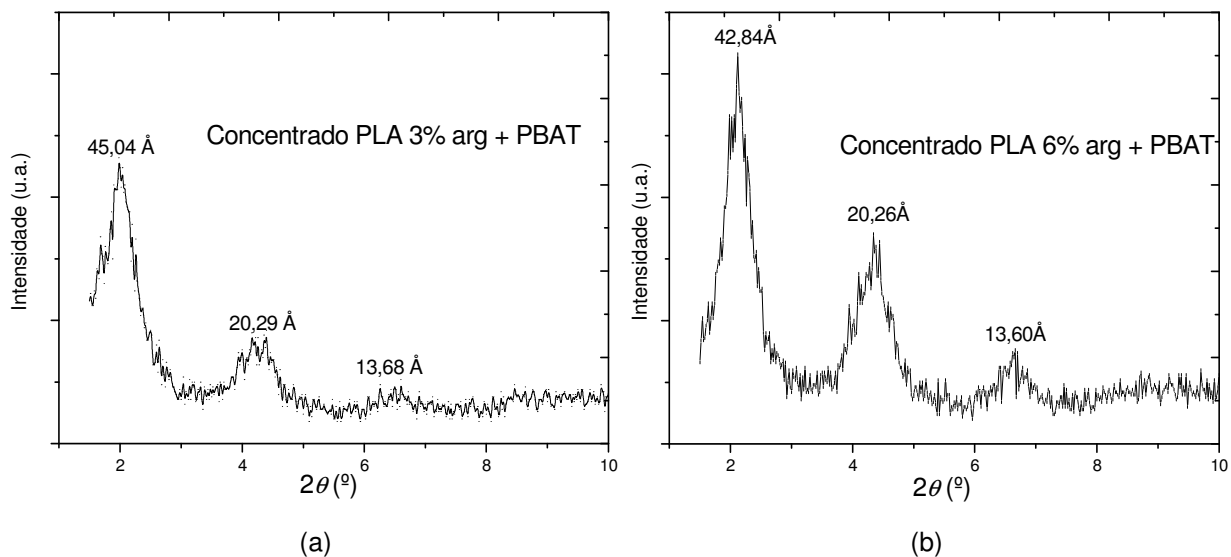


Figura 4.19 – Difrátogramas de DRX obtidos para (a) Concentrado PLA 3% argila + PBAT (b) Concentrado PLA 6% argila + PBAT.

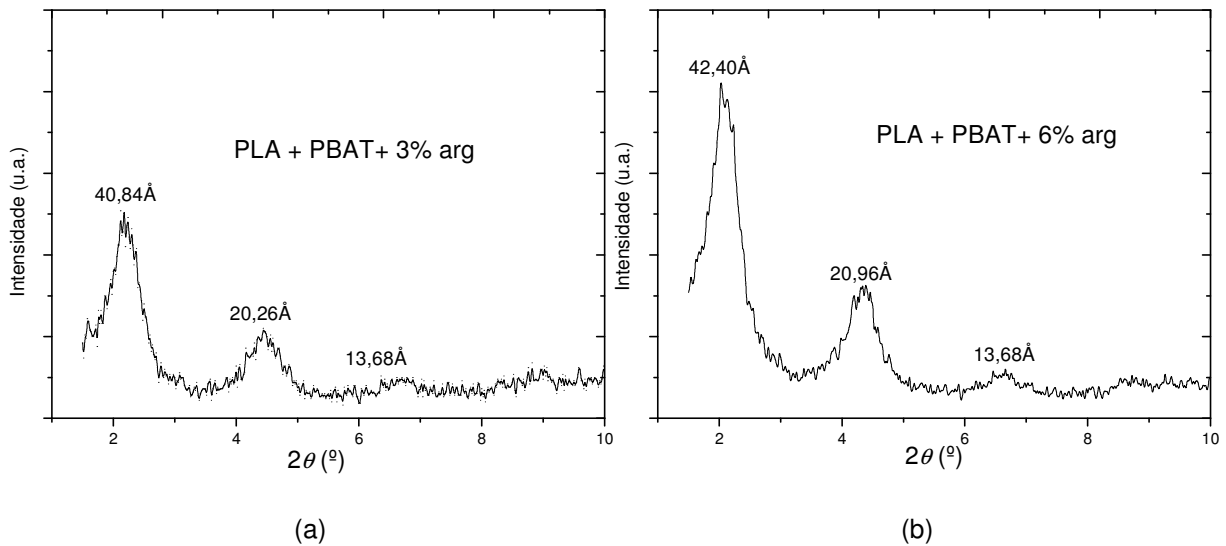


Figura 4.20 – Difratoformas de DRX obtidos para (a) PLA + PBAT + 3% argila (b) PLA + PBAT + 6% argila.

Com base nos difratogramas apresentados acima para todos os sistemas PLA/PBAT/Argila estudados, observamos variações na distância interplanar basal d_{001} para as diferentes condições de mistura estudadas, o que corresponde à intercalação das moléculas de PLA/PBAT entre as camadas da argila organofílica. Ainda, com base nos difratogramas apresentados foi observado-se que para algumas condições de mistura a presença de dois ombros, provavelmente às distâncias basais d_{002} e d_{003} , respectivamente, indicando possivelmente que uma pequena parte das camadas da argila foi intercalada pelas moléculas do polímero. Ainda por meio dos difratogramas apresentados observou-se que quando as misturas são previamente preparadas na forma de concentrados contendo PLA ou PBAT na concentração de 3% de argila o grau de intercalação aumenta, ou seja, o valor de d_{001} é maior. Este fato pode estar relacionado ao maior tempo de mistura, uma vez que nestes casos a argila e o polímero são processados duas vezes.

Segundo Souza Santos (1989), em cristalografia de raios-X não é necessário considerar a reflexão do plano (002) como segunda ordem de (001), uma vez que os planos (002) do retículo são univocamente identificados tal como qualquer outro plano (hkl). Contudo, é comum encontrarem-se referências à reflexão dos planos (002) e (003), como sendo, respectivamente, segunda e terceira ordens do plano (001).

A Tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos para a distância interplanar basal para os sistemas PLA/PBAT/Argila estudados, bem como, os valores d_{001} dos sistemas em relação à distância d_{001} da argila organofílica. Observam-se aumentos dos espaçamentos d_{001} interlamelar para todos os sistemas estudados indicando a formação de nanocompósitos com estruturas intercaladas. Os maiores valores encontrados foram para as composições 4, 6 e 7. Estes resultados mostram que as diferentes condições de misturas utilizadas influenciaram na interação polímero/argila conseqüentemente no grau de esfoliação da argila na matriz polimérica.

Tabela 4.7 – Valores das distâncias interplanar basal para os sistemas PLA/PBAT/Argila e variação desses valores dos sistemas com a argila organofílica.

Sistema Estudado	d_{001} (Å)	* Δd (Å)
1 - (PLA + PBAT) - Blenda	-	-
2 - (PLA + PBAT)- Blenda + 3% arg	40,84	4,16
3 - (PLA + PBAT) - Blenda + 6% arg	41,86	5,18
4 – PBAT 3% arg + PLA	45,04	8,36
5 – PBAT 6% arg + PLA	39,05	2,37
6 - PLA 3% arg + PBAT	45,04	8,36
7 - PLA 6% arg + PBAT	42,84	6,16
8 - PLA + PBAT + 3% arg	40,84	4,16
9 - PLA + PBAT + 6% arg	42,40	5,72

* Δd (Å)= variações das distâncias interplanar basal(sistema - argila)

** d_{001} da argila 1346 (OMMT) = 36,68(Å)

4.2.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise da morfologia dos sistemas PLA/PBAT/Argila foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura e obtidos diferentes fotomicrografias da superfície de fratura dos corpos de prova. Nas Figuras (4.21a e 4.21b), (4.22a e 4.22b), (4.23), (4.24a e 4.24b), (4.25), (4.26a e 4.26b), (4.27), (4.28a e 4.28b), (4.29) estão apresentados as fotomicrografias obtidas para os diferentes sistemas PLA/PBAT/Argila nos teores de 3 e 6%.

Na Figura 4.21 estão apresentadas as fotomicrografias com ampliação de 100X e 1000X para a blenda na proporção 50/50 PLA e PBAT. Observando a Figura 4.21, visualiza-se uma morfologia distinta, característica de uma blenda imiscível onde observar-se partículas com geometria circular de PBAT dispersas na matriz de PLA.

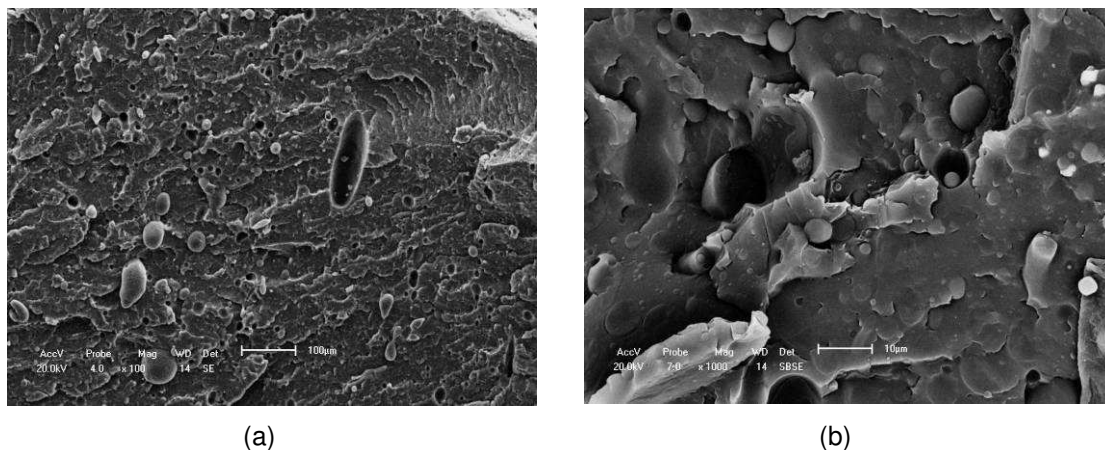


Figura 4.21 – Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda PLA/PBAT (a) Ampliação de 100X (b) Ampliação de 1000X.

Estudos de Zhang et al., (2006) e Kumar et al., (2010) também mostraram morfologia similar para as blendas compostas por 70%PLA/30%PBAT. Ainda segundo estudos de Zhang et al., (2006) utilizando metacrilato de glicidila como compatibilizante para foi possível observar melhor compatibilidade e dispersão da blenda.

Em se tratando do estudo de sistemas contendo nanopartículas, sabe-se que a morfologia de nanocompósito com estrutura intercalada e/ou esfoliada não pode ser observada por meio de MEV, mas, como estudo preliminar é possível avaliar o grau de dispersão das argilas. Sendo assim, as fotomicrografias a seguir têm por objetivo apresentar a morfologia dos sistemas PLA/PBAT/Argila nas diferentes condições de mistura, bem como, o grau de dispersão das argilas.

Nessas fotomicrografias em destaque visualizam-se possíveis aglomerados de argila. Sendo assim, foi realizada a técnica de EDS no MEV para confirmação da composição química dos aglomerados formados.

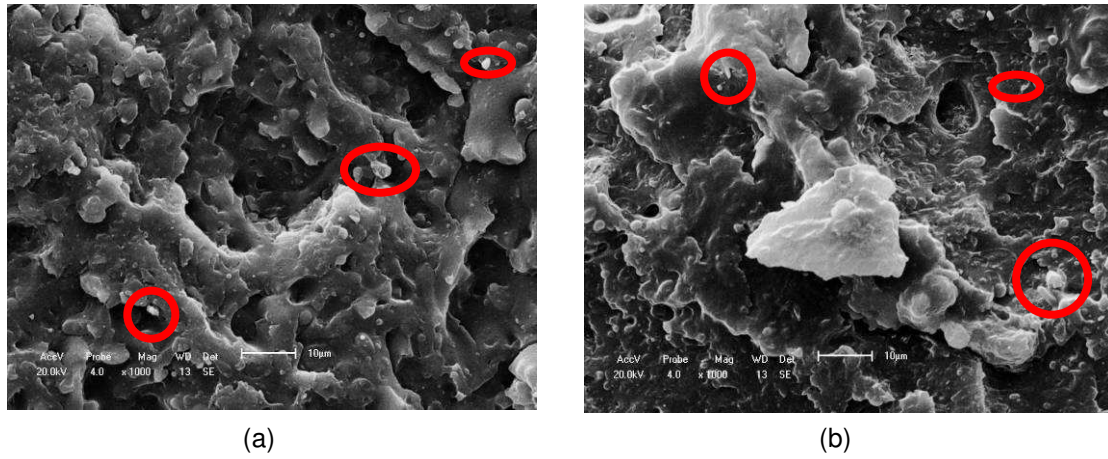


Figura 4.22 – Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 1000X (a) PLA/PBAT (Blenda) + 3% argila (b) PLA/PBAT (Blenda) + 6% argila.

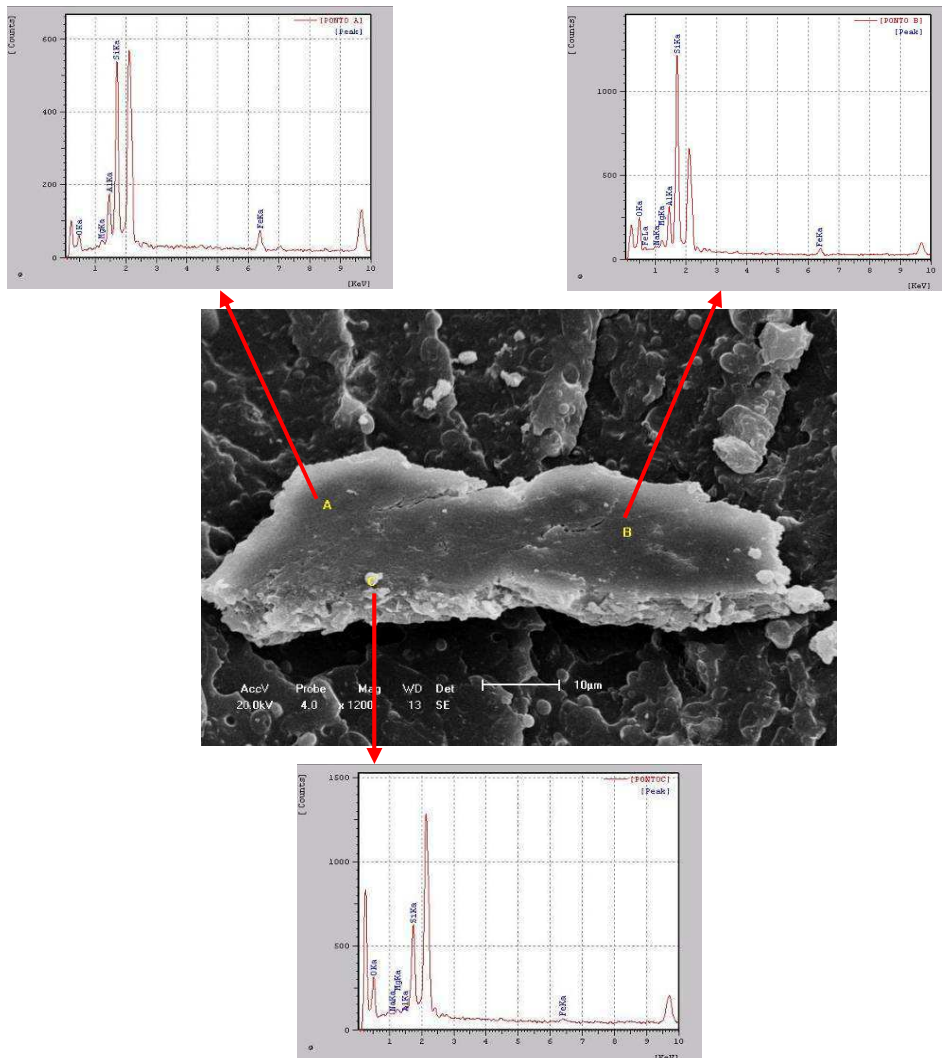


Figura 4.23 – Fotomicrografia do sistema PLA/PBAT (Blenda) + 6% argila usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.

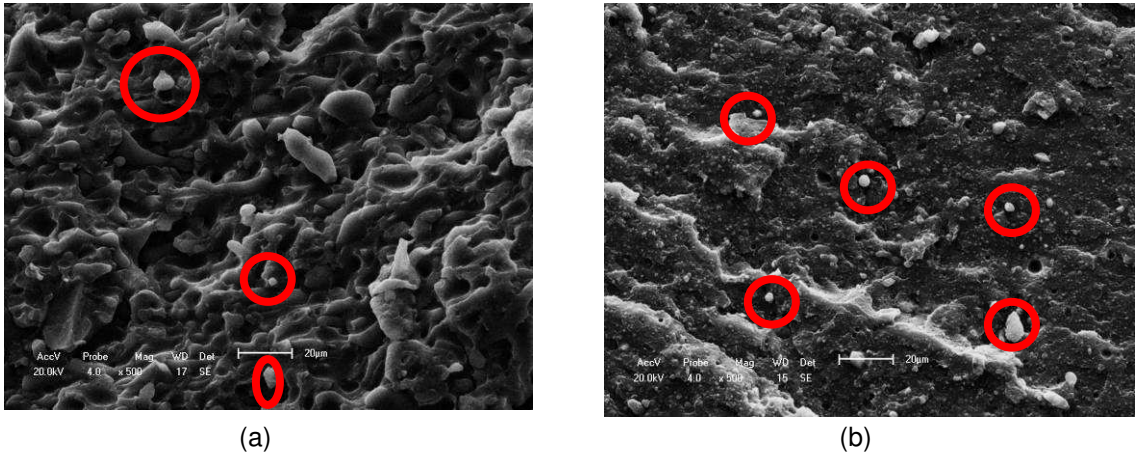


Figura 4.24 – Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 500X (a) Concentrado PBAT 3% argila + PLA (b) Concentrado PBAT 6% argila + PLA.

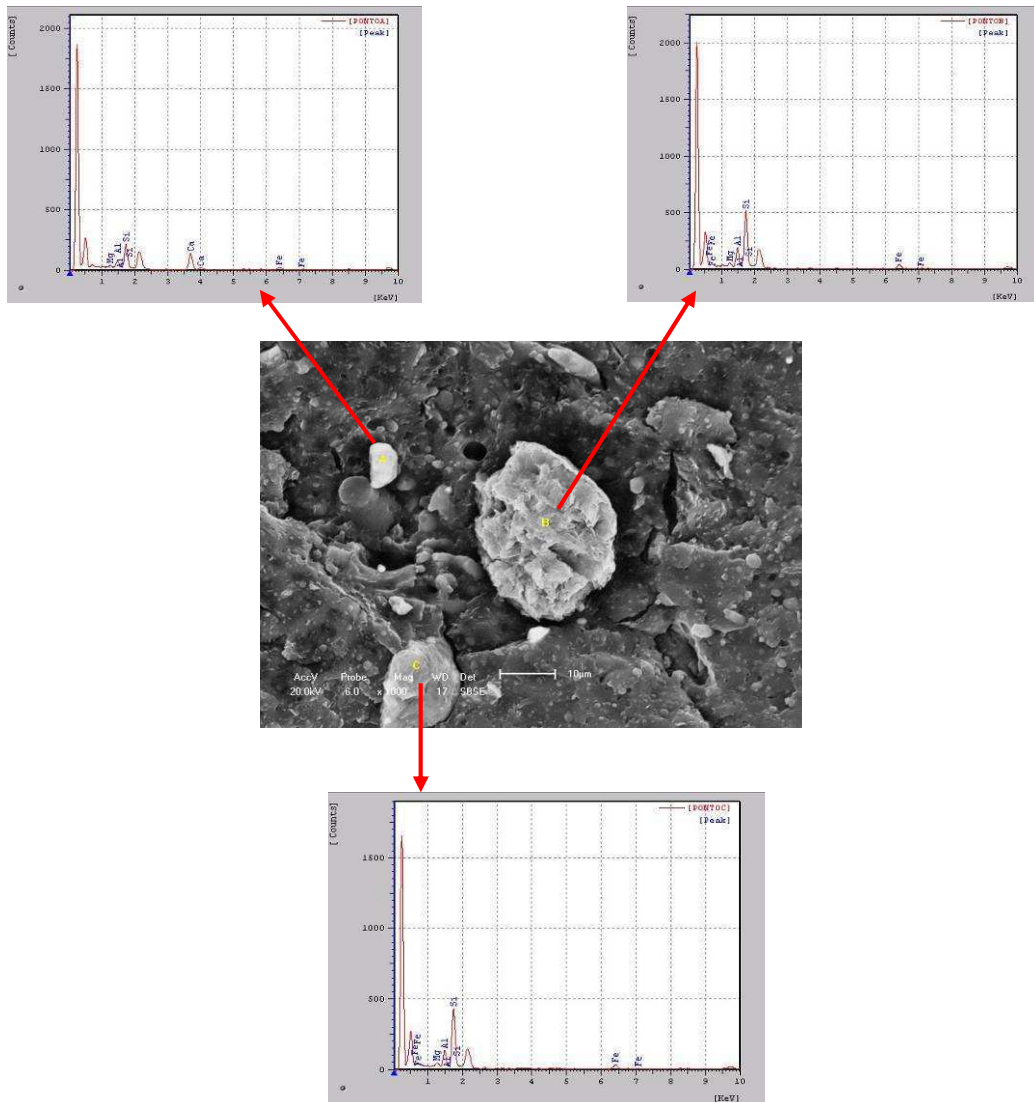
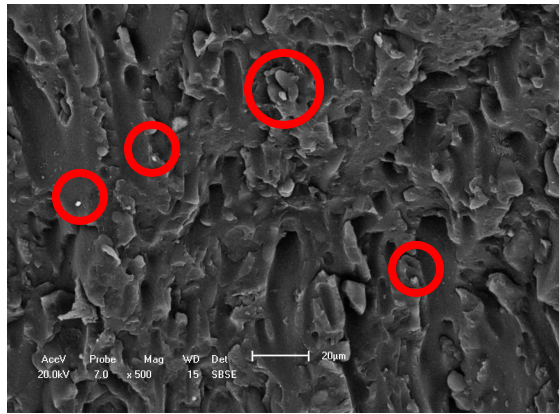
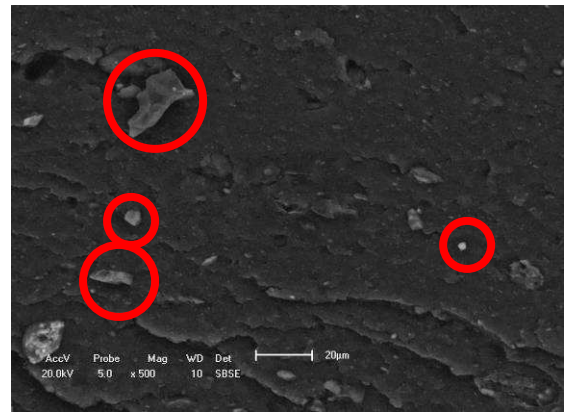


Figura 4.25 – Fotomicrografia do sistema concentrado PBAT 6% argila + PLA usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.



(a)



(b)

Figura 4.26 – Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 500X (a) Concentrado PLA 3% argila + PBAT (b) Concentrado PLA 6% argila + PBAT.

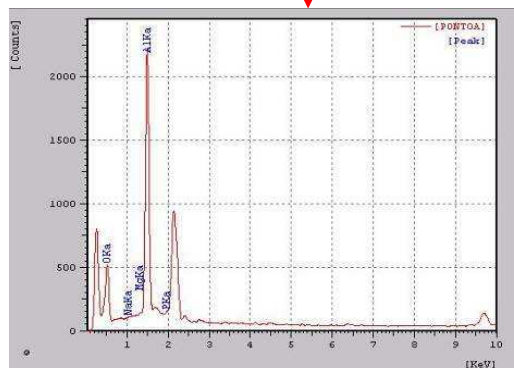
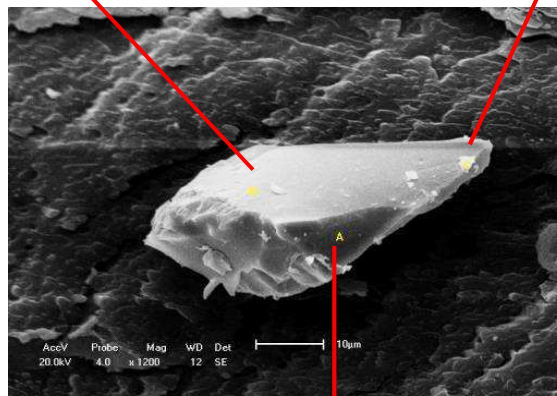
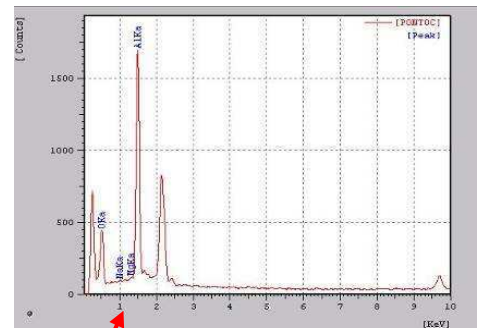
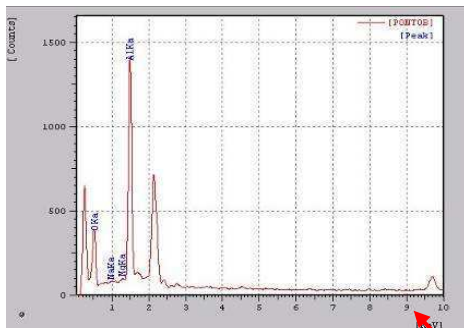


Figura 4.27 – Fotomicrografia do sistema concentrado PLA 6% argila + PBAT usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.

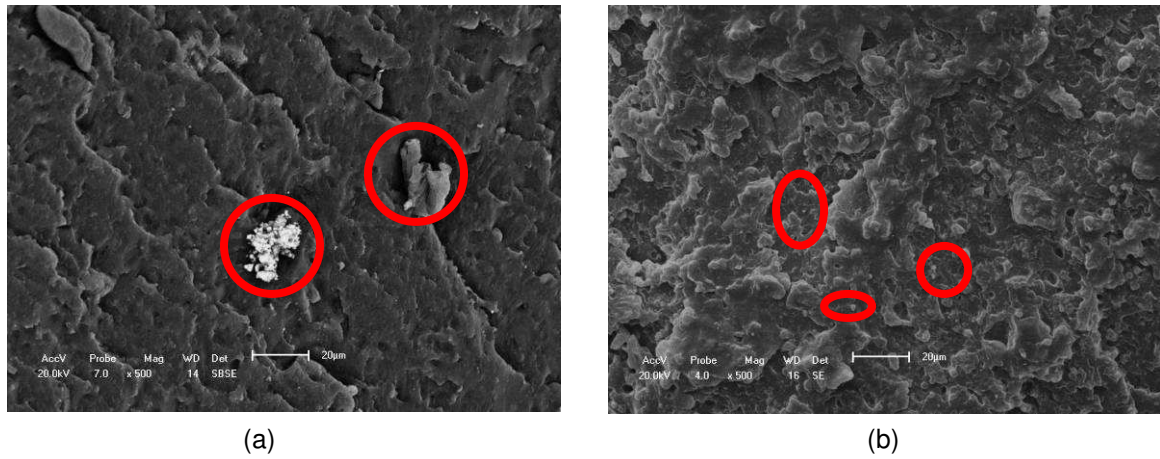


Figura 4.28 – Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 500X (a) PLA + PBAT + 3% (b) PLA + PBAT + 6%.

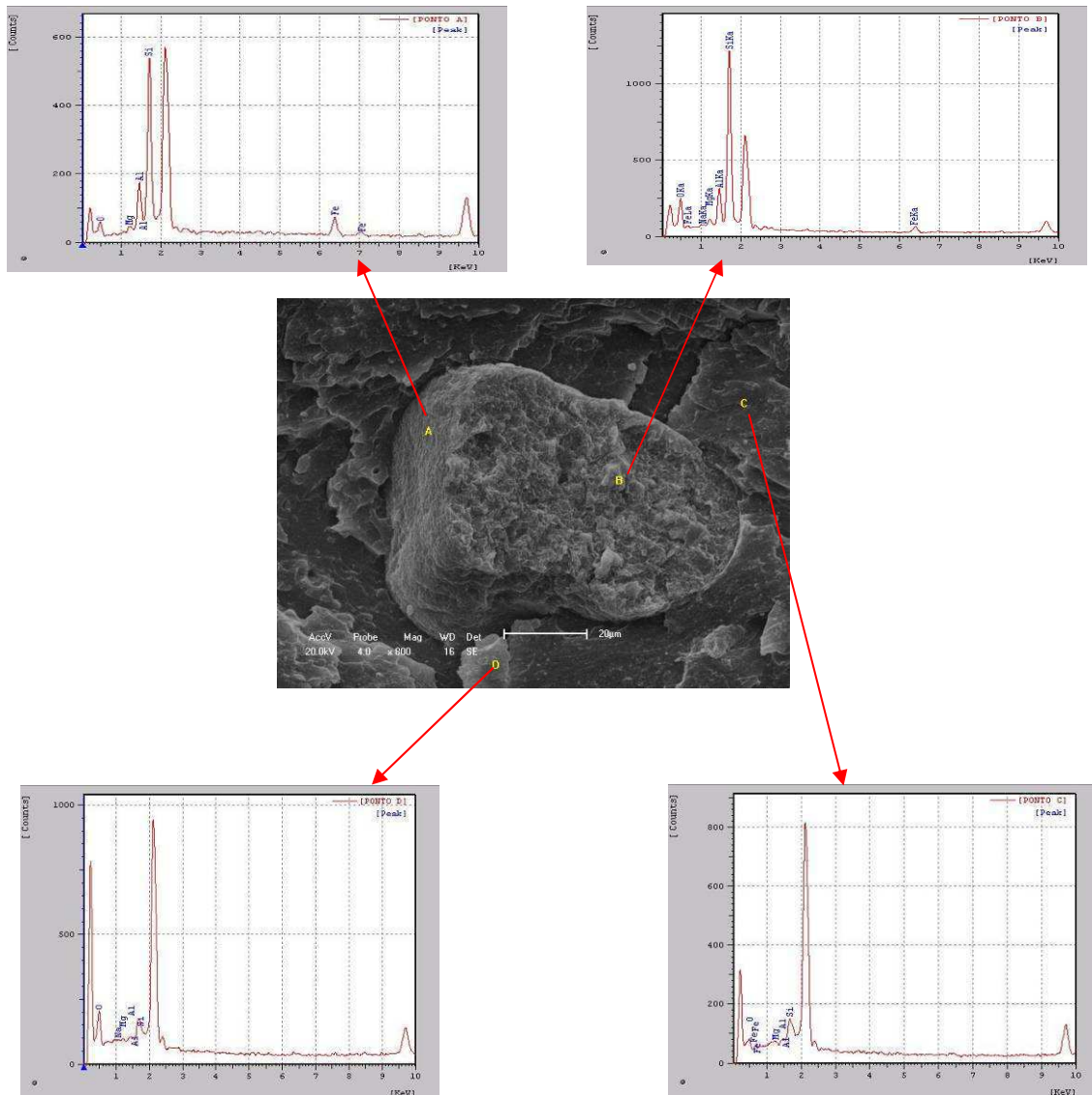


Figura 4.29 – Fotomicrografia do sistema PLA + PBAT + 6% usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.

Analisando as fotomicrografias apresentadas observamos que o seqüenciamento de mistura utilizado provoca diretamente alterações morfológicas nos bionanocopósitos formados. Com base nas morfologias apresentadas, verificou-se que a adição de argila provocou alteração da cristalização do PLA e/ou PBAT. Segundo estudos de Xiao., (2009) sobre cinética de cristalização do PLA, mostram que a cadeia de PLA é sensível a presença de outra fase e também a condições de processamento. Sendo assim, podemos considerar que a adição de argila perturbou o sistema PLA/PBAT/Argila modificando o crescimento dos cristais esferulíticos dificultando a organização das cadeias do PLA.

Fazendo uma correlação dos resultados obtidos para as propriedades mecânicas e a morfologia apresentada pelos sistemas PLA/PBAT/Argila verifica-se que os maiores valores de propriedades foram atingidos para as composições que apresentaram uma melhor compatibilidade PLA/PBAT/Argila. Por exemplo, ao analisarmos a morfologia obtida para a composição 7 (Concentrado de PLA 6% de argila + PBAT) ver Figura 4.26b, observamos a formação de uma fase de PBAT bem dispersa e pequenos aglomerados de argila impregnados na matriz de PBAT/PLA o que favoreceu ao seu elevado desempenho mecânico.

4.2.6 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Como citado anteriormente, a microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta bastante importante no estudo de nanocompósitos. Logo, as imagens obtidas por MET têm o objetivo de mostrar as diferentes morfologias existentes nos nanocompósitos. Esta técnica permite correlacionar a morfologia dos nanocompósitos com as propriedades dos mesmos. Neste item serão apresentadas fotomicrografias selecionadas para algumas composições estudadas por meio do aspecto geral encontrado para cada uma das amostras. Nas Figuras (4.30a e 4.30b), (4.31a e 4.31b), (4.32a, 4.32b e 4.32c), estão apresentadas as fotomicrografias obtidas para diferentes condições de mistura.

Com base nas fotomicrografias pode-se verificar que para algumas condições de mistura, foi possível observar intercalação das argilas na matriz

PBAT (Figuras 4.30, 4.31, 4.32) e posteriormente no PLA. Também foi possível observar a presença de aglomerados.

Com base nos resultados de propriedades mecânicas, DRX, MEV apresentados pela composição 7 (concentrado de PLA 6% de argila + PBAT) e ao mesmo tempo, correlacionando com os dados de MET apresentados na – Figura 4.32a, 4.32b e 4.32c observou-se a boa dispersão da fase PBAT e da argila na matriz de PLA com regiões parcialmente intercaladas. Este fato possivelmente contribui para o bom desempenho destas propriedades.

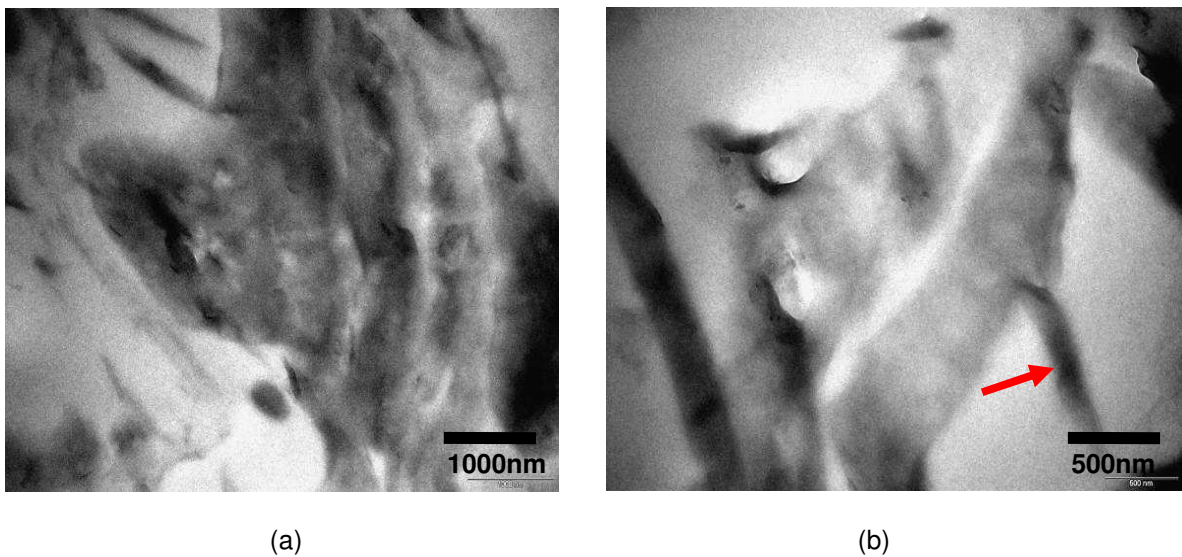


Figura 4.30 – Fotomicrografias obtidas por MET para a composição – PLA + PBAT (Blenda) + 3% de argila.

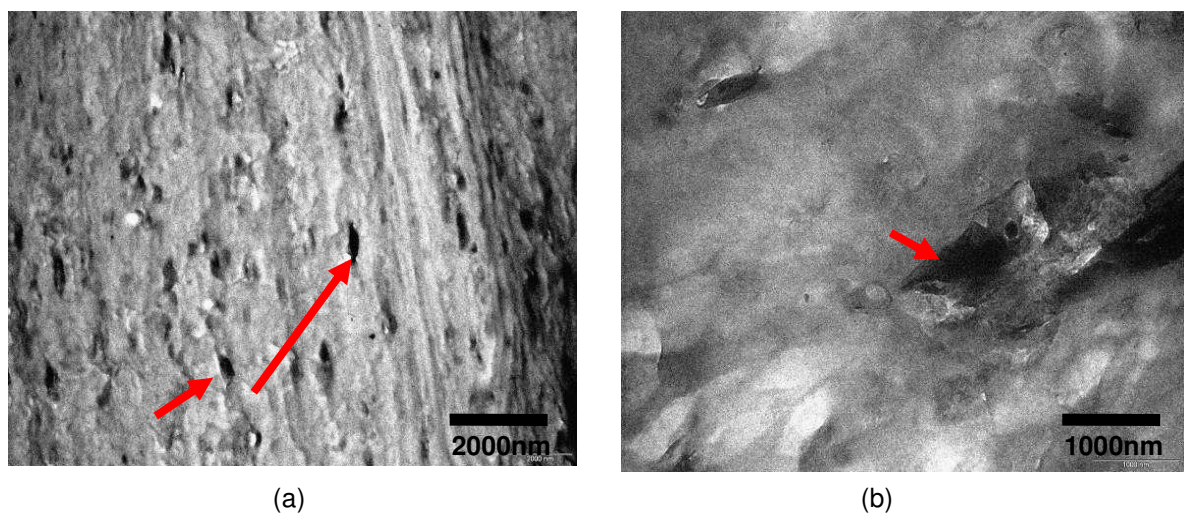


Figura 4.31 – Fotomicrografias obtidas por MET para a composição – Concentrado PBAT 6% argila + PLA.

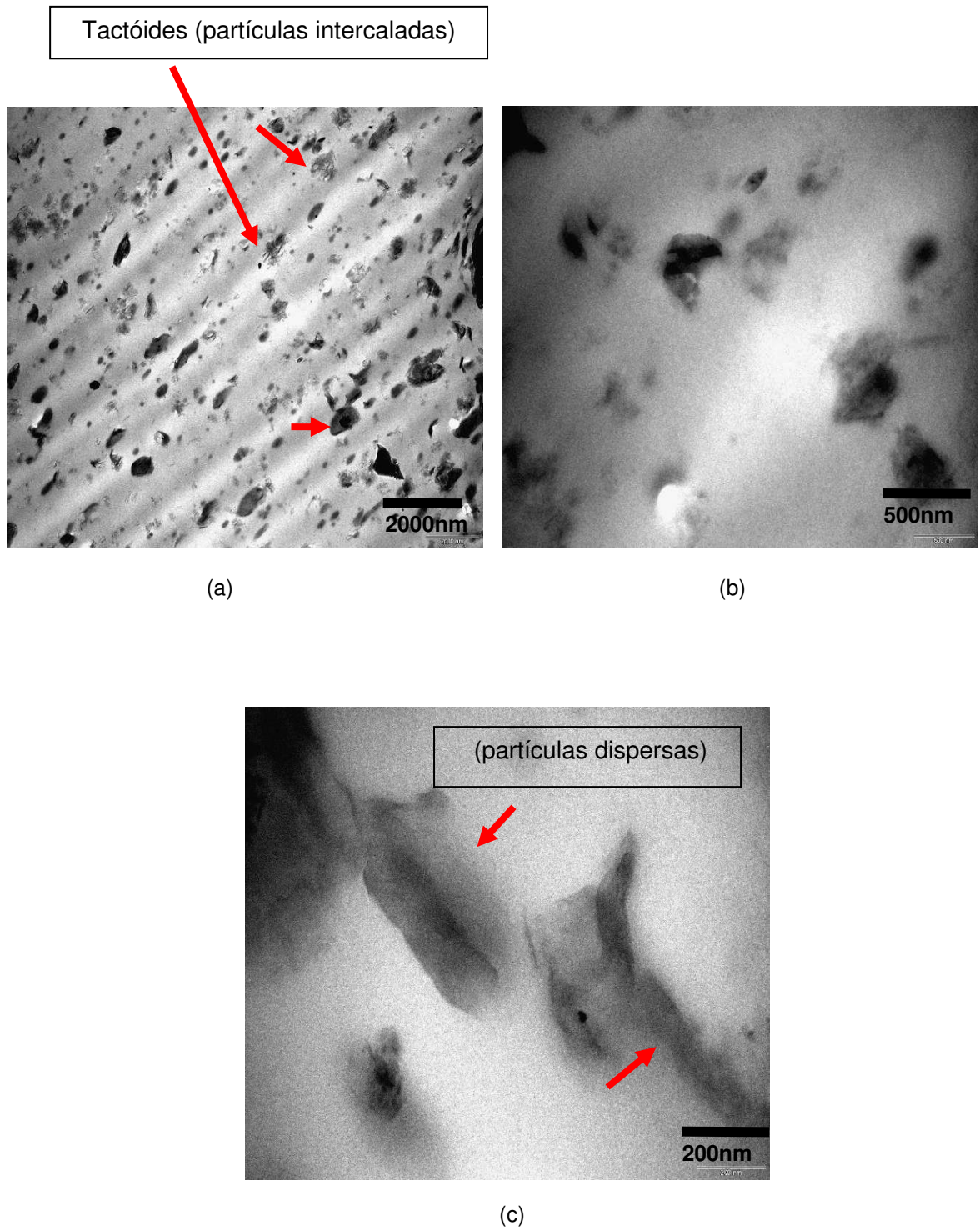


Figura 4.32 – Fotomicrografias obtidas por MET para a composição - Concentrado PLA 6% argila + PBAT.

4.2.7 – Ensaios de Biodegradação

Conforme mencionado no Capítulo 2, por meio de ensaios de biodegradação é possível avaliar o nível de degradação dos polímeros quando estes são colocados em contato com um composto (material orgânico). Para avaliar a biodegradação superficial das amostras, inicialmente foram capturadas algumas imagens destas amostras após algumas semanas em contato com o material orgânico. Nas Figuras 4.33, 4.36 e 4.39, estão apresentadas as imagens obtidas para as diferentes condições de mistura ao longo de tempos de exposição pré-estabelecidos. As numerações existentes nas Figuras obedecem à seguinte sequência: 1- PLA/PBAT (Blenda) + 3% argila; 2 – PLA/PBAT (Blenda) + 6% de argila; 3 – concentrado PBAT 3% argila + PLA; 4 - concentrado PBAT 6% argila + PLA; 5 – concentrado PLA 3% argila + PBAT; 6 – concentrado PLA 6% argila + PBAT; 7 – PLA + PBAT + 3% argila e 8 – PLA + PBAT + 6% argila.

Analisando as imagens capturadas para as amostras estudadas (ver Figuras 4.34, 4.35, 4.37, 4.38, 4.40, 4.41 e 4.42), é possível verificar a deterioração das amostras por meio das irregularidades superficiais nas mesmas, com o aumento do tempo de exposição ao composto orgânico. Possivelmente, as diferentes condições de mistura estudadas influenciaram diretamente na estabilidade do sistema quando este foi submetido a condições ambientais de exposição.

Fukushima et al., (2010), em estudo sobre biodegradação de nanocompósitos poliméricos com matriz de PLA, evidenciaram que em todas as amostras estudadas que continham argilas apresentaram deformação na superfície, confirmando o início da degradação. Estudos de Lim et al., (2001) com PLA mostraram que o embranquecimento da superfície é sinal do início da degradação hidrolítica da matriz polimérica. Este tipo de degradação induz à alterações no índice de refração das amostras.

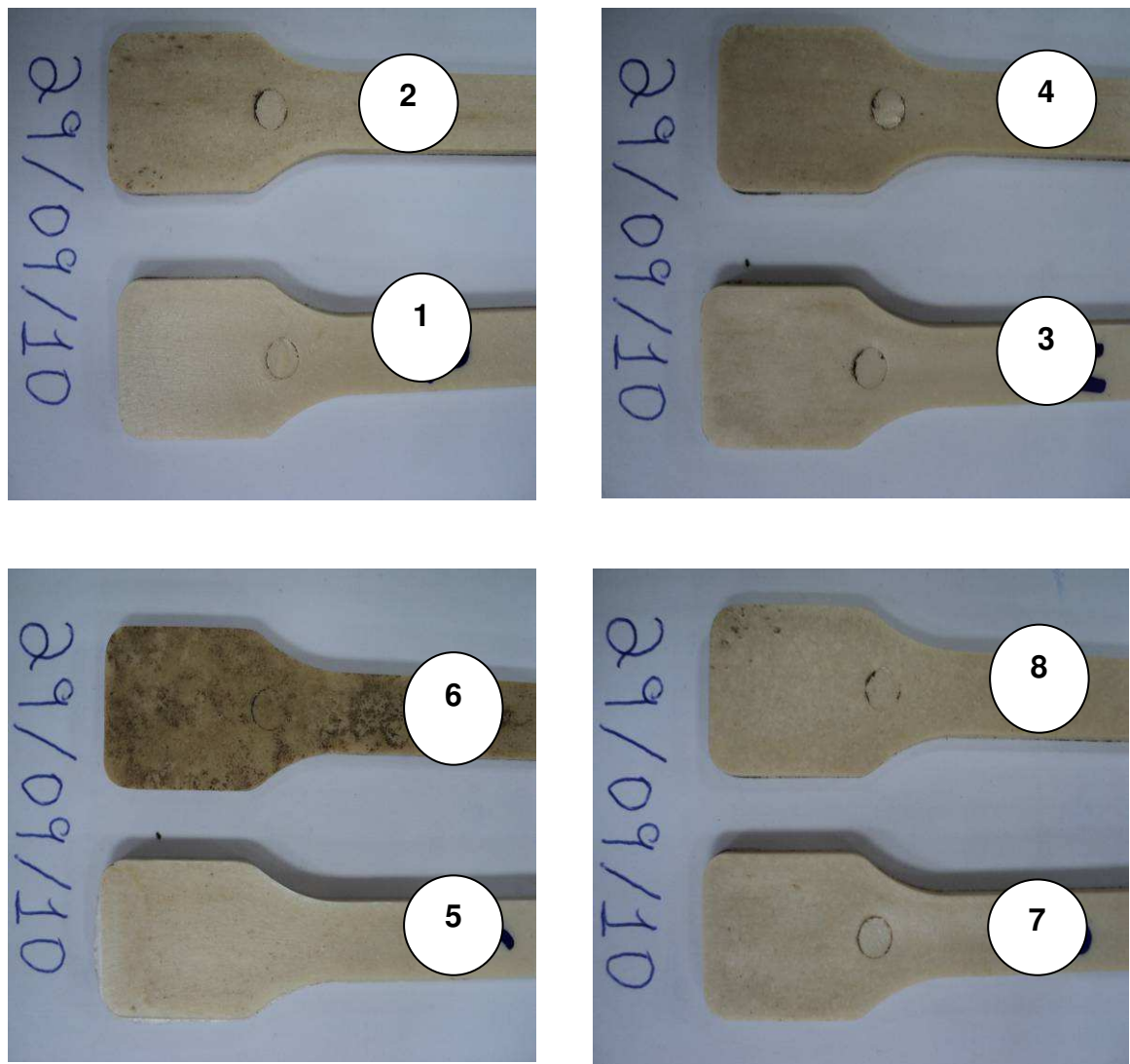


Figura 4.33 – Imagens obtidas da superfície dos sistemas PLA/PBAT/Argila para as oito composições estudadas após 20 semanas.

Para uma melhor visualização da biodegradação das amostras foram obtidas fotomicrografias utilizando microscopia ótica (MO) de algumas composições com diferentes ampliações. A Figura 4.34 e 4.35 apresentam as fotomicrografias superficiais das composições 6 (Concentrado PLA 6% argila + PBAT) e composição 8 (PLA + PBAT + argila 6%).

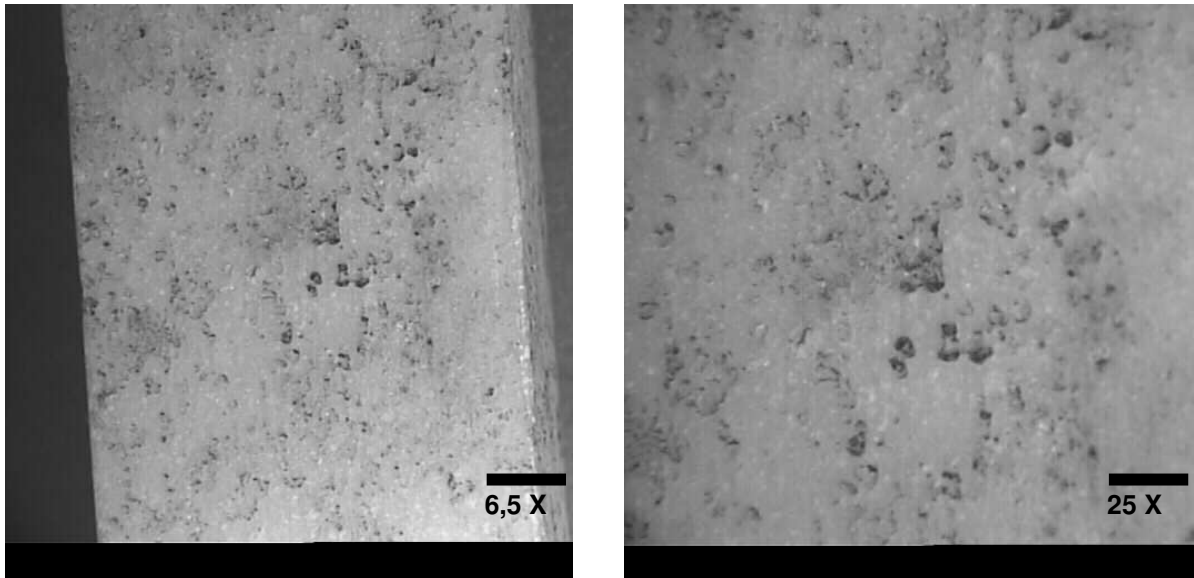


Figura 4.34 – Fotomicrografias obtidas por MO para a composição concentrado PLA 6% argila + PBAT após 20 semanas.

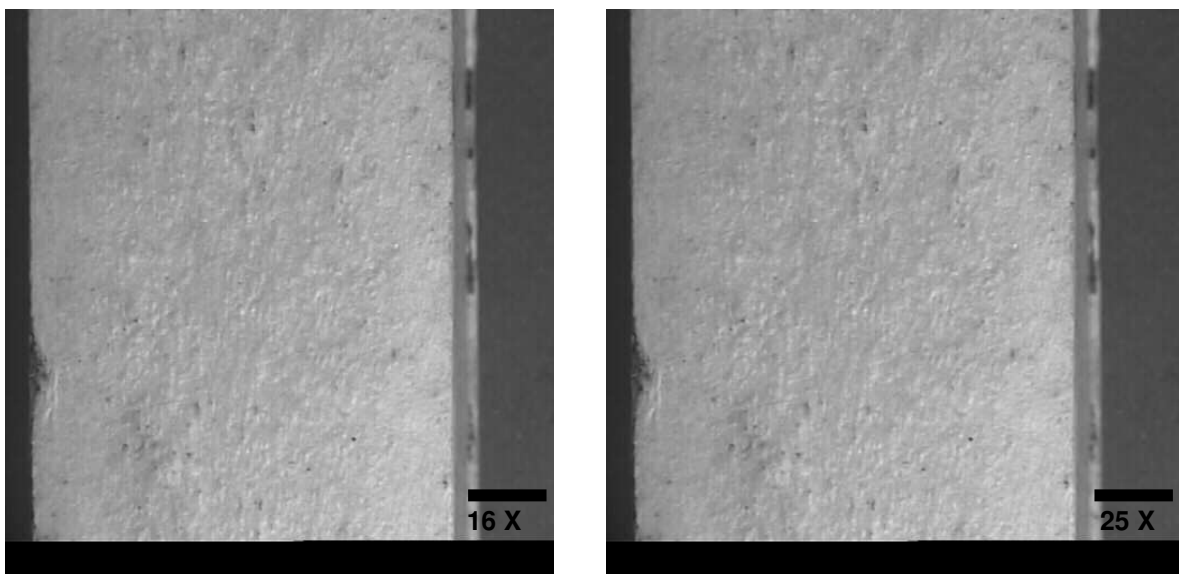


Figura 4.35 – Fotomicrografias obtidas por MO para a composição PLA + PBAT + argila 6% após 20 semanas.

Analisando as fotomicrografias apresentadas verifica-se a formação de diferentes deformações superficiais. A composição 6 (concentrado PLA 6% argila + PBAT) - Figura 4.33 apresentou uma maior sensibilidade a biodegradação.

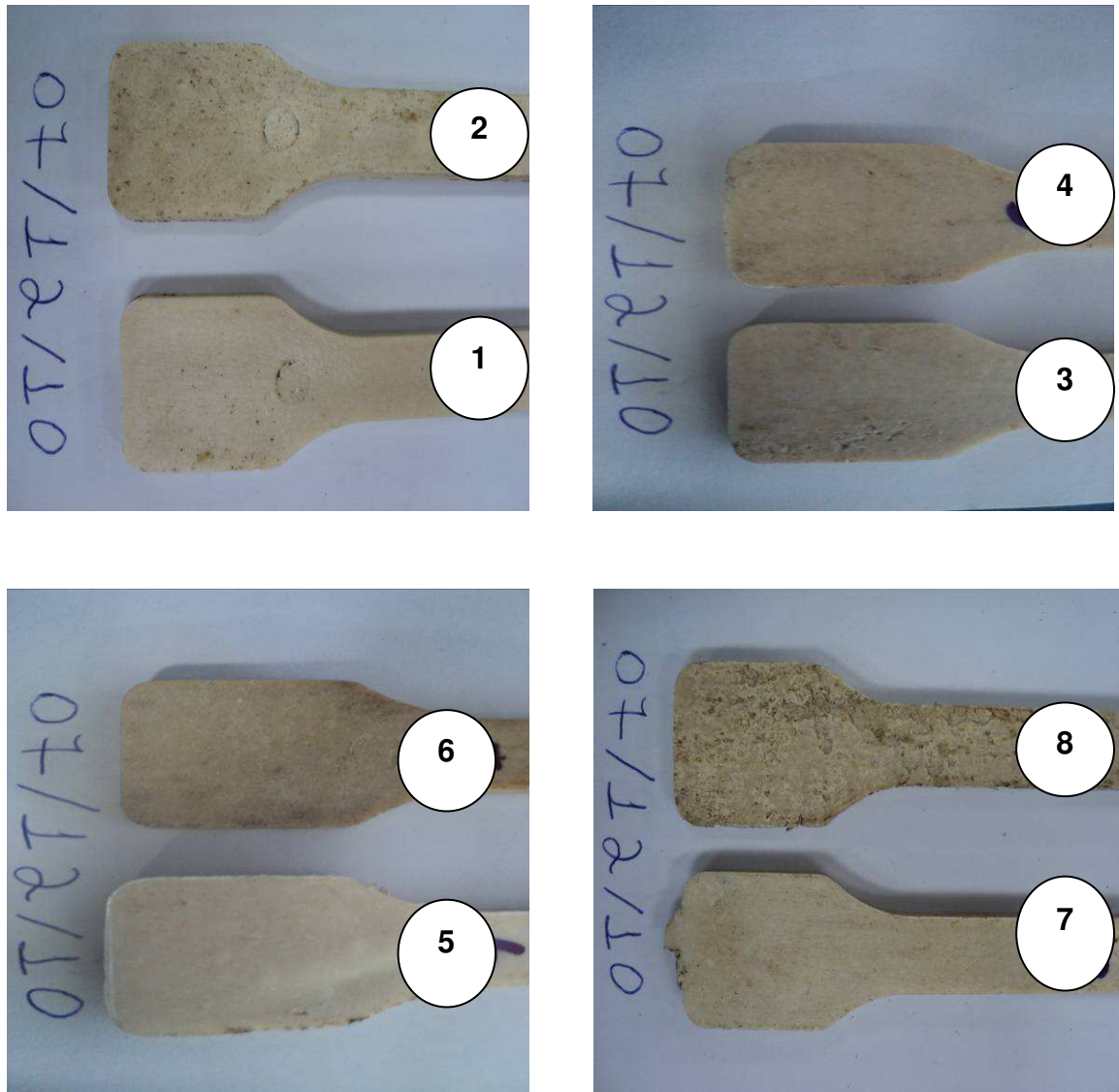


Figura 4.36 – Imagens obtidas da superfície dos sistemas PLA/PBAT/Argila para as oito composições estudadas após 30 semanas.

Conforme apresentado na Figura 4.36 é possível observar que o mecanismo de biodegradação da composição 8 (PLA + PBAT + argila 6%) foi bastante efetivo, ficando evidente a perda de massa por meio das irregularidades superficiais e deterioração da amostra. Este fato encontra-se mais bem apresentado nas fotomicrografias (ver Figura 4.37 e 4.38).

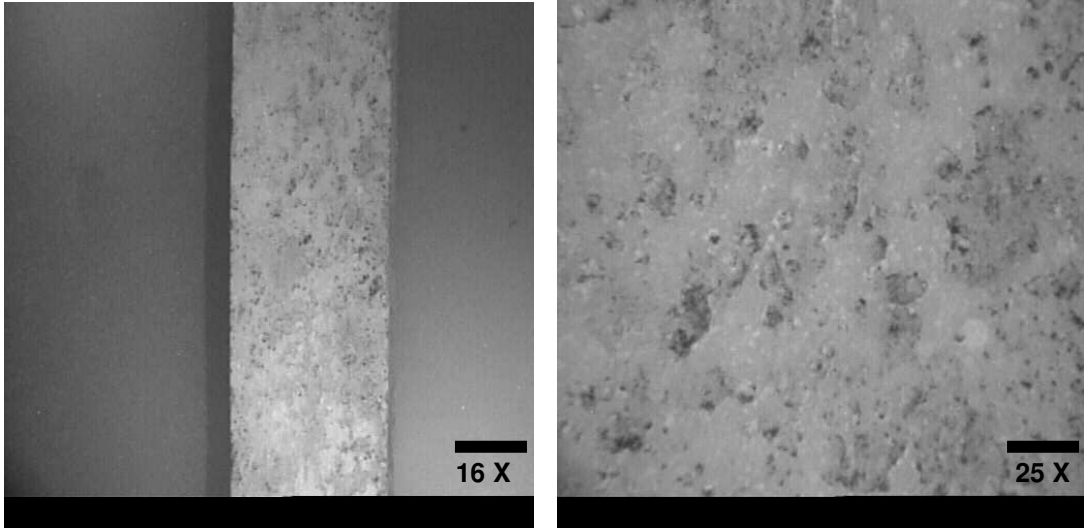


Figura 4.37 – Fotomicrografias obtidas por MO para a composição concentrado PLA 6% argila + PBAT após 30 semanas.

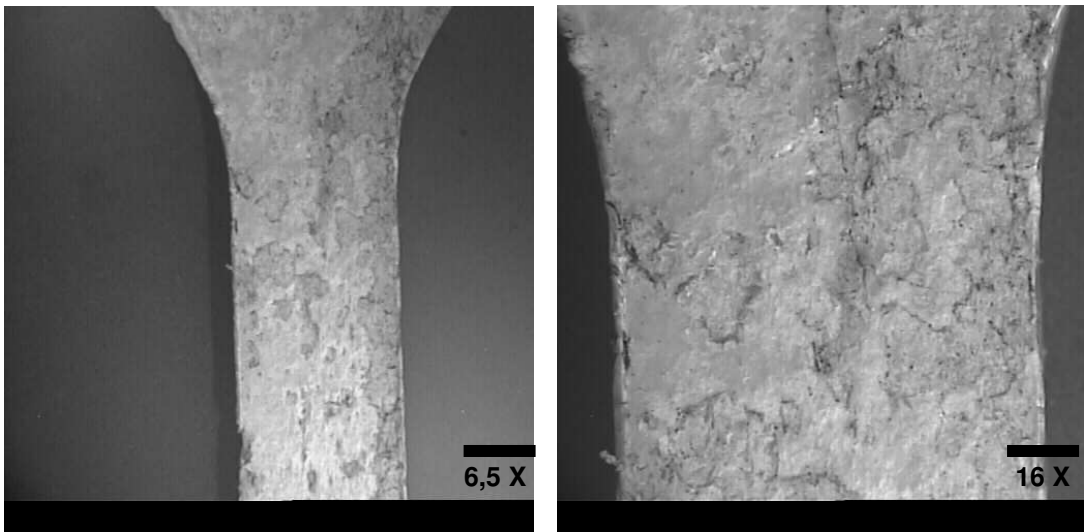


Figura 4.38 – Fotomicrografias obtidas por MO para a composição concentrado PLA 6% argila + PBAT após 30 semanas.

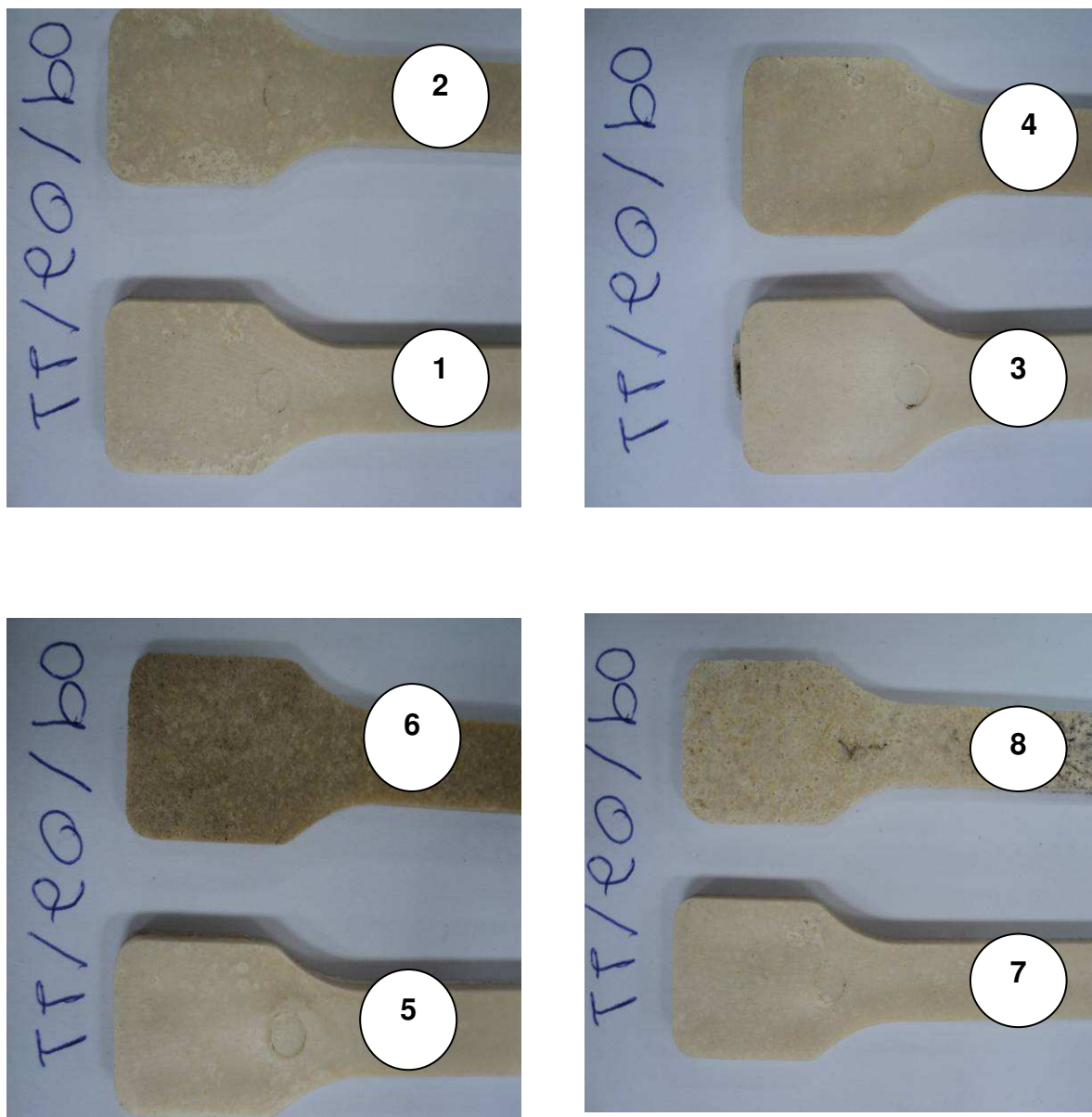


Figura 4.39 – Imagens obtidas da superfície dos sistemas PLA/PBAT/Argila para as oito composições estudadas após 36 semanas.

Observando a Figura 4.39, verifica-se que após 36 semanas de exposição das amostras ao composto orgânico, a camada superficial das amostras para cada composição estudada é bastante distinta. Desta forma, pode-se considerar que dependendo da sequência de mistura que seja utilizada para a preparação da bionanocompósitos possivelmente altera-se a estabilidade do sistema PLA/PBAT/Argila ao mecanismo de biodegradação. Este fato encontra-se mais bem apresentado nas fotomicrografias (ver Figura 4.40, 4.41 e 4.42).

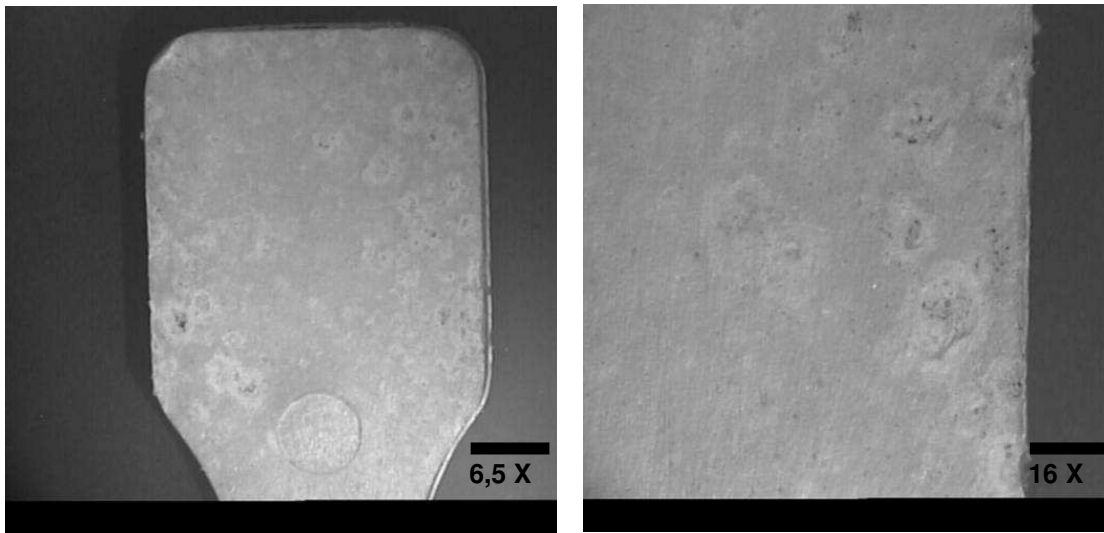


Figura 4.40 – Fotomicrografias obtidas por MO para a composição PLA /PBAT (Blenda) + % argila após 36 semanas.

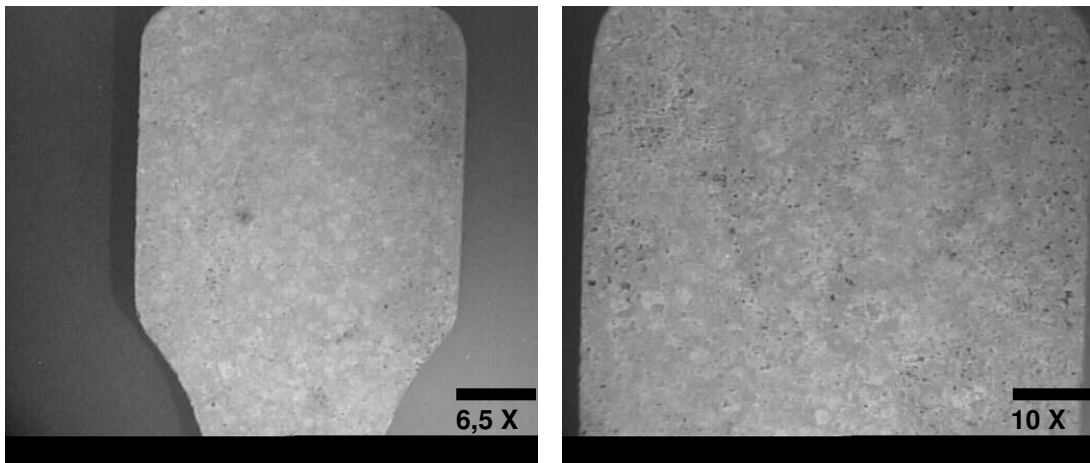


Figura 4.41 – Fotomicrografias obtidas por MO para a composição Concentrado PLA 6% argila + PBAT após 36 semanas.

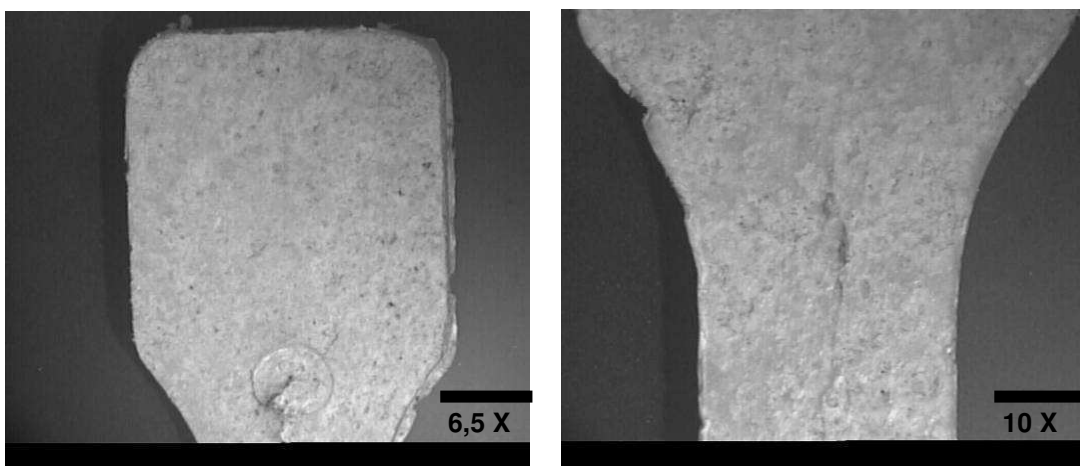


Figura 4.42 – Fotomicrografias obtidas por MO para a composição PLA + PBAT + 6% argila após 36 semanas.

Como já citado, a matriz de PLA é bastante sensível, e a adição de argila altera a Tcc, uma vez que a presença de uma segunda fase pode influenciar a no crescimento dos cristais. Conseqüentemente ocorre alteração no arranjo das cadeias do polímero o que altera sua cristalinidade. Em se tratando do sistema PLA/PBAT/Argila sabe-se que é um sistema com uma leve diferença de polaridade, e que a adição do sal na argila pode ser uma primeira etapa para reação com uma das matrizes quando submetidas à diferentes condições ambientais.

A influência da biodegradação, a possível diminuição do peso molecular e uma conseqüente perda das propriedades físicas e/ou mecânicas foram evidenciadas neste estudo, conforme descrito nas Figuras 4.43 .e 4.44.

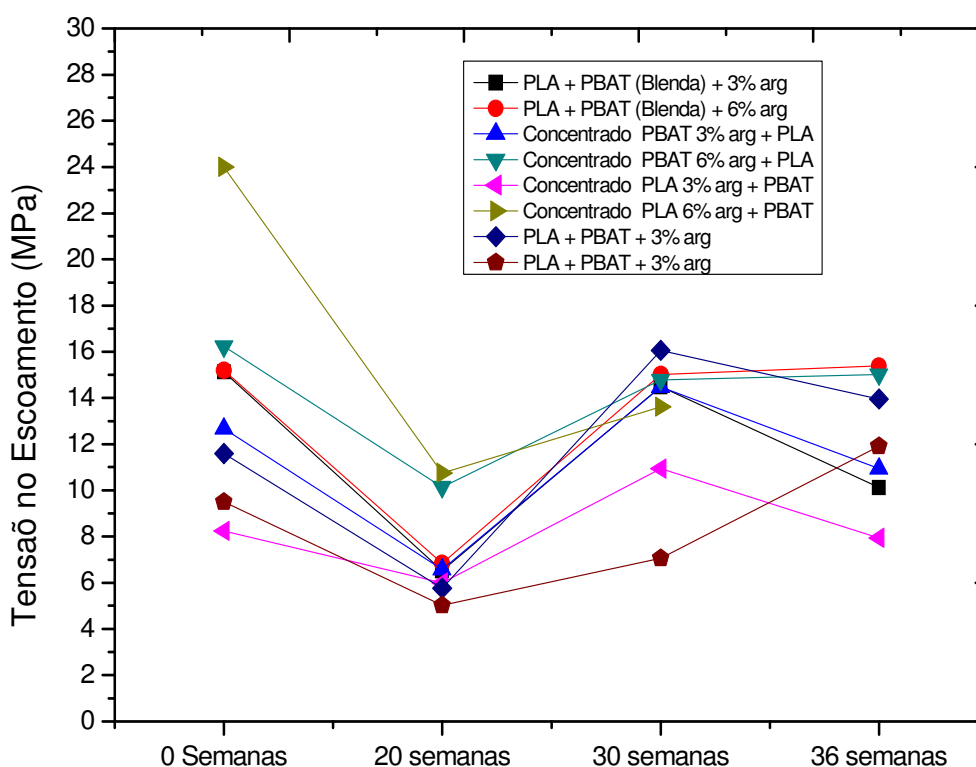


Figura 4.43 – Tensão no escoamento para a Blenda (PLA/ PBAT) e para os sistemas PLA/PBAT/Argila após teste de biodegradação.

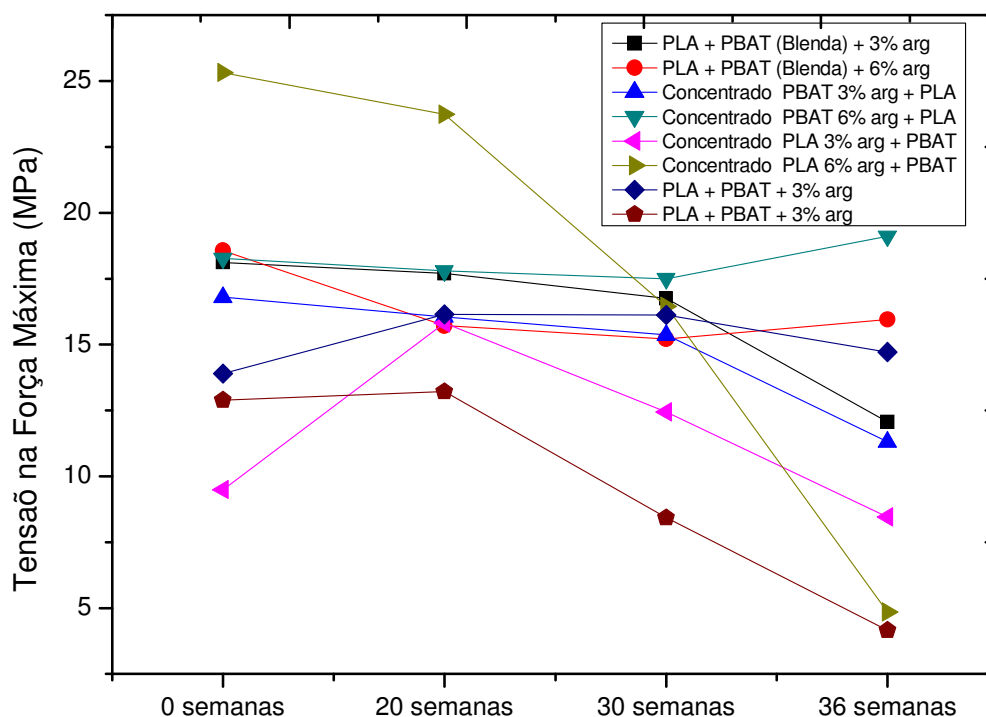


Figura 4.44 – Tensão na força máxima para os sistemas PLA/PBAT/Argila após teste de biodegradação.

Após a coleta das amostras foi possível observar a fragilidade dos corpos de prova o que dificultou o estudo de outras propriedades. Vale ressaltar que este é apenas um estudo preliminar sobre a biodegradação de nanocompósitos, estes ensaios foram realizados apenas para o conhecimento prévio e para a avaliação da sensibilidade do sistema PLA/PBAT/Argila frente ao material orgânico. Neste estudo de biodegradação foram utilizados corpos de prova injetados onde a espessura é elevada 4mm não podendo sofrer deterioração total num período de 36 semanas.

Em resumo, mesmo utilizando um sistema simples para os ensaios de biodegradação sem muitas variáveis de controle como: umidade e pH, foi possível observar perda das propriedades dos sistemas com o aumento do tempo de exposição, e para algumas amostras dos bionanocompósitos a argila presente possivelmente acelerou o processo de biodegradação.

Em relação ao estudo das argilas bentoníticas:

- Os resultados de difração de raios-X indicaram a intercalação dos íons de amônio do sal Preapagen WB dentro das camadas de silicato com a expansão do espaçamento basal d_{001} .

Em relação ao estudo dos sistemas PLA/PBAT/Argila (OMMT):

- Os ensaios de DSC para o PLA, PBAT, para a blenda pura PLA/PBAT e para as oito composições estudadas nos teores de 3 e 6 % de argila, possibilitaram um conhecimento prévio das temperaturas de transições térmicas características.
- Para as propriedades de HDT foi observada que as diferentes condições de mistura estudadas não provocaram perda significativa desta propriedade.
- Os valores das propriedades mecânicas dos sistemas PLA/PBAT/Argila aumentaram com a adição de argila nos teores de 3 e 6%. Já os valores de resistência ao impacto não apresentaram perda significativa desta propriedade.
- Para os resultados de difração de raios-X foi observado aumento dos espaçamentos d_{001} interlamelar para todos os bionanocompósitos, indicando a formação de estruturas intercaladas, garantindo a intercalação das moléculas do polímero.
- Para os resultados de MEV foi observado a influência das diferentes condições de mistura, com a formação de morfologias distintas interferindo diretamente no desempenho das propriedades mecânicas.
- Para os resultados de MET foi observado a presença de aglomerados, bem como, a formação de nanocompósitos parcialmente intercalados para algumas composições.

- Para os ensaios de biodegradação foi verificado que a adição de argila e a sequência de mistura utilizada têm influência no processo de biodegradação.

Em resumo, os resultados obtidos mostram a importância do estudo de blendas utilizando polímeros biodegradáveis. Nesse trabalho, foram obtidos bionanocompósitos de PLA/PBAT/Argila(OMMT) por meio da técnica de intercalação por fusão. Foi observado que a sequência de mistura utilizada na preparação dos bionanocompósitos influenciou diretamente na morfologia e nas propriedades dos sistemas. Embora o sistema composto de 50%PLA/50%PBAT/Argila seja bastante complexo, este estudo confirma que é possível a otimização de suas propriedades com a adição de nanopartículas argilosas, bem como, auxílio no processo de biodegradação.

Capítulo 6

Sugestões de Trabalhos Futuros

Abaixo estão descritos alguns pontos de partida para outras pesquisas:

1. Estudar outras composições da blenda 10, 20 e 30% de PBAT na matriz de PLA;
2. Utilizar outras concentrações de argila organofílica e comparar os resultados dos bionanocompósitos obtidos neste trabalho;
3. Comparar as propriedades de nanocompósitos obtidos a partir de argilas organofílicas comerciais com as de bionanocompósitos desenvolvidos neste trabalho;
4. Realizar o estudo reológico dos sistemas PLA/PBAT/Argila;
5. Avaliar a influência da adição de compatibilizantes no sistema PLA/PBAT/Argila;
6. Realizar o estudo de biodegradação com parâmetros controlados dos bionanocompósitos de PLA/PBAT/Argila e avaliar a influência da concentração de argila na perda de massa, peso molecular e outras propriedades.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

AMORIM, L.V., Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia e da Durabilidade de Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo, **Tese de Doutorado** em Engenharia de Processos CCT/UFPB, Dezembro de 2003.

ANNUAL BOOOK of **ASTM STANDARDS**, Terminology relating to plastics, D 883, V 08.01.

ARAÚJO, E. M; BARBOSA, R ; OLIVEIRA, A. D; MORAIS, C. R. S; SOUZA, A. G.and MELO, T. J. A. de. Thermal and mechanical properties of PE/organoclay nanocomposites . **J. Therm. Anal Cal**, vol 87, 811, 2007.

BALTIERI, R.C; Blendas ambientalmente degradáveis de poli(acido 3-hidroxi-butirico) (PHB) e amido modificado. **Anais** do 5º Congresso Brasileiro de Polimeros, Águas de Lindóia, p.1255-1257, 1999.

BARBOSA, R. Estudo da Modificação de Argilas Bentoníticas para Aplicação em Nanocompósitos de Polietileno, **Tese de Doutorado** do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos CCT/UFCG 181p, 2009.

BRINDLEY, G.W., Structural Mineralogy of Clays, Clays and Clays Technology **Bulletin** 169, 53 (1955).

BOESEL, L. F., **Nanocompósitos de Poli(teraftalato de etileno) e Argila**, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - CCET/PPCEMa/UFSC, 2001.

BODY, S. A., MORTLAND, M. M., CHIOU, C. T., Sorption Characteristics of Organic ompounds on Hexadecyltrimethylammonium-smectite, **Soil Science Society**. American urnal, 54, 652-657, 1988.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVEROUS. L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems: **Progress in Polymer Science** 34, 125–155 , 2009.

BOTELHO, K. T. **Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização *in situ* para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno**, Dissertação de mestrado, Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

BROW, G., The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clays Minerals, **Mineralogy Society**, Londres, 1961.

CASARIM, S.A; BELEM, L.P; MALMONGE, S; Blendas de Poliuretano/Polialconatos: **Anais** do 6º Congresso Brasileiro de Polimeros (CBPol), Gramado – RS, 2001.

CASARIM, S.A. **Desenvolvimento e Caracterização de Blendas e Compostos Empregando Polímeros Biodegradáveis**, Dissertação de mestrado em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

CICERO, J.A.;DORGAN, J.R., Physical properties and fiber morphology of poly (lactic acid) obtained from continuous two-step melt spinning. **Journal Polymer Environment**, 9,p.1-10, 2002.

CHANDRA,R.;RUGSTGI, R Biodegradable Polymers – **Polymer Science.**, London, 23, p.1273-1335, 1998.

CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nylon 6 Nanocomposites by Melt Compound. Elsevier, **Polymer** 42, p. 1083-1094, 2000.

CLARIVAL E HALLEUX, **Classification of biodegradable polymers - Biodegradable polymers for industrial applications**, Boca Raton, USA p 3-31, 2005.

COLTELLI, M.B; MAGGIORE, I.D; SIGNORI, S.B; CIARDELLI, F. Poly(lactic acid) Properties as a Consequence of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blending and Acetyl Tributyl Citrate Plasticization, **Journal Applied Polymer Science**, 1250-1262, 2008.

CUI, L.; KHRAMOV. D. M.; BIELAWSKI, C. W.; HUNTER, D. L .; YOON, P. J.; PAUL, D. R. Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation. **Polymer**, 49 3751–3761, 2008.

DARTÉE, M., Quality Achievements in PLA based Plastics – **International Congress & Trade Show the Industrial Applications of Bioplastics**, 3rd, 4 and 5 the February, 2002.

DÍAZ, V. F. R. Obtenção de Argilas Organofílicas Partindo-se de Argilas Esmectita e do al Quaternário de Amônio ARQUAD 2HT-75, **Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Florianópolis-SC, 43201-43213, 1999.

DORGAN, J. R.; WILLIANS,;J.S;LEWIS,. D.N **Melt Rheology of Poly(acid latic) – Entanglement and Chain Architecture Effects**, 1999.

FEIJOO J. L.; CABEDO, L.; GIMENEZ,E; LAGARON, J.M; SAURA,J.J; Development of amorphous PLA-montmorillonite nanocomposites, **Journal of Materials Science**, 40, p. 1785 – 1788, 2005.

FUKUSHIMA, K.; ABBATE , C; TABUANI, D.; GENNARI, M.; CAMINO, G; Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites, **Polymer Degradation and Stabilization**, 1-10, 2010.

GARLOTA, D., A Literatura review of poly(acid latic), **Polymer Environment**, 9 (2) p. 61-84, April, 2001.

GILMAN, J.W., Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. **Applied. Clay Science**.15, 31–49, 1999.

GRIM, R.E. & NÜVEM, N., **Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses**, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.

GROSS, R. A.; BHANU, K., Biodegradable polymer for environment, **Science**, 297, 803 -807, 2002.

GUPTA, B.; REVAGADE, N., HILBORN, J; Poly(lactic acid) Fiber: An Overview, **Polymer Science**, 32, 455 - 482, 2007.

HAGE, JR.; PESSAN, L. A. **Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos**. Módulo 7: Blendas poliméricas, p. 142. São Carlos, 2001.

HARTMANN, M.H in KAPLAN, D.L (Ed.), **Biopolymers from Renewable Resources**, Springer-Verlag, Berlin, pp. 367–411, 1998.

JAMSHIDI, K; HYON, S.H; IKADA, Y Thermal Characterization of Polylactides, **Polymer**, 29, 2229-2234, 1988.

JIANG, L; WOLCOTT, M.P and ZHANG, J. Study of Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends, **Biomacromolecules**, 199-207, 2006.

JOSÉ, C. L. V., C.A., DÍAZ., BUCHLER, P.M., Sinterização de Argilas Organofílicas visando seu Uso no Controle Ambiental de Resíduos de Fenol, **Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Paulo, maio, 2002.

JUNQUEIRA, L. C.; CARNEIRO, J. **Biologia Celular e Molecular**. 5. Ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A., 1991. 220p.

KIM, Y.F; CHOI, C. N; KIM, D. Y; LEE, K; LEE, M. S., Compatibilization of Immiscible Poly(l-lactide) and Low Density Polyethylene Blends, **Fibers and Polymers**, 5, 270-274 (2004).

KORNMAN, X. **Synthesis and Characterization of Thermoset – clay Nanocomposites.**, Introduction, Publicação Interna, Lulea Tekniska Universite,1999.

KULKARNI, R.K; MOORE,R.G; HEGYELI,A.F; LEONARD, F., Biodegradable Poly(acid latic) polymers, **Materials Biomedics Research**, 5, p. 169-181, 1971.

KUMAR, M;MOHANTY, S; NAYAK , S.K, RAHAIL PARVAIZ, R. Effect of glycidyl Methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocompósitos, **Bioresource Technology** 101 (2010) 8406–8415.

IWATA, T.; DOI, Y.; Morphology and Enzymatic Degradation of Poly(L-Lactic acid) Single Cristals, *Macromolecules*, 31, 2461 – 67, 1998.

JORDAN, J. W. Organophilic bentonites I: swelling in organic liquids. **Jornal of Physical Chemistry**, v.53, p,294-306, 1949.

LAGALY, G. Layer charge heterogeneity in vermiculites. **Clays and Clay Minerals**, 30, 215, 1982.

LEITE, S. Q. M.; COLODETE, C. H. A.; DIEGUEZ, L. C.; SAN GIL R. A. S. Extração de Ferro de Esmeclita Brasileira com Emprego do Método Ditionito-Citrato- Bicarbonato. **Química Nova**, 23, 3, 297, 2000.

LICCIULLI, A. & PALANO. F., **Nanocompositi Polimero/silicato laellare**, Apostila, Università Degli Studi di Lecce, 2003.

LUMMUS, J.L & AZAR, J.J., **Drillings Fluids Optimization A Pratical Field Approach**, PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1986.

LUNT J. Large scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. **Polymer Degradation Stabilization**, 59:145–52, 1998.

MARTIN O. & AVEROUS, L. Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, **Polymer** 42 (14) (2001), pp. 6209–6219.

MATSUMURA, S. Mechanism of Biodegradation, - **Biodegradable polymers for industrial applications**, Boca Raton, USA p 3-31, 2005.

MESSERSMITH, P.B. GIANNELIS, E.P., Synthesis and Barrier Properties of Poly (ϵ -caprolactone) - Layered Silicate Nanocomposites, **Journal Applied of Polymer Science** Part A, 33, 1047-1057, 1995.

MOONEY, R.W., KEENAN, A.G & WOOD, L.A., **Journal American Chemical Society** 74, 1371 (1952).

MOORE, G.F.;SAUNDERS, S. M., **Advanced in Biodegradable Polymers**,V.9 (2), 17-31, 2001.

NAIWEN, Z.;QINFENG, W.; REN, J.;WANG, L. Preparation and Properties of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blend With Glycidyl Methacrylate as Reactive Processing Agent, **Journal Material Science**, 44, p. 250-256, 2009.

NIJENHUIS, E. COLSTEE, D.W. GRIJPMA AND A.J. PENNING, High molecular weight poly(L -lactide) and poly(ethylene oxide) blends: thermal characterization and physical properties, **Polymer** 37 (1996), p. 5849.

OLIVEIRA, A.D, Dispersão Seletiva De Argila Montmorilonita em Blendas Poliméricas De PA6/ABS, **Dissertação de Mestrado** em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos p.178 – 2009

PALADE, L.I; LEHERMELER, H.J;DORGAN, J.R Melt rheology of high L - content poly(acid latic), **Macromolecules**, 34, p.1384-1390, 2001.

PACHEKOSKI, W. M. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas biodegradável poli(hidroxi-butilato) – PHB com polipropileno (PP), **Dissertação de Mestrado** em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

PACHEKOSKI, W. M. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas Biodegradáveis Constituídas de Poli(hidroxi-butilato) – PHB e Poli(acido láctico) – PLA para a fabricação de filmes, **Tese de Doutorado** em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

PAPAGEORGIU, G.Z; ACHILIAS, D.S; BESLIKAS, T; BIKIARIS, D; - PLA Nanocomposites: Effect of filler Type on Non-isothermal Crystallization, **Termochimica Acta**, DOI:10.1016/j.tca.2010.08.004.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer Nanotechnology: **Nanocomposites**. **Polymer**, 49, 3187-3204, 2008.

PAUL, D. R.; NEWMAN, S; **Polymer Blends**. New York Academic Press, V. 2, p. 435, 1978.

PELICANO, M. Desenvolvimento de Blendas de PHBV e Ecoflex®, **Dissertação de Mestrado**, Departamento de engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, 2008.

PERRINE, B.; POLLET, E.; AVÉROUS, L.; Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems **Polymer Science** 34 , 125–155, 2009.

QUTUBUDDIN, X. F., Polymer-clay Nanocomposites: Exfoliation of Organophilic Montmorillonite Nanolayers in Polystyrene, **Polymer**, 42, 807-813, 2001.

RAGHAVAN, D. - **Polymer. Plastics. Technology**. Eng., 42 (1), p. 41-63, 1995.

RAMOS FILHO, F.G. Preparação de Nanocompósitos Polipropileno/Bentonita: avaliação das Propriedades Mecânicas e Estabilidade Térmica, **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, 2004.

SINHA RAY S, YAMADA K, OKAMOTO M, UEDA K. New polylactide/layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material. **Nano Lett**;2:1093–6, 2002.

RAVEN, P.H.; EVERT, R.F.; CURTIS, H. **Biologia Vegetal**. Tradução Patricia Lydie Voeux et al. 2. Ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S. A., 1978. 724p. Título Original General Zoology.

RAY, S.S. & OKAMOTO, M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing,. **Progress in Polymer Science**, 28, 1539-1641, 2003.

REEVE, M. S; MACARTHY S. P; DOWNEY M.J; GROSS, R. A; Polylactide Stereochemistry: Effect on Enzymic; **Macromolecules**, 27 825 -31.

REVISTA EMBALAGEM MARCA, velho mundo tem boas novas em biopolímeros Disponível em: < <http://www.fao.org> >. Acesso em: 28 de setembro de 2009.

RODRIGUES, A. W. B., Organofilização de Argilas Bentoníticas e Aplicação no Desenvolvimento de Nanocompósitos Com Matriz de Polipropileno – **Tese de Doutorado** do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos CCT/UFCG 167p, 2009.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M. - Análise do Desenvolvimento de Dióxido de Carbono de Polímeros Biodegradáveis quando Submetidos a Lodo Ativado, **Anais** do 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, p. 1241, 1999.

ROSA, D. S.; PANTANO, F. R. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. 1.ed. Itatiba: Moara Editora, 2003.78p

SAUJANYA, C., RADHAKRISHNAN, S. "Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite'. **Polymer**, 42, p. 6723-6731. 2001.

SCHLECHTER, M. **Biodegradable polymers**. Disponível em: <http://www.bccresearch.com>>. Acesso em: 30 jan. 2008.

SIGNORI, F.; COLTELLI, M.B; BRONCO, S. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing, **Polymer Degradation and Stability**, 94, 74–82, 2009.

SILVA, A. A., KOZIEVITCH, V. F. J.; JOSÉ, C. L. V.; TOFFOLI, S. M.; RODRIGUES, M. G. F.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. "Preparação de argilas organofílicas partindo-se de bentonita de Campina Grande, Paraíba". **Anais** do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo-SP, 2002.

SINCLAIR, R.G **Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry**, **A33**(5), 585–597, 1996.

SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, vol.1, Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1989.

SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, vol.2, Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1992.

SOUZA SANTOS, P., Estudo Tecnológico de Argilas Montmoriloníticas do Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, Paraíba, **Tese de Doutorado**, DEQ, EPUSP, São Paulo, 1976.

SPINU, M.; JACKSON, C.; KEATING, M.Y AND GARDNER, K.H **Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry**. **A33**(10), 1497–1530, 1996.

STOREI, T.I. et al. **Zoologia Geral**. Tradução Erika Schlenz; Francisco Azevedo de Arruda Sampaio. 6. Ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1989, 816p. Título original: General Zoology.

SUPRAKAS, S. R., KAZUNOBU Y., OKAMOTO, M. FUJIMOTO, Y. OGAMI, A., KAZUE UEDA - New polylactide/layered silicate nanocomposites. "High-Performance Biodegradable Materials" **Polymer** (2003).

TETTO, J.A; STEEVES, D.M; WELSH, E. A; POWELL, B.E;. **Biodegradable Poly(1-caprolactone)/Clay Nanocomposites**. ANTEC'99. p.1628–32.

TSUJI, H; IKADA, Y; Sterocomplex formation between enantiomeric poly(acid latic), **Macromolecules**, 25, p.5719-5723, 1992.

UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. 1. ed., New York: Hanser Publishers, p. 356, 1989.

URAYAMA, H; KANAMORI, T; KIMURA, Y.; Properties and biodegradability of polymers blends of poly(L-lactic) with different optical purity of the lactate units, **Macromolecules Materials Engineer**, 287, p. 116-121, 2002.

VAIA, R. A., RACHEL, K. T., GIANNELIS, E. P., Interlayer and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates, **Chemistry of Materials**, 6, 1017-1022, 1994.

VALENZUELA DÍAZ, F.R., Zeólitas e Argilas na Indústria do Petróleo, **Curso promovido pela Pós-graduação em Engenharia Química/CCT/UFCG**, Campina Grande, março, 2003.

VALENZUELA DÍAZ, F.R., SOUZA SANTOS, P. & FERREIRA, H.C., **Estudos, em Escala de Laboratório**, Visando Corrigir a Viscosidade Plástica Dilatante

de Esmectita de Cor Verde-Iodo, de Lages, Boa Vista, Campina Grande, Paraíba, Cerâmica 32, 203, 1999.

VIANA, J.D., Estudo de Diferentes Processos de Troca de Cátions em Misturas Binárias de Argilas Bentoníticas, **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, 2006.

YAMAMOTO., M; Witt, U., SKUPIN. G., DIETER, B.D ; Muller., Biodegradable Aliphatic-aromatic Polyesters: ECOFLEX[®], **Biopolymers**, 2008.

WU, T. M.; CHIANG, M.F Fabrication and Characterization of Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Layered Silicate Nanocomposites, **Polymer Engineering and Science**, 2005.

XIAO, H; LU, W.; YEH, JEN-TAUT.; Crystallization Behavior of Fully Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends, **Journal of Applied Polymer Science**, 112, 3754–3763, 2009.

ZANDONADI, A.R., Estudos Tecnológicos de Argilas Montmoriloníticas Brasileiras, **Tese de Doutorado**, IQ, USP, São Paulo, 1972.

ZANIN, M., DESIDERÁ, C., LOGAREZZI, A., CORREA, C.A. Sistematização da Extensão do Uso de Resíduos de Serrarias e Potencialidade de Aplicação. In: **Anais** do IX Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. Foz do Iguaçu, 2002.

ZHANG, J.F; SUN,. X Mechanical Properties of Poly(acid latic)/starch Blend Compatibilized by Anidrid Maleic, **Biomacromolecules**, 5 p. 1446-1451, 2006.

Anexo A:

Fichas técnicas dos biopolímeros.



NatureWorks® PLA Polymer 2002D

Extrusion/Thermoforming

NatureWorks® PLA polymer 2002D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived from annually renewable resources and is specifically designed for extrusion/thermoforming applications. PLA polymer 2002D is a clear extrusion sheet grade and processes easily on conventional extrusion and thermoforming equipment. See table at right for properties.

Applications

Potential applications for PLA polymer 2002D include:

- Dairy containers
- Food serviceware
- Transparent food containers
- Blister packaging
- Cold drink cups

Processing Information

PLA polymer 2002D is easily processed on conventional extrusion equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. More detailed recommendations and processing requirements are found in the NatureWorks® PLA sheet extrusion processing guide, the purging technical data sheet, and the drying and crystallizing processing guide; all of which can be found at www.natureworkslc.com.

Machine Configuration

PLA polymer 2002D will process on conventional extrusion machinery with the following equipment: General purpose screw with L/D ratios from 24:1 to 32:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾		
Physical Properties	PLA Polymer 2002D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
Melt Index, g/10 min (210°C/2.16kg)	5-7	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.24 (12.81)	D256
Shrinkage is similar to PET ⁽²⁾		

- (1) Typical properties; not to be construed as specifications.
 (2) Refer to NatureWorks® PLA Sheet Extrusion Processing Guide

Process Details

Startup and Shutdown

PLA polymer 2002D is not compatible with a wide variety of commodity resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce PLA polymer into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once PLA polymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high-viscosity polystyrene or polypropylene.

Drying

In-line drying may be required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions for crystallized granules are 2 hours at 195°F (90°C) or to a dew point of -40°F (-40°C), airflow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour of resin throughput. The resin should not be

exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material.

Pellets that have been exposed to the atmosphere for extended time periods will require additional drying time. Amorphous regrind must be crystallized prior to drying, to assure efficient and effective drying.

Processing Temperature Profile ⁽¹⁾		
Melt Temperature	410°F	210°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temperature	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	375°F	190°C
Screw Speed	20-100 rpm	

Product Information

Version 1.0

**Ecoflex® F BX 7011 –
Biodegradable polyester for compostable film**

26.05.2004
E-KSP/SB – E 100
Gabriel Skupin
T: +49-621-60-41912

Product description

Ecoflex® F BX 7011 is our biodegradable, statistical, aliphatic-aromatic copolyester based on the monomers 1,4-butanediol, adipic acid and terephthalic acid for film extrusion. Ecoflex® F BX 7011 has properties similar to PE-LD because of its high molecular weight and its long chain branched molecular structure

- Transparent to translucent, semi-crystalline structure with DSC melting point in the range of PE-LD: 110 – 120 °C
- High ultimate elongation at break and high failure energy (dart drop)
- High, but controllable water vapour transmission rate (WVTR)
- MVR (190 °C, 2,16 kg): 2,5 – 4,5 ml/10 min.
- Good thermostability up to 230 °C
- No predrying of pellets
- Good processability on blown film lines
- Down gaging to 10 µm possible
- Weldable and printable

Ecoflex® F BX 7011 fulfils the requirements of the European standard DIN EN 13432, the US standard ASTM D 6400 and the Japanese GreenPla standard for compostable and biodegradable polymers, because it can be degraded by micro-organisms. The biodegradation process in soil depends on the specific environment (climate, soil quality, population of micro-organisms).

Ecoflex® F BX 7011 is one of the few biodegradable plastics, which complies in its composition with the European and American food stuff legislation for food contact (EU: Directive 2002/72/EC and US: Food Contact Notification FCN 372). Specific limitations and more details are given on request. The converter or packer has to check the suitability of the article for the application.

Ecoflex® F BX 7011 exhibits an excellent compatibility to other biodegradable polymers e.g. in dry blends with polylactic acid, biodegradable aliphatic polyesters or starch compounds (e.g. Ecoflex® S BX 7025, starch, additives). The processing of Ecoflex® F BX 7011 on extrusion lines depends on the formulation, the extrusion technology and processing conditions. Trials are always recommended to assess the quality of the final product.

According to our experience predrying of Ecoflex® F BX 7011 prior to conversion is not required if more than 50 % of Ecoflex® F BX 7011 is used in the formulation keeping Ecoflex® F BX 7011 in the coherent phase. In this case Ecoflex® F BX 7011 contributes significantly to the performance of a formulation in processing and application.

Anexo B:

Ficha técnica do sal quaternário de amônio.

Functional Chemicals Division



Praepagen WB[®]

Surfactante para a indústria de domissanitários

Denominação Química

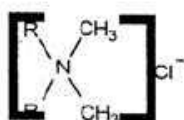
Cloreto de estearil dimetil amônio

INCI Name

Quaternium 18

CAS Number 61789-80-8

Fórmula Molecular



R = C₁₆ / C₁₈

Dados Físico-Químicos *

Aspecto	Líquido
Matéria Ativa	aprox. 75 %

Características

Praepagen WB é um tensoativo catiônico especialmente indicado para o uso em formulações de amaciantes de roupa domésticos.

Praepagen WB é compatível com tensoativos anfóteros e não iônicos. Apresenta elevada substantividade, efeito anti-estático pronunciado, excelentes propriedades no tratamento de roupas, que conferem aos tecidos maciez e toque agradável. Utilizando **Praepagen WB em amaciantes**, a viscosidade do produto final será influenciada por fatores como: concentração de matéria ativa, temperatura de processo, essência, ajuste de pH e a presença de eletrólitos. Para uma eventual redução de viscosidade, recomendamos a adição de sais (ex: sulfato de magnésio). O processo de fabricação deve ser realizado totalmente a quente ou parcialmente a quente (60% água quente/40% água temperatura ambiente); as demais condições de processo, como: tempo de agitação, tipo de haste e velocidade são fatores importantes também, para definir a estabilidade do produto final.

Praepagen WB deve ser previamente homogeneizado e fundido antes de sua utilização. É indicado a utilização de embalagem inteiros na fabricação de amaciantes.

* Estas informações correspondem aos nossos conhecimentos mais recentes e tem como objetivo apresentar os nossos produtos e as suas possibilidades de aplicação. Não se pretende, portanto, garantir com estas informações propriedades específicas dos produtos ou a sua aptidão para uma determinada finalidade. Os métodos de análise, especificação, fichas de segurança e emergência poderão ser obtidos junto aos nossos técnicos e vendedores.

