

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

**EFEITO DE MODIFICADORES POLIMÉRICOS E ARGILA ORGANOFÍLICA NAS
PROPRIEDADES DO BIOPOLÍMERO POLI (ÁCIDO LÁTICO) – PLA**

Bartira Brandão da Cunha

**Campina Grande – PB
Janeiro/2015**

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

EFEITO DE MODIFICADORES POLIMÉRICOS E ARGILA ORGANOFÍLICA NAS
PROPRIEDADES DO BIOPOLÍMERO POLI (ÁCIDO LÁTICO) - PLA

Bartira Brandão da Cunha

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

Orientadores: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo
Prof^a. Dr^a. Edcleide Maria Araújo

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande - PB
Janeiro/2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

C972e Cunha, Bartira Brandão da.
Efeito de modificadores poliméricos e argila organofílica nas propriedades do biopolímeros poli (ácido láctico) - PLA / Bartira Brandão da Cunha. – Campina Grande, 2015.
112 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo, Prof.^a Dr.^a Edcleide Maria Araújo".
Referências.

1. Argila. 2. Modificador Polimérico. 3. Poli (ácido láctico).
I. Mélo, Tomás Jeferson Alves de. II. Araújo, Edcleide Maria. III. Título.

CDU 679.861(043)

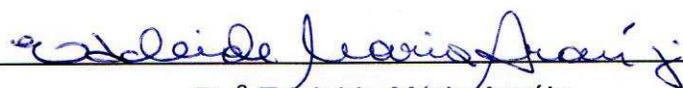
**EFEITO DE MODIFICADORES POLIMÉRICOS E ARGILA ORGANOFILIZADA
NAS PROPRIEDADES DO BIOPOLÍMERO POLI(ÁCIDO LÁTICO)-PLA**

BARTIRA BRANDÃO DA CUNHA

Tese Aprovada em 29/01/2015 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



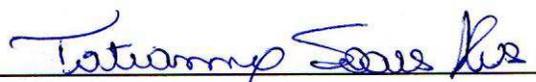
Dr. TOMÁS JEFERSON ALVES DE MELO
Orientador
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



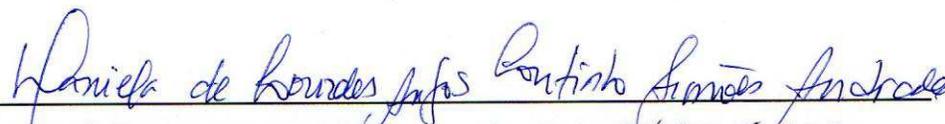
Dr.^a Edcleide Maria Araújo
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



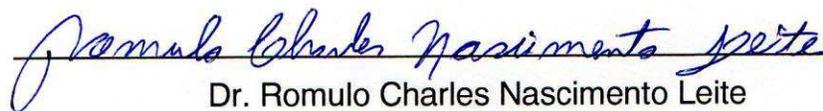
Dr.^a Renata Barbosa
Examinadora Externa
UFPI



Dr.^a Tatianny Soares Alves
Examinadora Externa
UFPI



Dr.^a Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade
Examinadora Externa
UFCG



Dr. Romulo Charles Nascimento Leite
Examinador Externo
UFCG

DEDICATÓRIA

*Aos meus Pais, Fátima e Josevaldo, sem eles
eu não existiria. E ao meu esposo,
Ferdinando, por todo apoio, incentivo e
compreensão. Amo vocês!*

VITAE DO CANDIDATO

- Licenciatura Plena em Matemática pela UEPB (2007)
- Bacharelado em Desenho Industrial pela UFCG (2009)
- Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (2011)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me guiado até onde cheguei.

Aos meus pais, Josevaldo Cunha e Maria de Fátima, pela educação que me deram ao longo da vida e terem proporcionado as conquistas de toda uma formação.

Ao professor Tomás Jeferson, pela caminhada de seis anos, pela compreensão, pela orientação, por todos os ensinamentos, mas principalmente pelo exemplo de Mestre. A professora Edcleide Maria, pela colaboração, palavras e ensinamentos. E aos demais professores do programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, que direta ou indiretamente contribuíram para que eu pudesse obter o título de Doutora, através dos conhecimentos transmitidos ao longo do curso.

Ao meu esposo Ferdinando Fernandes, que soube compreender, tão carinhosamente, que a distância em alguns momentos foi necessária. Ainda por todo incentivo, apoio, amor e companheirismo.

Aos meus sobrinhos, José Daniel e Lucas Gabriel, que me trouxeram alegria quando o desespero apertou. E a toda a minha família, instituição de Deus.

Aos colegas de pesquisa, Carlos Thiago, Pankaj, Gustavo, Walber, Emanuel, Taciana, Rafaela, Shirley, Akiadauana, Jéssica, Ruth, Amanda e Aylanna, pela ajuda mútua durante a caminhada. E às amigadas conquistadas: Dayanne, Aluska, Keila e Patrícia.

A Márcia e André, por toda ajuda com toda a parte burocrática e toda paciência e disponibilidade para com os alunos. E aos demais funcionários da UAEMA

A CAPES, pelo apoio financeiro com a bolsa de pesquisa.

Aos membros da banca, Daniela de Lourdes e Rômulo, pela colaboração e contribuições desde o seminário de Tese, e a Renata Barbosa e Tatianny Alves, por terem aceitado participar da defesa de Tese, tendo que se deslocarem em mais de 1.000 km.

Enfim, a todos que contribuíram e me acompanharam ao longo dessa caminhada, o apoio de cada um foi essencial e especial.

RESUMO

A crescente busca por materiais alternativos que tragam menos dano ao meio ambiente resultou no desenvolvimento dos polímeros biodegradáveis. Estes materiais, do ponto de vista do processamento de obtenção, apresentam redução no consumo energético que aliada à ausência de inércia na sua degradação implicam na redução do acúmulo de lixo plástico no meio ambiente. Entretanto, alguns desses polímeros, como o poli (ácido láctico) - PLA, por exemplo, apresentam algumas limitações quanto a sua aplicação, por ser um polímero de alta fragilidade e rigidez. A fim de ampliar o uso comercial do PLA, algumas pesquisas estão sendo desenvolvidas com o intuito de melhorar essas propriedades. Com base nisto, o atual trabalho de doutorado teve por objetivo estudar o efeito de modificadores poliméricos e argila organofílica nas propriedades do PLA a fim de se obter maior conhecimento sobre esse novo tipo de material. Para tanto o trabalho ocorreu em duas etapas: na primeira foram usados três modificadores poliméricos diferentes, cada um foi usado individualmente com o PLA, na proporção 90/10 (PLA/Modificador); na segunda, para cada sistema PLA/Modificador, foi acrescentado o teor de 3 pcr (partes por cem de resina) de argila organofílica. Os modificadores utilizados foram o Biostrength 150, o Paraloid e o E-GMA, e a argila foi a Brasgel bentonítica. As misturas foram realizadas por meio de fusão. Para avaliar o efeito da modificação no PLA as amostras foram caracterizadas por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Ensaio Mecânico de Tração e Impacto, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Análises Térmicas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG) e Dinâmico-Mecânica (DMTA), Reologia e análise por temperatura de Distorção Térmica (HDT). Os resultados apontaram que as propriedades mecânicas de resistência ao impacto melhoraram significativamente, dependendo do modificador em uso, e também quando houve a combinação com a argila organofílica. No geral as propriedades mecânicas indicam que houve a tenacificação no PLA sem perda expressiva do módulo de elasticidade. As análises morfológicas apontaram uma boa dispersão do material. E as propriedades térmicas não sofreram grandes alterações. Os dados obtidos no ensaio reológico sugerem a formação de uma rede percolada na presença da argila. Concluindo-se por tanto que os modificadores poliméricos atuaram como dissipadores de energia e uso da argila inibiu a coalescência dos modificadores em meio a matriz polimérica, atuando de fato como uma barreira.

Palavras chave: argila, modificador polimérico, poli (ácido láctico).

ABSTRACT

The increasing search for alternative materials that bring less damage to the environment resulted in the development of biodegradable polymers. These materials, from the viewpoint of obtaining processing, show a reduction in the energy consumption and the lack of inertia in its degradation imply the reduction of plastic waste accumulation in the environment. However, some of these polymers such as poly (lactic acid) - PLA, for example, have some limitations on their application, being a polymer of high rigidity and brittleness. In order to expand the commercial use of PLA, some research is being done with the aim of improving these properties. On this basis, the current doctoral work aimed to study the effect of polymeric modifiers and organoclay in PLA properties in order to obtain greater insight into this new type of material. For this work occurred in two stages: the first were used three different polymeric modifiers, each was used individually with the PLA in proportion 90/10 (PLA / Modifier); the second, for each PLA / modifier system was added 3 phr of the content (parts per hundred resin) of organophilic clay. The modifiers used were Biostrength 150, the Paraloid and E-GMA, and bentonite clay was the Brasgel. The mixtures were made by way of merger. To evaluate the effect of change in PLA samples were characterized by the techniques of X-ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy in the Region Fourier Transform (FTIR), Traction Mechanical Testing and Impact, Scanning Electron Microscopy (SEM) Thermal Analysis by Differential Scanning Calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG) and Dynamic-Mechanical (DMTA), Rheology and analysis Temperature Heat Distortion (HDT). The results showed that the mechanical properties of impact resistance improved significantly with the use of polymeric modifiers and also when it was the combination with the organoclay. Overall mechanical properties indicate that there was no significant toughening the PLA loss modulus. Morphological analysis showed a good dispersion of the material. And the thermal properties did not change much. Rheological data obtained in testing suggest the formation of a percolating network in the presence of the clay. In conclusion therefore is that polymeric modifiers acted as energy sinks and use of the clay modifiers inhibit coalescence of the polymer matrix in the middle, in fact acting as a barrier.

Keywords: Clay, polymeric modifier poly (lactic acid).

PUBLICAÇÕES

TRABALHOS EM PERIÓDICOS

CUNHA, B. B.; LIMA, J.C.C.; SILVA, T.R.G.; ARAÚJO, E.M.; DE MÉLO, T.J.A. Effect Polymeric Modifier (Biostrength B-150), and Organoclay on Properties of Poly (lactic acid) - PLA. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 553-556, 2014.

TRABALHOS COMPLETOS EM CONGRESSOS

CUNHA, B. B.; SILVA, T.R.G.; ARIMATEIA, R. R.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Influência da Sequência de Mistura nas Propriedades da Blenda de Poli (Ácido Lático)/E-GMA. In: **21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat**, Cuiabá – MT, 2014.

CUNHA, B. B.; SILVA, T.R.G.; ARIMATEIA, R. R.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Influência de Argila Organofílica e de Modificadores Poliméricos nas Propriedades do Biopolímero Poli (Ácido Lático) - PLA. In: **21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat**, Cuiabá – MT, 2014.

CUNHA, B. B.; LIMA, J.C.C.; SILVA, T.R.G.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Efeito de Modificador Polimérico (BIOSTRENGTH 150 – B-150), e Argila Organofílica nas Propriedades do POLI (ÁCIDO LÁTICO) - PLA. In: **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat**, Joinville – SC, 2012.

PREMIAÇÕES - MENÇÃO HONROSA

O trabalho **INFLUÊNCIA DE ARGILA ORGANOFÍLICA E DE MODIFICADORES POLIMÉRICOS NAS PROPRIEDADES DO BIOPOLÍMERO POLI (ÁCIDO LÁTICO) – PLA** de autoria de **CUNHA, B. B.; SILVA, T. R. G.; ARIMATÉIA, R. R.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.** apresentado por **Bartira Brandão da Cunha** recebeu menção honrosa, na área de **Materiais Poliméricos**, no **21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat)** no período de 09 a 13 de Novembro de 2014 em Cuiabá – MT – Brasil.

O trabalho **CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍICAS** de autoria **CUNHA, B. B.; MÉLO, T. J. A.** apresentado por **Bartira Brandão da Cunha** recebeu menção honrosa pela obtenção do **2º LUGAR** na categoria Acadêmico no **1º Desafio Cientista Ceramista** no período de 23 a 25 de Outubro de 2014 em Recife – PE – Brasil.

SUMÁRIO

1.0 Introdução	01
2.0 Objetivos	05
2.1 Objetivo Geral	05
2.2 Objetivos Específicos	05
3.0 Revisão Bibliográfica	06
3.1 Biopolímero – PLA	06
3.2 Modificadores poliméricos	08
3.3 Blendas poliméricas	09
3.4 Argilas	10
3.5 Tensoativos	12
3.6 Nanocompósitos	13
3.7 Revisão bibliográfica específica	14
4.0 Materiais e Métodos	29
4.1 Materiais	29
4.2 Métodos	32
4.2.1 Preparação da argila organofílica	32
4.2.2 Preparação dos concentrados	33
4.2.3 Dispersão do concentrado na extrusora	34
4.2.4 Moldagem das amostras	35
4.3 Caracterização dos materiais	36
4.3.1 Difração de raios X (DRX)	36
4.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	36
4.3.3 Análise Térmica por Termogravimetria (TG)	36
4.3.4 Ensaio mecânico de tração	36
4.3.5 Ensaio mecânico de impacto	37
4.3.6 Temperatura de Distorção Térmica (HDT)	37
4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
4.3.8 Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	37
4.3.9 Ensaio Reológico Por Reometria Oscilatória em Regime Visco-Elástico	

Linear	38
4.3.10 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	38
5.0 Resultados e discussão	39
5.1 Caracterização das argilas	39
5.1.1 Difração de Raios X (DRX)	39
5.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	40
5.1.3 Análise Térmica (TG/DTG)	41
5.2 Caracterizações dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modifica- dor polimérico+Argila	42
5.2.1 Difração de Raios X (DRX)	42
5.2.2 Ensaio Mecânico de Tração	43
5.2.3 Ensaio Mecânico de Impacto	47
5.2.4 Temperatura de Distorção Térmica (HDT)	48
5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
5.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	53
5.2.7 Ensaio Reológico por Reometria Oscilatória em Regime Viscoelástico Linear	56
5.2.8 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	59
5.2.9 Análise Térmica por Termogravimetria (TG)	61
6.0 Conclusões	63
7.0 Sugestões para trabalhos futuros	65
8.0 Referências Bibliográficas	66
Anexos	78
Anexo A	79
Anexo B	82
Anexo C	84
Anexo D	88
Anexo E	90
Apêndices	91
Apêndice A	92
Apêndice B	94

Apêndice C	104
Apêndice D	105
Apêndice E	106
Apêndice F	110

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Distância interplanar basal d_{001} das argilas sódica (BraNa) e organofílica (BraWB)	40
Tabela 2 – Valores das propriedades mecânicas e de HDT do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila	49
Tabela 3 – Propriedades térmicas obtidas por DSC para o PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do ciclo de um polímero biodegradável ...	03
Figura 2 – Representação esquemática da sobreposição das camadas dos argilominerais	11
Figura 3 – Representação da troca de cátions por meio do processo de organofilização	12
Figura 4 – Estrutura molecular do modificador de impacto utilizado por Taib <i>et al.</i> (2012)	22
Figura 5 – Estrutura molecular do poli (ácido láctico)	29
Figura 6 (a) – Estrutura molecular do copolímero Biostrength 150	30
(b) – Estrutura morfológica core-shell MBS	30
Figura 7 (a) – Estrutura molecular do copolímero Paraloid BPM 515	30
(b) – Estrutura morfológica core-shell AIM	30
Figura 8 – Estrutura molecular do copolímero etileno-metacrilato de glicidila	31
Figura 9 – Estrutura molecular do tensoativo Praepagen WB [®]	31
Figura 10 – Fluxograma com as etapas de organofilização da argila	33
Figura 11 – Perfil de rosca com os elementos utilizados	34
Figura 12 – Fluxograma com as etapas de obtenção dos compostos sem argila ..	35
Figura 13 – Fluxograma com as etapas de obtenção dos compostos com argila ..	35
Figura 14 – Difração de raios X das argilas sódica (BraNa) e organofílica (BraWB)	39
Figura 15 – Espectros na região do infravermelho das argilas sódica (BraNa) e organofílica (BraWB)	41
Figura 16 – Curvas termogravimétricas das argilas sódica (BraNa) e organofílica (BraWB)	42
Figura 17 – Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) das argilas sódica (BraNa) e organofílica (BraWB)	42
Figura 18 e 19 – Difratogramas de raios X do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente	43

Figura 20 e 21 – Módulo de elasticidade do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente	44
Figura 22 e 23 – Tensão máxima do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente	45
Figura 24 e 25 – Alongamento até a ruptura do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente	46
Figura 26 e 27 – Tenacidade do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente	47
Figura 28 e 29 – Resistência ao impacto do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente	48
Figura 30 e 31 – Temperatura de distorção térmica (HDT) do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente	48
Figura 32 – Fotomicrografia com aumento de 1000x do PLA puro	50
Figura 33 e 34 – Fotomicrografia com aumento de 3000x do sistema PLA/B-150 e PLA/B-150+Argila, respectivamente	50
Figura 35 – Resultado de EDS, obtido por MEV, do sistema PLA/B-150+Argila	51
Figura 36 e 37 – Fotomicrografia com aumento de 3000x do sistema PLA/Paraloid e PLA/Paraloid+Argila, respectivamente	51
Figura 38 – Resultado de EDS, obtido por MEV, do sistema PLA/Paraloid+Argila	52
Figura 39 e 40 – Fotomicrografia com aumento de 3000x do sistema PLA/E-GMA e PLA/E-GMA+Argila, respectivamente	52
Figura 41 – Resultado de EDS, obtido por MEV, do sistema PLA/E-GMA+Argila ..	53
Figura 42 e 43 – Curvas de DSC do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente	55
Figura 44 e 45 – Módulo de armazenamento do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente	57
Figura 46 e 47 – Módulo de perda do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador	

polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente	58
Figura 48 e 49 – Viscosidade complexa do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente	58
Figura 50 e 51 – Módulo de armazenamento do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente	60
Figura 52 e 53 – Módulo de perda do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente	61
Figura 54 e 55 – Tan δ do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente	61
Figura 56 e 57 – Curvas TG/DTG do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico	62
Figura 58 e 59 – Curvas TG/DTG do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico+Argila	62

SIGLAS E ABREVIACOES

ABS	Acrilonitrila-butadieno-estireno
ACR	Modificador de impacto acrílico
ASTM	American society for testing and materials
B-150	Biostrength B 150
BA	Acrilato de butilo
BPE	Biopolietileno
BraNa	Argila brasgel natural
BraWB	Argila brasgel organofílica
CTC	Capacidade de troca de cátions
DMTA	Análise térmica dinâmico mecânica
DRX	Difraco de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria diferencial
EDS	Espectrometria de energia dispersiva
E-GMA	Etileno – metacrilato de glicidila
EMA	Etileno –acrilato de metila
EMA-GMA	Etileno - acrilato de metila - metacrilato de glicidila
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
GMA	Metacrilato de glicidilo
HBP	Polímero hiper ramificado
HDT	Temperatura de distoro térmica
IPN	Reticulado polimérico interpenetrante
MDI	Metil difenil diisocianato
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MI/IM	Modificador de impacto
OMMT	Montmorilonita organicamente modificada
PBAT	Poli (butileno adipato-co-tereftalato)
PCL	Poli (ϵ -caprolactona)
pcr	Partes por cem de resina

PDEAG	Polidietileno glicol adipato
PDLA ou PDLLA	Poli (DL-ácido láctico)
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEGA	Poli (etileno – glicol acrilado)
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PETG	Poli (tereftalato de etileno glicol)
PHB	Polihidroxicanoatos
PLA	PLA Poli (ácido láctico)
PLLA	PLLA L-Poli (ácido láctico)
POE	Poli (etileno octano)
POE-g-GMA	Poli (etileno octano) enxertado com metacrilato de glicidila
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Poli (cloreto de vinila)
RMN	Ressonância magnética nuclear
RPM	rotações por minuto
TBC	Citrato de tributilo
Tcc	Temperatura de cristalização a frio
Tcci	Temperatura de cristalização a frio inicial
Tm	Temperatura de fusão
Tg	Temperatura de transição vítrea
TG	Termogravimetria
TPS	Amido termoplástico da mandioca
TPSBG	Amido termoplástico da mandioca com bagaço

1.0 INTRODUÇÃO

Há milênios o homem tem retirado da natureza os elementos essenciais à sua existência, bem como inúmeros outros produtos que são utilizados para seu conforto e também para a melhoria de sua qualidade de vida. Ao longo dessa trajetória, a natureza tem sido explorada e vem se esgotando, de tal maneira que o homem se sentiu impulsionado a buscar novos materiais e desenvolver tecnologias que venham a atender sua demanda sem comprometer tanto os recursos naturais. Em busca por alternativas, descobriu-se que a natureza dispõe de grande quantidade de matérias primas de fontes renováveis para a produção de materiais úteis do ponto de vista tecnológico, porém ainda apresentam algumas limitações práticas de produção e de aplicações (ROSA e FILHO, 2003).

Durante gerações utensílios, ferramentas e até armas eram confeccionadas a partir de metais e cerâmicos, mas no século XIX chegou-se a grande descoberta, o plástico. E muitas coisas que antes eram feitas de metais e cerâmicos passaram a ser obtidas em plásticos. De acordo com Huang e Edelman (1995), o uso intenso do plástico se deu em virtude de que até pouco tempo atrás era importante descobrir materiais duráveis para utilização em massa no mercado consumidor, e o plástico se destacou e ganhou espaço por apresentar grande variedade de aplicações devido a suas propriedades, além de preço inferior aos demais materiais. O aumento na demanda de artefatos plásticos resultou na produção brasileira de quase 7 mil toneladas produzidas apenas durante o ano de 2012 (ABIPLAST, 2014), destes, sendo a maior parte do volume constituída por polímeros tais como: polietileno - PE, polipropileno - PP, poliestireno - PS, poli (tereftalato de etileno) - PET e o poli (cloreto de vinila) – PVC, sintetizados a partir do petróleo (fonte não renovável) e resistentes à degradação natural (cerca de 100 anos em média), e que quando descartados no meio ambiente inadequadamente podem causar sérios impactos ambientais (TORIKAI e HASEGAWA, 1999).

Pode-se constatar que o crescente emprego de materiais poliméricos na confecção de diversos artefatos, tem levado a impactos ambientais positivos e negativos. Impactos ambientais positivos decorrem da redução no consumo energético para confecção e transporte destes materiais, visto que uma das propriedades que

destacam os materiais poliméricos é a baixa densidade. O baixo consumo energético na fabricação de peças em materiais poliméricos, aliado ao avanço das tecnologias de transformação de termoplásticos e termofixos, tem viabilizado o emprego dos polímeros nos diferentes segmentos industriais que vão da construção civil à indústria aeroespacial, passando pela automobilística, eletroeletrônica, biomédica e muitas outras. Em particular destaca-se a indústria de embalagens que hoje consome cerca de 20% dos termoplásticos no mercado nacional (ABIPLAST, 2014).

Como mencionado anteriormente, um dos impactos ambientais negativos associados ao aumento do consumo de materiais poliméricos decorre da inércia destes materiais quanto à biodegradação, o que resulta em acúmulo de resíduo plástico no meio ambiente, quando descartados de forma inadequada. Os plásticos ou polímeros de fontes não renováveis contribuem bastante para esses problemas dentre outros que envolvem questões sociais, econômicas, políticas, ambientais e de saúde, bem como o efeito estufa, aumento do desgaste da camada de ozônio, poluição de mares, rios, solos e etc. Portanto, esforços para reduzir tais impactos negativos, envolvem tecnologias que visam substituir os polímeros oriundos de fontes não renováveis empregados nos artefatos, possibilitar técnica e economicamente a reciclagem desse tipo de material e o emprego de polímeros biodegradáveis, provenientes de fontes renováveis.

Devido a este fato, a produção de matéria prima a partir de fontes renováveis, que tem como resultado a obtenção de biopolímeros, tem recebido muita atenção por parte de pesquisadores e da indústria, com o objetivo de reduzir o consumo dos polímeros convencionais não biodegradáveis e, desta forma, contribuir com a diminuição do impacto ambiental que esses materiais vêm causando (JIANG *et al.*, 2007). Dentre os biopolímeros mais estudados nas pesquisas destacam-se os polímeros biodegradáveis, tais como: polissacarídeos, poliésteres e poliamidas (MARCONATO e FRANCHETTI, 2006). Nestes polímeros, a matéria-prima principal para a manufatura é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa, possibilitando a formação de um ciclo de vida fechado, como ilustrado na Figura 1 (ROSA e FILHO, 2003).

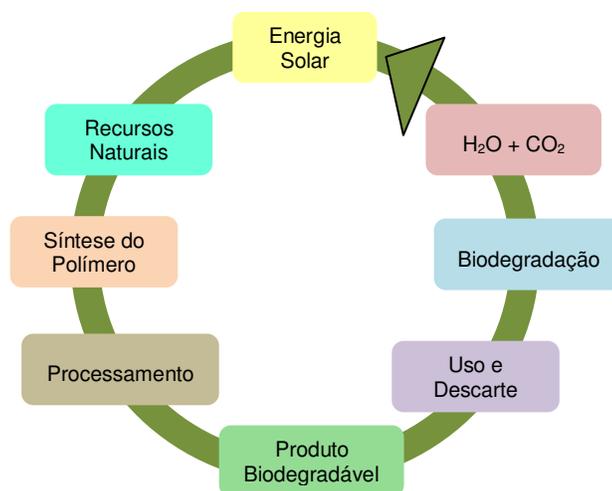


Figura 1 - Representação esquemática do ciclo natural de biodegradação
Fonte: Adaptado de Mohanty *et al.*, (2005)

Polímeros oriundos de fontes renováveis são assim conhecidos por possuírem um ciclo de vida bem mais curto, comparados com os de fontes fósseis como o petróleo, e que levam milhares de anos para se formar (PRADELLA, 2006).

Entre os biopolímeros de fontes renováveis destaca-se o poli (ácido láctico) – PLA. Este biopolímero é um dos mais utilizados comercialmente, apresenta boa processabilidade, elevada resistência mecânica (módulo) e excelente transparência, todas estas características o fazem uma alternativa promissora em substituição de alguns polímeros não biodegradáveis provenientes do petróleo. Por outro lado, a sua elevada rigidez e fragilidade o impede de ser usado em algumas aplicações (RASAL *et al.*, 2010). Por esse motivo, tentativas de modificar o PLA podem ser feitas por meio de mistura (blendas ou bioblendas poliméricas) com outros biopolímeros, polímeros convencionais, modificadores de impacto elastoméricos ou ainda com materiais argilosos naturais, obtendo-se os bionanocompósitos e, assim, ampliam suas aplicações (FECHINE, 2010). A obtenção de bioblendas e de bionanocompósitos com matriz de PLA é uma alternativa no desenvolvimento de novos materiais para aplicações nas diferentes áreas tecnológicas que necessitam de propriedades diferenciadas, tais como: mecânicas, reológicas, térmicas, de permeabilidade a gases, inflamabilidade e biodegradabilidade. No caso dos bionanocompósitos, a melhoria nas propriedades depende principalmente da atividade superficial entre os constituintes, da concentração da carga inorgânica e da dispersão da carga em escala nanométrica em meio à matriz polimérica de PLA (LIU *et al.*, 2010; RASAL *et al.*, 2010).

Vários biopolímeros, polímeros convencionais ou copolímeros têm sido utilizados para melhorar as propriedades mecânicas do PLA, principalmente como modificadores de impacto e de tenacidade, formando as blendas ou biblendas com matriz de PLA. Estes modificadores são geralmente materiais com características elastoméricas e, em geral, são imiscíveis ou apresentam algum grau de miscibilidade parcial com a matriz polimérica de PLA (LIU e ZHANG, 2011). A função destes materiais é promover o aumento da tenacidade, decorrente de mecanismos de deformação capazes de dissipar energia e retardar a propagação de falhas ou trincas existentes. Os mecanismos atuantes são: microfibrilamento (*crazing*), escoamento por cisalhamento (*shear yielding*) e cavitação. Dependendo do sistema polimérico, pode haver a atuação de um único mecanismo ou a combinação de diferentes mecanismos (RABELLO, 2000). Aspectos como tamanho da partícula dispersa, concentração e grau de adesão com a matriz definem sua eficiência (WU, 1990).

Portanto, com o intuito de melhorar e ampliar o espectro de propriedades do PLA, e transpor algumas limitações, a adição de outros biopolímeros, polímeros ou copolímeros e de nanocargas vem sendo estudada com o objetivo de promover alterações nas suas propriedades. Por este motivo este trabalho de tese teve como meta avaliar o efeito de modificadores poliméricos e argila organofílica nas propriedades do biopolímero poli (ácido láctico)-PLA. Ao final, o que se deseja é melhorar o desempenho dos sistemas desenvolvidos com a matriz de PLA de modo a ampliar as aplicações deste biopolímero.

2.0 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o efeito de modificadores poliméricos e argila organofílica sobre as propriedades do biopolímero poli (ácido lático) – PLA, com a finalidade de modificar as propriedades e ampliar as aplicações deste.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Organofilizar uma argila bentonítica comercial brasileira (inorgânica) com tensoativo iônico de maneira a torná-la compatível com o biopolímero utilizado (orgânico);
- Utilizar três modificadores poliméricos, a fim de fazer um comparativo entre os mesmos quanto ao efeito nas propriedades do PLA;
- Avaliar a influência da argila organofílica nas propriedades do sistema PLA/modificadores poliméricos;
- Caracterizar as argilas por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Termogravimetria (TG).
- Caracterizar os sistemas por meio das técnicas de DRX, FTIR, Ensaios mecânicos de tração e impacto, TG, Análise por Temperatura de Distorção Térmica (HDT), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Reologia.
- Melhorar a Resistência ao impacto e tenacificação do PLA.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica, nos itens de 3.1 a 3.6, foram feitos resumos sobre as principais características dos materiais utilizados neste projeto, como o biopolímero PLA, modificadores poliméricos, blendas poliméricas, argilas, tensoativos e nanocompósitos, respectivamente. No caso das blendas e dos nanocompósitos, estes itens foram abordados separadamente para ajudar na compreensão de cada tipo de sistema, embora na literatura encontrem-se descritos vários materiais nanocompósitos, desenvolvidos a partir de blendas poliméricas, como é o caso deste projeto que utiliza a mistura de polímeros com argila modificada organicamente.

3.1 BIOPOLÍMERO - PLA

Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias primas de fontes renováveis, como milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, entre outras. Estruturalmente podem ser classificados como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas, etc. Estes materiais quando biodegradáveis, se degradam gerando dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas (BRITO, *et. al.* 2011; CALABRIA, 2010).

Paoli (2008) afirma que o crescente interesse comercial na utilização de polímeros biodegradáveis, com a finalidade de reduzir a poluição ambiental, tem motivado a ampliação de pesquisas com estes materiais, destacando-se o PLA, polímero que pode ser obtido pela fermentação de materiais como amido ou celulose e cuja biocompatibilidade e biodegradabilidade têm sido parâmetros importantes na sua escolha. Embora apresente alto custo em relação aos polímeros convencionais, este polímero tem sido empregado em aplicações cirúrgicas, medicinais, embalagens alimentícias e em diferentes produtos injetados. As embalagens em geral têm um ciclo de uso muito curto e, portanto, uma taxa de descarte muito acentuada que influencia no acúmulo de lixo, desta maneira, sua rápida degradação na natureza é promissora para o meio ambiente.

O PLA é um poliéster alifático, termoplástico, amorfo ou semicristalino, biocompatível e biodegradável, obtido a partir do ácido lático e com temperatura de

transição vítrea (T_g) próxima à 55 °C e fusão (T_m) a 160 °C. A produção deste material pode ser realizada pela polimerização do ácido láctico, que em geral é obtido pela fermentação de açúcares (GRANDE, 2010). Este material apresenta propriedades físicas adequadas para o emprego em artigos moldados, fibras e filmes. Sua bioabsorção e biocompatibilidade despertam grande interesse em pesquisas para aplicações médicas como suturas, liberação controlada de drogas e fixação de fraturas, devido às presenças das ligações éster tornarem os poli (α -hidróxi ácidos) hidroliticamente instáveis, podendo ser degradados em contato com os fluidos corpóreos, resultando em produtos que são reabsorvidos pelo organismo fazendo parte do metabolismo de carboidratos (BEISER e KANAT, 1990). Além disso, o PLA apresenta boa processabilidade, elevada resistência e excelente transparência, contudo a sua elevada rigidez e fragilidade o impede de ser usado em algumas aplicações. Consequentemente, estudos têm sido realizados para melhorar as propriedades mecânicas deste material, como o emprego de plastificantes ou como componente em blendas poliméricas (RASAL *et al.*, 2010).

De acordo com Morita (2006), com relação à nomenclatura, o PLA é referenciado na literatura como poli (lactídeo) ou poli (ácido láctico). Esta diferença de nomenclatura ocorre porque dois monômeros principais podem ser utilizados para a obtenção do PLA, sendo eles o ácido láctico ou o di-éter cíclico, este último nomeia o lactídeo, onde um dímero cíclico é preparado e purificado antes da polimerização. O PLA existe na forma de dois isômeros óticos, D e L ¹, onde as formas L e a mistura racêmica DL são as formas mais comuns. Algumas características das formas L e DL são mostradas abaixo:

- A configuração L do PLA (PLLA) é a ocorrência mais natural do isômero. O PLLA apresenta uma estrutura semi-cristalina (cristalinidade de aproximadamente 37%), e um tempo de degradação maior que 24 meses. Tem um módulo de elasticidade de aproximadamente 3 GPa, tensão máxima na ruptura de 50-70 MPa, módulo de rigidez sob flexão de 5 GPa e uma deformação máxima na ruptura de 4%. Possui temperaturas de fusão e de transição vítrea de cerca de 180 e 55°C, respectivamente. Possui um calor

¹ O ácido láctico apresenta isomeria óptica, podendo ser do tipo Destrógiro: d-ácido láctico; Levógiro: l-ácido láctico; Racêmico: d,l-ácido láctico. Os isômeros d e l desviam o plano de vibração da luz polarizada. A obtenção de ácido láctico com enzimas ou microorganismos vivos podem produzir os isômeros destrógiro ou levógiro, dependendo da enzima envolvida no processo.

teórico de fusão para uma estrutura 100% cristalina de aproximadamente 93 J.g^{-1} .

- A configuração racêmica do PLA, o poli (DL-ácido láctico) (PDLLA ou PDLA), apresenta uma estrutura amorfa, com temperatura de transição vítrea entre 55 e 60°C. Apresenta módulo de elasticidade e de rigidez sob flexão de aproximadamente 2 e 3 GPa, respectivamente. O tempo de degradação do PDLLA é entre 12 e 16 meses.

3.2 MODIFICADORES POLIMÉRICOS

A incorporação de modificadores poliméricos, tais como, copolímeros ou terpolímeros com características elastoméricas em composições com polímeros frágeis ou muito rígidos, é uma forma prática de aumentar a tenacidade destes materiais. A adição de um modificador polimérico adequado, pode aumentar a tenacidade em cerca de 20 vezes (ou mesmo superior em alguns casos), com melhoria considerável também na resistência ao impacto em baixas temperaturas. O teor usual de adição de modificadores poliméricos em composições de sistemas encontra-se na faixa entre 5 e 20 pcr. A estes níveis de incorporação, os modificadores poliméricos formam uma fase dispersa na matriz polimérica que interfere no desenvolvimento de trincas (geradas quando o produto é submetido a uma solicitação de impacto) na matriz ao atuar como absorvedor da energia de impacto. A absorção dessa energia pelas partículas dispersas do modificador resulta no aumento da resistência ao impacto do produto (VINYL, 2012).

Wu (1990), Rabello (2000) e Agrawal (2007) afirmam que a adição de modificadores de impacto cria mecanismos de deformação capazes de dissipar energia que de outra forma seria utilizada para propagar falhas ou trincas existentes. Sua eficiência será definida de acordo com o tamanho da partícula, a concentração e o grau de adesão com a matriz polimérica. Caso não exista boa adesão entre os componentes da mistura, agentes compatibilizantes podem ser adicionados.

A presença do modificador de impacto possibilita a ocorrência de mecanismos de tenacificação como: microfibrilamento (*crazing*), escoamento por cisalhamento (*shear yielding*) e cavitação. Dependendo do sistema polimérico, pode haver a atuação de um

único mecanismo ou a combinação de diferentes mecanismos (RABELLO, 2000; AGRAWAL, 2007).

3.3 BLENDA POLIMÉRICAS

As blendas poliméricas são obtidas a partir da mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros, sem que haja ligação química entre eles. Estas misturas poliméricas têm se mostrado há décadas uma excelente alternativa no desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas. Elas são bastante interessantes devido ao efeito cooperativo decorrente da mistura que se revela como melhoria das propriedades, em relação às propriedades dos homopolímeros (ARRIGHI *et al.*, 2000).

Segundo Folkes e Hope (1995) o desenvolvimento de blendas poliméricas pode ser abordado do ponto de vista termodinâmico (miscibilidade) ou tecnológico (compatibilidade). Os principais requisitos para o desenvolvimento de blendas poliméricas são:

- características químicas/moleculares dos componentes da blenda;
- condições de mistura: temperatura, taxa ou velocidade de processamento, razões de viscosidade, janela de processamento;
- composição.

Quanto à miscibilidade da blenda, esta pode ser miscível ou imiscível. Dizemos que uma blenda é miscível quando após sua obtenção/mistura não há separação de fases, ou seja, a mistura entre os polímeros é homogênea no nível molecular. Já as blendas imiscíveis são exatamente o contrário, o resultado final após a mistura dos polímeros apresenta separação de fases, ou seja, uma mistura heterogênea. Quanto à compatibilidade das blendas, diz-se que esta é compatível quando suas propriedades finais são superiores as apresentadas pelos polímeros utilizados individualmente, e incompatível, quando tais propriedades apresentam valores iguais ou inferiores, visto que a obtenção de blenda é feita com o intuito de melhoria de propriedades (PAUL *et al.*, 1988).

As principais propriedades encontradas em patentes relacionadas ao desenvolvimento de blendas poliméricas destacam melhorias na tenacidade,

processabilidade e na resistência à tração, as quais respondem, por cerca de 70 % dos novos desenvolvimentos (PAUL *et al.*, 1988).

De acordo com Paul e Bucknall (2000), existem três métodos principais de obtenção de blendas poliméricas:

- Por solução, onde a mistura dos componentes ocorre através de suas dissoluções em um solvente ou sistema de solventes conveniente, com ou sem aquecimento, seguido da etapa de evaporação destes;
- Por reticulado polimérico interpenetrante (IPN), obtidas por uma mistura polimérica onde os constituintes estão na forma de reticulados que se interpenetram e formam dois reticulados interpenetrantes, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles;
- Por mistura mecânica, onde os polímeros são misturados no estado fundido ou amolecido, envolvendo aquecimento e alto cisalhamento. Este método é o mais utilizado industrialmente, devido ao uso de equipamentos convencionais (extrusoras e injetoras), empregados na transformação de polímeros em diversos produtos.

3.4 ARGILAS

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a 2 μm) e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais; uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. Além dos argilominerais, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (SANTOS, 1989).

As bentonitas, conforme se pode observar na Figura 2, são formadas por alumino silicatos do tipo 2:1, composto estruturalmente por uma camada octaédrica de óxido de alumínio entre duas tetraédricas de óxido de silício, unidas entre si por oxigênios. Em suas camadas octaédricas podem ocorrer substituições isomórficas de Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{3+} resultando em deficiência ou excesso de carga negativa que é compensada pelos cátions de Ca^{2+} , Na^+ , entre outros, ligados entre si. Esses cátions

trocáveis compensam as cargas desbalanceadas no interior das camadas de argila (SANTOS, 1989).

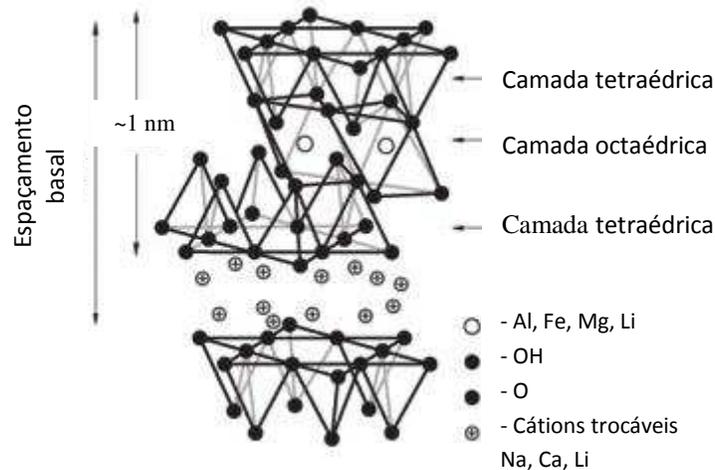


Figura 2 - Representação esquemática da sobreposição das camadas dos argilominerais
Fonte: Adaptado de Santos (1989)

Segundo Xiao *et al.*, (2009), dentro dos estudos de nanocompósitos, as argilas têm recebido uma grande atenção nas últimas décadas, como materiais reforçantes para polímeros, devido as características destes materiais e a possibilidade de intercalação/esfoliação permitindo a penetração da matriz polimérica entre as camadas do silicato. Conforme foi observado na Figura 2, tais argilominerais têm uma camada estrutural, tipicamente com 1 nm de espessura, que se apropriadamente esfoliada pode levar a produção de um híbrido com um grande número de partículas finamente dispersas (aproximadamente de até 1 μm de dimensões laterais). Esta ampla superfície possui importância decisiva para a definição das propriedades características dos nanocompósitos, tais como: maior módulo e resistência à tração, melhor resistência ao fogo, boas propriedades de barreira, etc.

Para Nejad *et al.*, (2007), acredita-se que a presença de apenas uma pequena quantidade de argila pode melhorar um grande número de propriedades dos polímeros, se a dispersão da argila na matriz ocorrer de forma regular e homogênea. E, para se ter uma melhor dispersão, a argila inorgânica deve ser modificada organicamente através de tratamento por agentes tensoativos (LIANG *et al.*, 2004; ZHAI *et al.*, 2004). Um esquema da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions está ilustrado na Figura 3. Não existem condições de processamento definidas para

preparação das argilas organofílicas. Vários procedimentos de preparação de argilas organofílicas são reportados na literatura (DÍAZ, 1994).

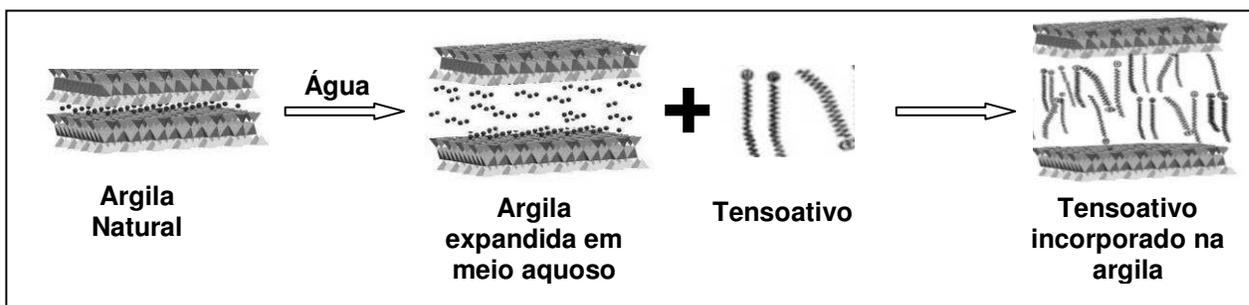


Figura 3 – Representação da troca de cátions por meio do processo de organofiliação
Fonte: Adaptado de Pavlidou e Papispyrides (2008)

3.5 TENSOATIVOS

Os compostos orgânicos mais utilizados na preparação de argilas organofílicas são os sais quaternários de amônio de cadeias longas. Esses sais representam o estado final na aquilação do nitrogênio de aminas, onde quatro grupos orgânicos se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio e a carga positiva deste átomo é neutralizada por um ânion, geralmente um halogênio (MORRISON, 1996). Atualmente, existe uma vasta literatura que relata modificação de argilas com diversos tipos de sais quaternários de amônio, em escala de laboratório (ARAÚJO E MÉLO, 2012).

Ao adicionar os tensoativos quaternários de amônio em dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do tensoativo substituem os cátions de sódio da argila, passando-a de hidrofílica para organofílica com caráter hidrofóbico (LEITE *et al.*, 2008; PAIVA *et al.*, 2008). A parte catiônica das moléculas do tensoativo ocupa os lugares onde anteriormente estavam os cátions de sódio e, a cauda, formada por cadeias orgânicas principalmente de grupos CH_2 ligados entre si, situa-se entre as camadas do argilomineral, aumentando a distância interplanar basal (d_{001}) das camadas de argila.

Paiva *et al.*, (2008) prepararam argila montmorilonita organofílica com vários tipos de sais, mas o que apresentou melhor resultado quanto ao aumento da distância interplanar basal foi o sal brometo de hexadecil trimetil amônio, que resultou em um aumento do espaçamento basal de 1,24 para 1,96 nm, caracterizando a obtenção da

argila organofílica. Os outros sais utilizados foram brometo de benzil trimetil amônio, brometo de butil dimetil benzil amônio, brometo de hexil dimetil benzil amônio, brometo monoidrato de octil dimetil benzil amônio, brometo monoidrato de decil dimetil benzil amônio e brometo de dodecil dimetil amônio. Para as argilas intercaladas com brometo de benzil trimetil amônio e brometo de butil dimetil amônio os espaçamentos basais foram 1,45 nm e 1,47 nm, respectivamente, enquanto com o brometo de dodecil trimetil amônio foi observado um espaçamento basal 1,80 nm. Mostrando que em todos os casos houve o aumento da distância interplanar basal. O efeito do tipo de teor de surfactante na modificação química de uma bentonita sódica também foi avaliado. A argila foi organofilizada com os sais quaternários de amônio brometo de tetradecil trimetil amônio e brometo de hexadecil trimetil amônio em quantidades equivalentes a 25, 50 e 100% da capacidade de troca de cátions da argila, a bentonita apresentou um espaçamento basal inicial 1,19 nm, e após a modificação com o brometo de tetradecil trimetil amônio os espaçamentos basais passaram a 1,36, 1,43 e 1,84 nm, e com o brometo de hexadecil trimetil amônio os espaçamentos basais foram 1,40, 1,58 e 1,80 nm, respectivamente.

Estudos de caracterização térmica de montmorilonitas modificadas com tensoativos, (XIE *et al.*, 2001), evidenciaram que a degradação de alguns tensoativos começa em temperaturas de aproximadamente 180°C. Sabendo-se que a temperatura de processamento de uma grande parte dos termoplásticos comuns é entre 180 e 200°C, portanto, a estabilidade térmica da argila modificada com tensoativo deve ser considerada.

Trabalhos na literatura têm mostrado que certos tensoativos são mais estáveis termicamente que outros, sendo de fundamental importância o conhecimento desta propriedade e fator essencial na escolha deste durante o processo de mistura da argila modificada com o polímero em máquinas do tipo extrusoras (BARBOSA, 2009; LEITE 2010; SOUZA, 2012).

3.6 NANOCOMPÓSITOS

De acordo com Gilman (1999), nanocompósitos de polímeros com argilas foram inicialmente reportados em 1961, quando Blumstein demonstrou que a polimerização de monômeros vinílicos entre as galerias de argila do tipo montmorilonita, formavam

estruturas intercaladas. Entretanto, foi somente a partir do trabalho pioneiro em nanocompósitos utilizando a poliamida-6 desenvolvido pelo grupo de pesquisadores da Toyota no Japão, em 1990, que estes materiais ganharam notoriedade e diversos polímeros têm sido empregados como matrizes na preparação de nanocompósitos polímero/argila para diversas aplicações industriais.

Os nanocompósitos poliméricos são sistemas que consistem de uma matriz polimérica e partículas inorgânicas dispersas em escala nanométrica. A partícula inorgânica mais comumente utilizada na obtenção destes materiais pertence à família que tem estrutura do tipo 2:1 dos filossilicatos em camadas. Sua estrutura cristalina consiste de uma folha octaédrica de hidróxido de alumínio ou hidróxido de magnésio, entre duas folhas tetraédricas de óxido de silício (RAY e OKAMOTO, 2003).

Essa classe de materiais apresenta propriedades mecânicas e térmicas superiores aos compósitos convencionais, mesmo com uma quantidade menor de reforço, devido à área de contato maior entre o polímero e a fase dispersa. Ademais, o elevado fator de forma dos reforços incorporados, ou seja, a razão de aspecto propicia melhores propriedades de barreira na maioria dos casos, resultando em baixa permeabilidade, melhor resistência química e maior retardância de chama. O caminho para obtenção de tal desempenho consiste na habilidade de dispersar, individualmente, estas partículas em meio à matriz polimérica (LAN *et al.*, 1994).

Os nanocompósitos podem ser produzidos por polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação por fusão. Esta última tem sido bastante utilizada devido ao material ser processado em equipamentos de misturas convencionais, não necessitando assim do uso de solventes, portanto, sendo interessante do ponto de vista ambiental e industrial. As estruturas que podem ser obtidas do híbrido polímero/argila são: compósito convencional e nanocompósitos intercalado e esfoliado (AJAYAN e SCHADLER, 2003).

3.7 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

Conforme prescrito anteriormente, vários trabalhos vêm sendo desenvolvido em torno desse tema – biopolímeros e melhoria de propriedades e, muitos destes, visando modificar o biopolímero poli (ácido láctico)-PLA.

A seguir será apresentado um resumo de resultados obtidos de alguns trabalhos que utilizaram o PLA misturado com outros biopolímeros, polímeros convencionais, copolímeros e argilas, visando modificar suas propriedades:

Yu *et al.*, (2007) desenvolveram nanocompósitos por fusão a partir de blendas de poli (L-ácido láctico) (PLLA) e poli (ϵ -caprolactona) (PCL), com a montmorilonita organicamente modificada (OMMT). Os nanocompósitos obtidos das blendas mostraram maior resistência à tração, módulo e alongamento na ruptura quando comparados às blendas de PLLA/PCL. Além do mais, a adição de OMMT em teores menores que 5% em peso resultou na melhoria da estabilidade térmica da blenda PLLA/PCL. As fotomicrografias obtidas por MEV apontaram que a argila reduziu o tamanho médio de partícula de PCL, tendo atuado como barreira e tornou a morfologia do material mais uniforme. As partículas da argila localizaram-se preferencialmente na matriz de PLA, e houve uma dispersão bem distribuída, conforme observado nas imagens de MET.

Zhang *et al.*, (2008) estudaram a tenacificação do PLA por meio da adição de um polímero hiper-ramificado (HBP) e biodegradável. As misturas de PLA e HBP foram preparadas por fusão em um misturador interno RC90 Haake. Os polímeros foram misturados a uma velocidade de rotação de 50 rpm durante 5 min a 170 °C. O HBP foi adicionado ao PLA em proporções de 2,5, 5, 10, 15 e 20% em peso. O PLA puro foi submetido às mesmas condições de processo das misturas. A presença de ligações intermoleculares de pontes de hidrogênio entre o PLA e o HBP foi comprovada por FTIR. Verificou-se que a adição de HBP melhorou significativamente as propriedades mecânicas do PLA. A resistência à tração e alongamento até a ruptura das misturas aumentou com o aumento no teor de HBP. Especialmente, a mistura com 10% de HBP apresentou boa resistência à tração, cerca de 48,81 MPa, e um ótimo alongamento até a ruptura, cerca de 43% maior em relação ao PLA puro. Porém, com 20% de HBP o alongamento na ruptura da blenda foi inferior ao do PLA puro, indicando a existência de uma concentração crítica. Os resultados experimentais indicaram que a melhoria das propriedades mecânicas ocorrera devido às interações de ligação de hidrogênio entre o PLA e o HBP.

Oyama (2009) estudou blendas de PLA/Poli (etileno – metacrilato de glicidila) – EGMA. As blendas foram produzidas por meio de extrusão reativa, em proporção de

95/5 e 80/20. A velocidade da rosca foi variada de 30 a 200 rpm e um tratamento térmico de recozimento (de 90 °C por 2 horas e meia, em um forno convencional) foi realizado para algumas amostras. O mesmo conseguiu mostrar que a reação interfacial entre os componentes presentes na mistura contribuiu para a formação de um PLA resistente, superior ao terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), adotado como referência no trabalho. As misturas preparadas com PLA mostraram alongamento até a ruptura de 40 vezes mais elevada do que a de PLA puro. O sistema PLA/E-GMA, submetido ao tratamento térmico, alcançou resistência ao impacto superior a 50 vezes mais do que PLA puro. Foi deduzido que a cristalização da matriz de PLA desempenhou um papel significativo no aumento destas propriedades. Concluiu-se também que as propriedades de alongamento na ruptura e resistência ao impacto foram consideravelmente aumentadas com aumento da velocidade de rosca.

Su *et al.*, (2009) avaliaram blendas de PLA com o poli (etileno octano) – POE enxertado com metacrilato de glicidila GMA, POE-g-GMA. Foram preparadas misturas nas proporções 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 60/40, 65/45, 50/50 de PLA/POE-g-GMA. A mistura ocorreu por meio de fusão em extrusora dupla rosca, em seguida o material foi moldado por injeção na formas de corpos de prova para a realização dos ensaios mecânicos. A introdução do POE-g-GMA causou uma diminuição na taxa de crescimento dos esferulitos e na cristalinidade da matriz do PLA. Todas as composições apresentaram duas temperaturas de transição vítrea, correspondentes às fases do POE-g-GMA e do PLA, respectivamente. Entretanto, estas temperaturas se aproximaram com o aumento do teor POE-g-GMA, indicando miscibilidade parcial entre os polímeros. Observou-se também que para concentrações de POE-g-GMA, variando de 10 a 45% em peso, ocorreu um aumento do alongamento até a ruptura.

Rosales *et al.*, (2009) fez a mistura de PLA com diferentes tipos de argila e empregando agentes compatibilizantes como polímeros funcionalizados com anidrido maleico. Os nanocompósitos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão e de varredura (MET e MEV), difração de raios X, análises térmica dinâmico-mecânico, reometria dinâmica, permeabilidade ao oxigênio, propriedades de tração e resistência ao impacto (Izod). Os autores observaram que a adição de uma fase dispersa elastomérica levou a um aumento na ductilidade, os resultados estão

relacionados com o grau de dispersão da argila e do tipo de morfologia desenvolvida nas misturas. A presença da nanoargila nestes sistemas contribuiu para aumentar a viscosidade complexa na região de baixa frequência. A presença da nanopartícula rígida e incompressível na matriz de polímero e as fortes interações entre as camadas de silicato resultaram em um aumento na viscosidade e conduziu à formação de uma ligeira região de platô na região do módulo de armazenamento (maior rigidez no fundido), tornando o material cada vez mais sensível à frequência imposta. Este comportamento do pseudosólido de nanocompósitos permaneceu inalterado nas diferentes misturas avaliadas.

Kumar *et al.* (2010) desenvolveram blendas e nanocompósitos de PLA com polibutileno adipato co-tereftalato (PBTA) e argila Cloisite (C20A), empregando metacrilato de glicidilo (GMA) como um agente de compatibilização reativa, para melhorar a interface entre o PLA e PBAT. A mistura PLA/PBAT foi realizada por meio de fusão em proporções variáveis (85:15, 80:20 e 75:25), em um misturador de 69 cm³ de capacidade volumétrica (M/s Haake, Alemanha), com temperaturas de 160-200 °C e 40 rpm, durante 10 min. O compatibilizante, GMA e a argila organofílica, C20A, foram adicionados à mistura otimizada de PLA/PBAT na concentração de 75:25. Neste passo, a concentração de GMA, bem como C20A variou de 3 a 5 % em peso. Os estudos mecânicos indicaram que a incorporação de 3 e 5% de GMA aumentou a resistência ao impacto de PLA/PBAT na ordem de 26,5% e 51,7%, comparando com o PLA puro, mantendo a resistência à tração. A incorporação da argila aumentou o módulo de elasticidade de 1841,40 MPa para 2106,66 MPa. As análises morfológicas de MET revelaram a intercalação, bem como camadas de argila esfoliada na presença de GMA. E por MEV os estudos também confirmaram dispersão eficiente da PBAT dentro matriz PLA com a incorporação de GMA. O difratograma de PLA/PBTA adicionado de GMA revelou um pico em torno de 2,4° (2 θ) com um espaçamento de 36 nm, confirmando a estrutura intercalada. Os termogramas de DSC indicaram sistema de duas fases, com a presença de dois picos de fusão.

Teixeira *et al.*, (2011) fez uso de um amido termoplástico da mandioca (TPS) com o bagaço da própria mandioca (TPSBG) para modificar as propriedades do PLA. Os autores avaliaram o efeito da incorporação de 20% de TPSBG no PLA, obtendo-se a blenda PLA/TPSBG20. Os materiais foram caracterizados quanto à morfologia

(microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo - FEG), difração de raios X (DRX), e quanto ao comportamento mecânico (ensaio de tração). Tais propriedades resultantes foram comparadas com a blenda PLA/TPSI20 na qual o TPS foi obtido a partir do amido de mandioca comercial (TPSI). Os resultados mostraram que o uso do bagaço gerou materiais homogêneos, com morfologia mais uniforme, e de maior resistência mecânica quando comparados com o uso do amido comercial para a obtenção de TPS. As fibras presentes nesse bagaço atuaram como reforço nos sistemas TPS e PLA/TPS.

Silva (2011) desenvolveu compósitos a base de PLA e amido de trigo derivado de matérias-primas agrícolas com o intuito de propor novas possibilidades para embalagem industrial de alimentos e embalagens de cosméticos. Alguns dos aditivos utilizados (em pequena quantidade) foram o Metildifenildiisocianato (MDI), e os Biostrength 700 e 130. Com o desenvolvimento do trabalho verificou-se que o amido pode ser incorporado numa matriz de PLA no nível de 10 % em peso, sem dificuldade no processamento, na presença de 2% em peso de MDI. A mistura apresentou propriedades semelhantes as do PLA puro. Verificou-se também que o alongamento até a ruptura e as propriedades de impacto do PLA foram aumentadas consideravelmente com a adição do modificador de impacto, no caso o biostrength 700. Além disso, a mistura de PLA e de amido é eficaz quando o tamanho da partícula do PLA é reduzido. As misturas também estabeleceram que 10% de amido pode ser incorporado na matriz de PLA para reduzir o custo final do produto, sem quaisquer dificuldades de processamento. Os resultados em geral exibiram algumas propriedades importantes, cujo material pode ser utilizado pela indústria de plásticos para o desenvolvimento de um produto moldado por injeção, dentro do escopo de aplicações, tais como embalagens de alimentos secos ou embalagens de cosméticos. Outra conclusão deste estudo foi de que a biodegradação em um ambiente de compostagem doméstica pode ser melhorada através da incorporação de amido e de outros modificadores em PLA.

Fukushima *et al.*, (2012) prepararam nanocompósitos de poli (ácido lático) com 5 e 7 % em peso de três tipos de argila. Duas argilas organicamente modificadas, a Cloisite 30B e sódio flúor-hectorita, e uma não modificada, a sepiolita. Os nanocompósitos foram obtidos por fusão utilizando um misturador interno (Rheomix

Brabender OHG-47055) com o tempo de 5 min, a 165 °C. O concentrado foi triturado em moinho rotatório e em seguida foram obtidos filmes por moldagem por compressão, numa prensa hidráulica de placa quente a 210 °C, seguido por arrefecimento à temperatura ambiente, sob pressão. Caracterizações foram feitas em filmes de 0,5 milímetros. Todos os sistemas apontaram bons níveis de dispersão da argila na matriz polimérica. De acordo com os resultados de DSC, todas as argilas vieram a reduzir a cristalinidade. Em relação às propriedades térmicas, aumentos semelhantes na estabilidade térmica de PLA foram obtidos para todos os sistemas, independentes do teor de carga. Sepiolites mostraram melhorias termo-mecânicas comparáveis a alguns silicatos lamelares altamente dispersos no polímero, bem como uma elevada capacidade de manter valores de módulo elevado, após a temperatura de transição vítrea, devido à sua boa dispersão e compatibilidade elevada com o PLA, sem a necessidade de utilizar compatibilizantes.

Melhado e Forte (2012) avaliaram a influência do uso dos modificadores de impacto, tipo acrílico Biostrength 150 e Biostrength 280, nas propriedades mecânicas do PLA. As blendas foram preparadas em extrusora dupla-rosca, corrotante. Avaliaram-se propriedades mecânicas, térmicas e termo-mecânicas das blendas comparando-as com o PLA puro. Os sistemas apresentaram melhoria importante na resistência ao impacto, com o aumento da quantidade de modificador. Isto foi mais evidenciado para o modificador Biostrength 150 sendo mais significativo quando foram utilizadas porcentagens superiores a 4%, em peso desse modificador. A utilização de 8% de modificador de impacto Biostrength 150 produziu aumento superior a 100% na resistência ao impacto, comparada ao PLA puro. Os resultados de DSC indicaram que a adição dos modificadores de impacto não apresentou alteração significativa nos valores de T_g, uma possível indicação de baixa miscibilidade entre a matriz e os modificadores. Para a temperatura de cristalização as blendas de PLA com Biostrength 150 apresentaram leve redução, comportamento oposto ao das blendas com o Biostrength 280. Este fato pode indicar interferência na cristalização do PLA. Os resultados da temperatura de fusão apresentaram dois picos sugerindo que este comportamento pode ter ocorrido devido a cristalização em duas etapas diferentes, sendo a primeira menos estável, estes picos duplos somente não foram observados nas amostras com o Biostrength 280 em maior quantidade. Nesta situação uma

possível explicação é que este grade de modificador de impacto, em maior concentração dificultou o rearranjo da cristalização em menores temperaturas. Os modificadores de impacto melhoraram o balanço entre rigidez e resistência ao impacto do material.

Brito *et al.*, (2012) confeccionaram blendas de PLA e Biopolietileno com a adição de dois tipos de compatibilizantes, o E-GMA (Copolímero de etileno/metacrilato de glicidila) e o EMA-GMA (Terpolímero de etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila). As blendas foram obtidas por meio de fusão, em extrusora dupla rosca de co- rotação (Werner-Pfleiderer ZSK-18, com $L / D = 40$) a 180 °C e uma velocidade de rotação de 250 rpm, e em seguida foram injetadas. Para todas as misturas, a proporção em peso de PLA/PE foi de 80/20, e nas misturas compatibilizadas, a quantidade de agente de compatibilização usado foi de 5 pcr. As bioblendas foram caracterizadas por ensaios mecânicos, reológicos e análises morfológicas. Os resultados dos ensaios mecânicos revelaram que as misturas ternárias (PLA/PE/Compatibilizante) apresentaram uma melhora notável na resistência ao impacto, que foi mais pronunciado para as misturas com o terpolímero EMA-GMA. O índice de fluxo de fusão das misturas ternárias apresentou uma diminuição significativa quando comparada com a do PLA puro e as misturas binárias (PLA/PE), o que indica a formação de PLA-E-GMA e PLA-EMA-GMA copolímeros. Enfim, os resultados obtidos dos ensaios mecânicos mostraram que houve aumento do alongamento até a ruptura e da resistência ao impacto estando estes correlacionados com as mudanças na morfologia analisadas por MEV. A análise reológica por reometria de torque evidenciou que as se blendas apresentaram mais estáveis durante o processamento com relação ao PLA puro.

Alves *et al.*, (2012) avaliaram o efeito da argila organofílica nas propriedades mecânicas e morfológicas de blendas Poliacido Láctico (PLA) e Biopolietileno (BPE), e PLA/EMA (copolímero de etileno – acrilato de metila). Os resultados de propriedades mecânicas apontaram redução do módulo e da resistência à tração e aumento da resistência ao impacto do sistema PLA/Biopolietileno com a adição de argila organofílica, resultado oposto foi observado para o sistema PLA/EMA. A presença da argila promoveu mudança na morfologia dos sistemas onde foi observada a redução significativa dos tamanhos dos domínios das fases de BPE e de EMA.

Taib *et al.*, (2012) alteraram o PLA com um modificador de impacto para comparar às propriedades do polipropileno. O modificador utilizado foi um copolímero de acrilato de etileno, um material semelhante a borracha com uma temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão de -55 e 72 °C, respectivamente (Ver estrutura na Figura 4, página 22). As misturas do PLA e o modificador de impacto em diferentes relações de peso (99/1, 97/3, 95/5, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50) foram preparadas em um misturador interno (Haake Rheomix Polydrive R 600/610 equipado com duas roscas contra-rotacionais) operando a 190 °C e 50 rpm, durante 5 min. As amostras de teste de tração (50 x 6 x 3 mm) e impacto (75 x 15 x 3mm) foram cortadas a partir das placas obtidas por compressão. Os resultados de DSC mostraram que a adição do modificador de impacto diminuiu a capacidade de cristalizar o PLA e/ou recristalizar, resultando na diminuição da taxa de cristalinidade do PLA. As curvas de tensão-deformação mostraram que o comportamento frágil do PLA foi alterado para falha dúctil, com a adição do modificador de impacto. O módulo de elasticidade do PLA diminuiu enquanto que o alongamento até a ruptura e resistência ao impacto com entalhe aumentou com a incorporação do aumento da quantidade de modificador de impacto. Observação morfológica por MEV revelou, uma grande quantidade de material deformado plasticamente. A presença de deformação plástica, sob a forma de desenho da matriz pode ser responsável pela ductilidade de misturas modificadoras PLA/impacto. A deformação plástica tornou-se mais evidente quando o teor de agente modificador do impacto nas misturas foi igual ou superior a 10% em peso. O sistema de PLA com 20% em peso de modificador de impacto mostrou maior grau de deformação plástica. O que pode explicar a fratura incompleta da mistura após o teste de impacto. No geral, os sistemas de PLA com até 30% em peso do modificador de impacto apresentaram melhores propriedades de tração do que o PP. Com 30% em peso do modificador de impacto, o PLA mostrou valores de 16,7, 13,4 e 112,6% superior, respectivamente, para o limite de elasticidade, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura do que as de PP. Com 40% em peso, embora a mistura ainda tenha apresentado melhor módulo de elasticidade e, obviamente, maior alongamento na ruptura do PP, a tensão de escoamento, no entanto, sofreu uma diminuição de 17,1%. Em comparação com o PP, com 30% em peso do modificador de impacto, a mistura mostrou resistência ao impacto superior ao PP em 92,6%.

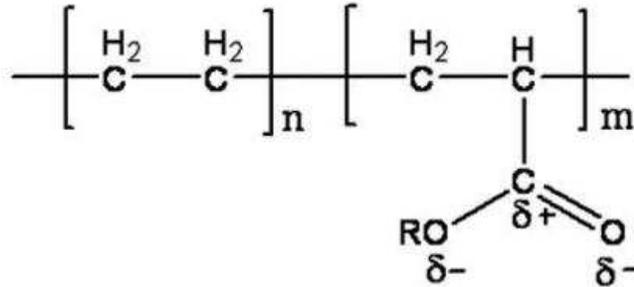


Figura 4 – Estrutura molecular do modificador de impacto utilizado por Taib *et al.* (2012)

Choi *et al.*, (2013) enxertaram poli (etileno-glicol acrilado) (PEGA) em poli (ácido láctico) (PLA). PLA foi plastificado e simultaneamente enxertado com PEGA usando um misturador interno (Haake Rheomix 600p) a uma temperatura de mistura de 180 °C e velocidade de 50 rpm, com o intuito de melhorar a plasticidade do PLA. O PEGA foi usado em concentrações de 10, 20, 30 e 40%, em peso, em relação à matriz de PLA. A enxertia do PEGA no PLA foi confirmada pelo resultado da ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e de difração de raios X de alto ângulo (DRX). Também foi utilizada a técnica de extração com solvente. Já as propriedades do PLA enxertado foram investigadas por meio de testes de tração, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMTA). Como resultados obtiveram uma redução de 24% da temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA enxertado comparado ao PLA puro. Além disso, a transição vítrea dos sistemas enxertados foi neutralizada com uma ampla faixa de temperatura entre 15 e 56 °C, dependendo da quantidade de PEGA enxertada. A temperatura de fusão também foi levemente reduzida de 169,6 para 163,1 °C, comparando o PLA puro com o sistema que usou 40 % de PEGA. Os mesmos acharam interessante o fato que o grau de cristalinidade dos sistemas enxertados aparentemente aumentou em comparação com o PLA puro, embora a entalpia de fusão foi diminuída em 36% no sistema com 30% de PEGA. No ensaio de tração o módulo de Young apresentou uma redução de 66% (variando de 1,3 para 0,4 GPa) e o alongamento até a ruptura teve um aumento de até 380 % (variando de 4,7 a 17,9% em peso de PEGA). Esses resultados sugerem que as porções de PEGA enxertadas afetaram a ductilidade do PLA, plastificando o mesmo. Essas porções também facilitaram a degradação hidrolítica, especialmente quando o conteúdo PEGA foi superior a 20 %. Segundo os

autores, em conclusão, a temperatura de transição vítrea e a flexibilidade mecânica, bem como a biodegradabilidade pode ser otimizada pela mistura desses materiais, porém fazendo um controle da quantidade de PEGA enxertado no PLA, tornando-o adequado para aplicações como filmes flexíveis.

Wang *et al.*, (2013) fizeram uma mistura de poli (ácido lático) (PLA) com poli (tereftalato de etileno glicol) (PETG) e ainda misturas com um compatibilizante, denominadas de PLA/PETG - compatibilizado. O compatibilizante utilizado foi o CESA estender BL 10069 N, que contém 10% em peso de epóxido multifuncional com a matriz de PLA. As misturas foram preparadas num misturador interno de Haake a 190 °C, a velocidade de 50 rpm durante 10 min. Depois as amostras foram moldadas por compressão em placas de 2 mm de espessura para caracterizações subseqüentes. O resultado mostrou que o compatibilizante melhorou a compatibilidade e adesão interfacial entre o PLA e o PETG. Por MEV foi observado que o tamanho de partícula da fase dispersa, PETG, diminuiu com o aumento do teor de compatibilizante. Os resultados dos testes reológicos indicaram que a introdução do agente compatibilizante melhorou o valor do módulo de armazenamento e elasticidade do fundido de misturas de PLA/PETG. Isto pode ser atribuído a possíveis reações entre as cadeias moleculares do PLA e do PETG promovidas pelo agente de compatibilização. Os resultados de resistência de impacto mostraram que a resistência das misturas PLA/PETG melhorou com o aumento do teor de compatibilizante, devido à mudança de morfologia de dispersão. Além disso, a morfologia da fase de dispersão de PETG afetou os parâmetros da estrutura porosa do PLA, tais como tamanho, densidade, distribuição e diâmetro dos poros, sendo a mistura de PLA/PETG que tinha menor tamanho de partícula de PETG apresentado melhores resultados.

Zhang *et al.*, (2014) plastificaram o PLA primeiramente com Polidiethylene glicol adipato (PDEGA) - plastificante biodegradável, que é sintetizado através da reação de poliesterificação usando dietileno glicol e ácido adípico como matérias-primas. Em seguida, o PLA plastificado foi ainda misturado com agente modificador do impacto acrílico (ACR), utilizando uma extrusora dupla rosca. As misturas de PLA/PDEGA/ACR foram preparadas a uma velocidade de rotação de 100 rpm a 180 °C. As proporções utilizadas foram 100/0/0, 90/10/0, 87/10/3, 85/9/6, 82/9/9, 79/9/12. Em seguida, todas as amostras do PLA foram moldadas por compressão na forma de placas com espessuras

de 1,0 mm a 180 °C para as medições reológicas, análise dinâmico-mecânica e análises de morfologia. A partir das análises reológicas e mecânicas verificou-se que o PDEGA plastificou o PLA e melhorou a flexibilidade das placas de PLA/PDEGA/ACR. O alongamento na ruptura, bem como a resistência ao rasgamento dos filmes foi significativamente melhorada em comparação com o PLA puro. A resistência ao rasgamento do PLA/PDEGA/ACR filme 82/9/9 foi quase duas vezes maior do que filme de PLA puro. Os filmes soprados PLA/PDEGA/ACR tiveram excelente transparência. A investigação revelou que o ACR poder ser usado eficazmente como um modificador de resistência ao rasgamento de películas de PLA.

Carrasco *et al.*, (2014) desenvolveram nanocompósitos de poli (ácido láctico)/argila organicamente modificada (OMMT), Cloisite30B. O processo de obtenção das composições foi realizado usando uma extrusora dupla rosca corrotacional (Collins, ZK 25, Alemanha) com um diâmetro de 25 mm e comprimento/diâmetro (L/D) de 36. A velocidade da rosca foi de 80 rpm, o tempo de residência estimado de 150 s e o perfil de temperatura variou entre 145 e 195 °C. Os grânulos de PLA e o pó da argila foram colocados simultaneamente na extrusora. Após granulação e secagem, os granulados foram sujeitos a um segundo processo de extrusão utilizando as mesmas condições para homogeneizar o composto. Subsequentemente, a composição exata do concentrado, nominalmente, 4 % (em peso) de argila, foi determinada por calcinação. O terceiro passo consistiu na diluição da mistura base com PLA virgem na extrusora de rosca dupla, a fim de se obter dois compostos com as composições nominais de 0,5 e 2,5 % (peso) de argila. Os resultados obtidos de TGA em atmosfera inerte demonstraram que a degradação térmica do PLA e seus nanocompósitos estava em boa conformidade com o mecanismo de cisão aleatória. Os nanocompósitos apresentaram-se termicamente mais estável do que a matriz de polímero puro. Além disso, o nanocompósito contendo a maior quantidade de nanopartículas (2,5 %) mostrou-se menos estável, devido à presença de agregados/aglomerados.

Pereira e Morales (2014), estudaram a influência da utilização de dois aditivos: um modificador térmico (nucleante) e um modificador de impacto, na temperatura de distorção térmica (HDT), no Ponto de Amolecimento Vicat (Vicat) e nas propriedades mecânicas do PLA. Os aditivos utilizados foram o modificador térmico (MT) com aditivo nucleante, e o modificador de impacto (MI) Biostrength 280. A incorporação dos aditivos

na matriz polimérica de PLA foi feita pelo método de fusão, diretamente durante a injeção dos corpos de prova. As composições tiveram variação de 94,5 a 99,5 % de PLA, 0 a 4 % de MT e 0 a 1,5 % de MI. O uso dos aditivos propostos não se mostrou viável para o aumento da HDT. O recozimento foi mais efetivo promovendo aumento no grau de cristalinidade para valores de até 44% e elevou os valores de HDT em torno de 10 °C. As modificações no estado cristalino também foram acompanhadas pela transparência das amostras e por difração de raios X que identificou a predominância da fase α , caracterizada por uma célula unitária ortorrômbica. A Tg foi pouco alterada, sendo observada uma tendência de redução pela presença dos aditivos e um discreto aumento pelo recozimento. A cristalização a frio do PLA foi acelerada pelo aditivo nucleante e totalmente eliminada pelo tratamento de recozimento. O Módulo de elasticidade apresentou aumento significativo pela adição dos aditivos testados, o que não foi observado para a resistência à tração e para o alongamento. O recozimento também foi significativo, porém, diferentemente do esperado, causou redução em todas as propriedades mecânicas. A maior cristalinidade observada deveria ter aumentado o módulo elástico, bem como a resistência à tração, o que não ocorreu por uma possível degradação causada pelas condições empregadas no tratamento térmico.

Araújo *et al.*, (2014 a) investigaram a influência de argilas (Cloisite 30B, 15A e Cloisite Dellite 43B) em quantidade de 3 e 5% sobre a estabilidade térmica do PLA. PLA puro e nanocompósitos foram submetidos à degradação termo-oxidativa, a 140 °C durante 120 h. As amostras retiradas ao longo do tempo foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os nanocompósitos foram preparados por meio de fusão em um misturador Haake lote (HAAKE Rheomix 600 OS; volume 69 cm³) equipado com dois rotores funcionando de forma contra-rotação, a 80 rpm e 190 °C. Depois de 5 minutos de mistura a amostra foi removida. Os nanocompósitos preparados foram prensados em filmes finos (cerca de 40 μ m), a 200 °C sob 30 toneladas durante 60 s. As análises de MEV apontaram uma melhor dispersão obtida no nanocompósito com 3% de Cloisite 30B, podendo ser associado às fortes interações entre as partes de carbonila da cadeia do PLA e as hidroxilas presentes na argila, favorecendo uma melhor dispersão na matriz PLA. Os resultados de DRX apontaram que a distância

interplanar basal da argila teve expansão de 1,60 nm para PLA/Cloisite 30B, 0,62 nm para PLA/Cloisite 15A e e 1,65 nm para PLA/Cloisite Dellite 43B, todos estes com 5% de argila. De acordo com estes resultados, macromoléculas de PLA foram inseridas entre as camadas da argila, resultando na obtenção de nanocompósitos com estrutura intercalada. Estes resultados estão de acordo com resultados de MEV, que indicam que agregados de argila foram formados em nanocompósitos PLA/Cloisite 15A. Os resultados de DSC evidenciaram um aumento do grau de cristalinidade das amostras após a adição das argilas e depois da degradação.

Silva (2014) desenvolveu blendas de PLA e PCL e fez uso de um compatibilizante, o EMA-GMA. As blendas foram obtidas por fusão em uma extrusora dupla rosca corrotativa em três composições diferentes: PLA/PCL (90/10), PLA/PCL (80/20) e PLA/PCL/EMA-GMA (80/10/10). Como resultado obteve o aumento significativo no alongamento final e na resistência ao impacto, principalmente para a blenda binária PLA/EMA-GMA e a ternária PLA/PCL/EMA-GMA. Por DSC a autora observou que tanto o PCL e o copolímero funcionalizado, podem ter interferido na cristalização do PLA visto que houve redução nas temperaturas de cristalização a frio e na temperatura de fusão quando comparadas com a do PLA puro. Por DMTA foi observado que os módulos de armazenamento (E') foram superiores quando foram adicionados o PCL e o copolímero nas blendas quando comparados com o PLA puro. Os coeficientes de amortecimento ($\tan\delta$) foram deslocados para temperaturas superiores em todas as composições quando comparado com o PLA puro, indicando assim prováveis interações entre os componentes das blendas.

Notta-Cuvier *et al.*, (2014) com o objetivo de proporcionar ao PLA propriedades mecânicas necessárias para que o mesmo viesse a ter potencial para aplicações automotivas investigaram a influência de vários aditivos nas propriedades que podem ser obstáculos para aplicações industriais do PLA, tais como estabilidade térmica relativamente baixa, baixa resistência mecânica e alta fragilidade. Para tal misturaram PLA com um modificador de impacto, copolímero a base de etileno (IM), argila Cloisite 25A e citrato de tributilo (TBC), analisando os seguintes sistemas: PLA/IM, PLA/TBC, PLA/IM/TBC, PLA/IM/CLO 25A, PLA/IM/TBC/CLO 25A. As misturas foram obtidas em mixer de bancada. Os dados foram comparados aos de polipropileno aditivado com citrato de tributilo (TBC), mineral usado para tornar o PP compatível para a aplicação

automobilística. Como resultado das análises de propriedades mecânicas observaram que o sistema quaternário contendo PLA/IM/TBC/CLO 25A apresentou níveis bastante interessantes de ductilidade, mantendo a rigidez e resistência ao impacto superiores aos do PP aditivado. Posteriormente variaram a concentração de argila de 1 para 3 pcr e observaram que o sistema com 3 pcr de Cloisite apresentou maior rigidez e ductilidade. E observaram ainda que a variação do teor de argila apresentou pouca influência na resistência à tração.

Xiaoli *et al.*, (2014) fizeram modificação no PLA com modificadores de impacto acrílicos (ACR) a base de monômeros de acrilato de butilo (BA) e de metacrilato de metilo (MMA). As misturas foram obtidas por fusão em um reômetro de torção e em seguida moldadas por injeção para que pudessem ser caracterizadas. As análises de DMTA apontaram que na presença do ACR o módulo de armazenamento (E') diminuiu, comparando com o PLA puro, devido à baixa rigidez do ACR, sugerindo que a rigidez do PLA pode ser reduzida com essa mistura. No módulo de perda (E'') os autores observaram que apenas um pico apareceu na curva referente ao PLA puro, enquanto que foram observados dois picos distintos para as misturas de PLA/ACR, sugerindo que o PLA e ACR formaram misturas imiscíveis. Por Termogravimetria concluíram que a Tg diminuiu na presença do ACR e atribuíram ao fato de poder haver algumas interações possíveis entre o PLA e o ACR, tais como pontes de hidrogênio ou interações polares entre o grupo carbonilo e os grupos hidroxilo ou carboxilo. E por fim, a resistência ao impacto apontou melhoria de mais de 100% na presença do ACR.

Araújo *et al.*, (2014 b) desenvolveram bionanocompósito a partir da blenda PLA/PE e argila, (sendo o PE o biopolímero PE verde e argila Brasgel), além de fazerem uso de um agente compatibilizante, o EMA-GMA, um terpolímero etilenoacrilato de metila - metacrilato de glicidila. As blendas e o bionanocompósito foram preparados por extrusão e em seguida moldados por injeção, e os sistemas resultaram das seguintes proporções: PLA/PE – 80/20, PLA/PE/EMA-GMA – 80/20/10, PLA/PE/EMA-GMA/BraWB – 80/20/10/3, sendo o EMA-GMA e a argila usadas em pcr. A partir dos resultados de DRX os autores observaram que houve a formação de um bionanocompósito com estrutura intercalada. E que esse bionanocompósito apresentou resistência ao impacto superior (quase o dobro) à da blenda PLA/PE e apenas um pouco inferior à da blenda PLA/PE/EMA-GMA. Mas houve perda de módulo e a

resistência à tração também diminuiu comparando com os valores da blenda PLA/PE. A análise da morfologia por MEV mostrou que a adição da argila à blenda PLA/PE/EMA-GMA reduziu significativamente o tamanho dos domínios da fase dispersa de PE, corroborando com os resultados de impacto.

Hassan *et al.*, (2015) fizeram mistura de PLA com PP e argilas Cloisite (15A e 30B) além de um compatibilizante denominado Elvaloy PTW (EBAGMA), um terpolímero de etileno, acrilato de butilo (BA) e metacrilato de glicidilo (GMA). As misturas foram preparadas por meio de fusão em uma extrusora dupla-rosca, co-rotacional. Foram obtidos vários sistemas (PP/PLA, PP/PLA/PTW, PP/PLA/Cloisite 15A, PP/PLA/PTW/Cloisite 15A, PP/PLA/Cloisite 30B e PP/PLA/PTW/Cloisite 30B), sendo para cada sistema preparadas misturas com várias concentrações de proporção. Por MEV os autores verificaram que o tamanho dos domínios da fase dispersa nas misturas de PLA compatibilizado foram maiores do que as misturas de PP compatibilizado, e ainda que houve um aumento do número de partículas dispersas em função do aumento da concentração de PLA, indicando que a coalescência entre as partículas de compatibilizante foi menor em função do aumento do teor de PLA. E que o aumento do teor de PLA resultou em melhores resultados do módulo de tensão e resistência ao impacto. Os resultados de DRX indicaram a formação de estruturas intercaladas nos nanocompósitos compatibilizados.

Em suma, observa-se que os trabalhos desenvolvidos tendo como base a modificação do PLA, visam basicamente a sua tenacificação, melhores propriedades mecânicas, principalmente a sua resistência ao impacto. E para tal alguns autores recorreram a mistura do PLA com outro(s) polímero(s), alguns aditivos que viriam a atuar como modificadores de impacto e em outros casos houve também a mistura com argila, levando-nos a concluir que este projeto de pesquisa segue a linha dos estudos que vêm sendo desenvolvidos sobre o PLA.

Logo, visando corroborar com os estudos anteriormente descritos e ampliar a aplicabilidade do PLA a partir do melhoramento de suas propriedades, através do uso de modificadores poliméricos e argila organofílica é que este trabalho foi proposto e desenvolvido.

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Polímero utilizado como matriz polimérica

Poli (ácido láctico) – PLA2002D (NatureWorks®), fornecido pela Cargill, apresenta densidade relativa de 1,24, IF= 4-8 g/10 min (190°C/2,16kg), Tg= 58°C e Tm= 153°C, módulo de Young, E=3,5 GPa. Este PLA possui uma quantidade de isômeros D de 4,25%, e uma quantidade de monômero residual de 0,3%. Sua estrutura molecular está apresentada na Figura 5 e a ficha técnica no Anexo A.

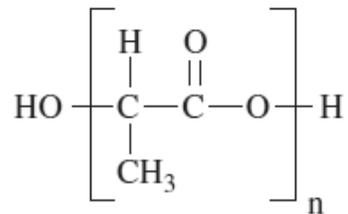


Figura 5 - Estrutura molecular do poli (ácido láctico)

Fonte: Rudnik (2008)

Modificadores poliméricos

- a) O copolímero de metacrilato de metil-butadieno-estireno (MBS) - **Biostrength® 150** (B-150), fornecido pela Arkema, é um modificador de impacto indicado para o PLA em aplicações que não necessitam de alta transparência. O B-150 possui a estrutura molecular apresentada na Figura 6 (a), com blocos de poliestireno, polibutadieno e poli (metacrilato de metila) e, foi produzido com a tecnologia *core-shell*, cuja estrutura morfológica é formada por uma camada externa ou casca (shell) de poli (metracrilato de metil)- PMMA com Tg ~ 115°C, e por um núcleo composto principalmente de borracha de polibutadieno (Tg ~ - 80 °C) e poliestireno, conforme Figura 6 (b). No Anexo B encontra-se a ficha técnica deste copolímero.

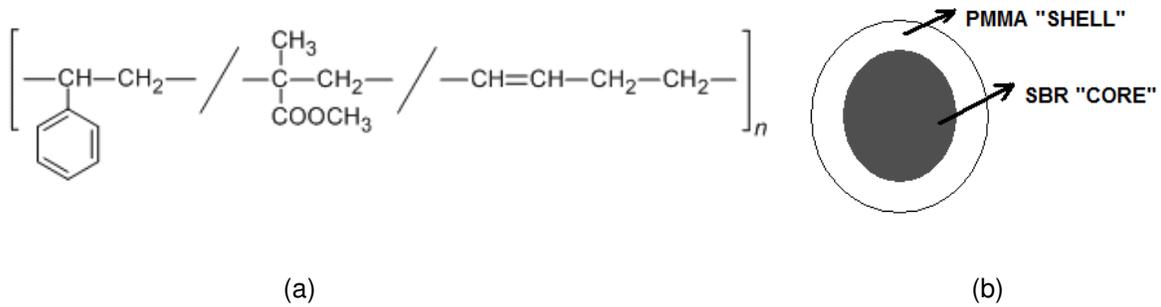


Figura 6 – a) Estrutura molecular do copolímero Biostrength 150; b) estrutura morfológica core-shell MBS.

Fonte: Própria

b) O copolímero de metacrilato de metil-acrilato de butil (modificador de impacto acrílico - AIM), **Paraloid BPM-515**, fornecido pela Dow Chemical, é indicado como modificador de impacto para o PLA e em aplicações que necessitam manter a transparência do material. O Paraloid possui a estrutura molecular apresentada na Figura 7 (a), com blocos de poli(metacrilato de metil) e poli(acrilato de butil), sendo produzido com a tecnologia *core-shell*, cuja estrutura morfológica é formada por uma camada externa ou casca (shell) de poli(metacrilato de metila) - PMMA com $T_g \sim 115^\circ\text{C}$, e por um núcleo composto de borracha de poli(acrilato de butil), com $T_g \sim -50^\circ\text{C}$, conforme Figura 7 (b). No Anexo C encontra-se a ficha técnica deste copolímero.

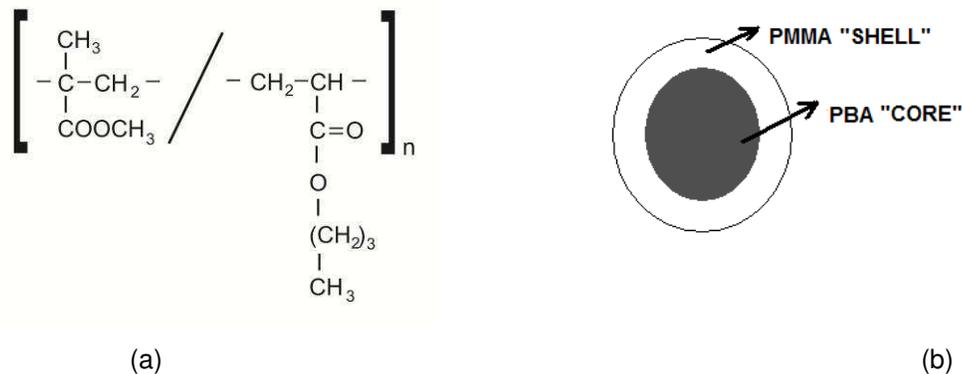


Figura 7 – a) Estrutura molecular do copolímero Paraloid BPM 515; b) estrutura morfológica core-shell AIM.

Fonte: Própria

- c) Copolímero etileno-metacrilato de glicidila - **E-GMA** - Lotader[®] AX8840, contendo 8% de metacrilato de glicidila, (IF= 5 g/10min), densidade de 0,94 g/cm³, módulo de Young de 104 MPa, fornecido pela Arkema. Sua estrutura molecular está apresentada na Figura 8 e a ficha técnica no Anexo D.

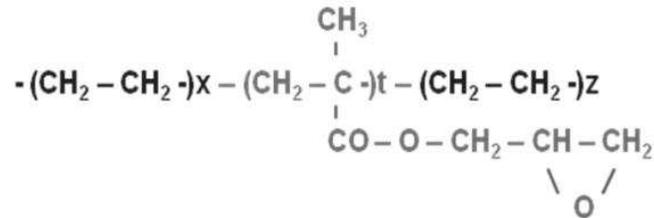


Figura 8 - Estrutura molecular do copolímero de etileno – metacrilato de glicidila

Fonte: Brito (2011)

Argila

A argila bentonítica utilizada foi a do tipo comercial Brasgel PA (sódica ativada) fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB. Neste trabalho a argila bentonítica natural foi denominada com a abreviatura de BraNa, e após a organofilização passou a ser denominada como BraWB.

Tensoativo

O tensoativo utilizado para a modificação química da argila foi o sal quaternário de amônio Praepagen WB[®] (Cloreto de diestearil dimetil amônio), com 80% de matéria ativa, fornecido pela Clariant. Na Figura 9 está representada a estrutura molecular deste surfactante. No Anexo E encontra-se a ficha técnica deste tensoativo.

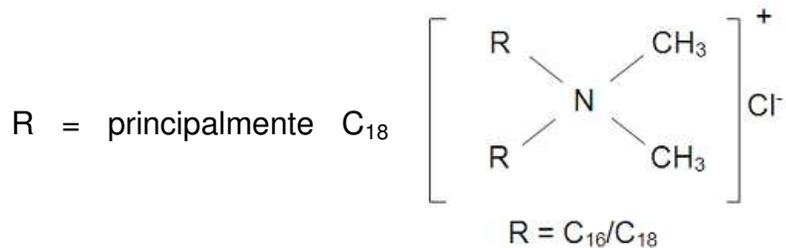


Figura 9 - Estrutura molecular do tensoativo Praepagen WB[®]

Fonte: Rodrigues (2009)

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação da argila organofílica

Para a organofilização da argila bentonítica BraNa, foi necessário realizar um tratamento orgânico com a adição de sal quaternário de amônio Praepagen WB[®], baseando-se na capacidade de troca catiônica (CTC) da argila. A capacidade de troca de cátions (CTC) desta argila é de 90 meq/100g de argila (determinada pelo método de adsorção de azul de metileno - ASTM C 837-84) (CUNHA, 2011).

Foram preparadas dispersões contendo 768 mL de água destilada e 32 g de argila. A argila foi adicionada aos poucos sob agitação mecânica concomitante sendo mantida nestas condições por 20 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo água destilada e o tensoativo (232 mL de água para 22,29 g de tensoativo). A agitação permaneceu por mais 20 minutos. Terminada essa etapa, a solução foi deixada em repouso por 24 horas e em seguida foi lavado com 2000 mL de água destilada e filtrado em sistema a vácuo para ser retirado o excesso de tensoativo. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, por um período de 48 horas e por fim, desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos, que foram passados em peneira ABNT nº 200 ($d = 74\text{ }\mu\text{m}$) para serem posteriormente caracterizados. Esta metodologia foi utilizada com base no trabalho de Díaz (1994). Após a organofilização com o tensoativo Praepagem WB[®], a argila foi denominada com a abreviatura de BraWB.

Para melhor entendimento da metodologia adotada, na Figura 10 está apresentado o fluxograma com as etapas realizadas.

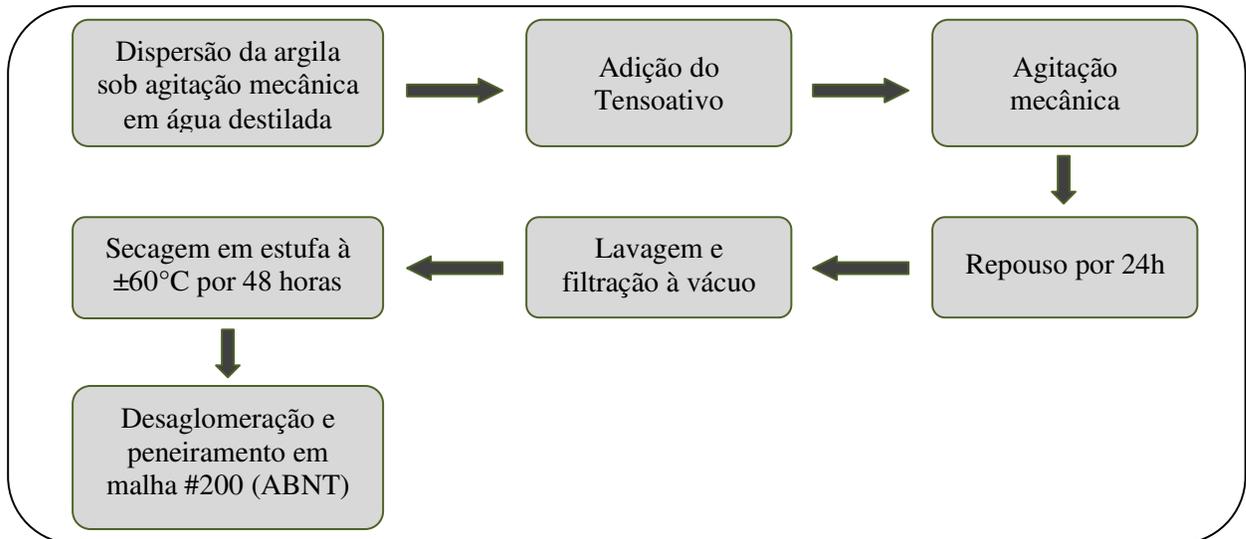


Figura 10 – Fluxograma com as etapas de organofilização da argila

4.2.2 Preparação dos concentrados

Foram preparados dois tipos de concentrados: o primeiro tipo contendo apenas os materiais poliméricos (PLA/Modificador polimérico), e o segundo tipo de concentrado composto por materiais poliméricos e argila organofílica (PLA/Modificador polimérico + Argila). Todos os concentrados foram preparados em um homogeneizador termocinético modelo MH-50H da marca MH equipamentos. O tempo de mistura foi em torno de 60 segundos.

Ao final foram obtidos sistemas: PLA/B-150, PLA/Paraloid, PLA/E-GMA, PLA/B-150+Argila, PLA/Paraloid+Argila e PLA/E-GMA+Argila, onde os cálculos com as proporções de cada material na formulação encontram-se no Apêndice A.

Durante a obtenção dos sistemas, observou-se que quando o processamento era feito com o PLA e o E-GMA, o mesmo não resultava em uma boa dispersão na extrusora, dado que o concentrado obtido no homogeneizador ficava bastante borrachoso, dificultando assim a sua trituração no moinho de facas. Ou seja, o material triturado apresentava grânulos de tamanhos diferenciados, tendo a maioria uma granulometria bem maior que o usual, e estes quando eram colocados na extrusora tinham certa resistência para passar pelo alimentador, restando, ao final da extrusão, boa parte desses grânulos maiores, correspondentes ao E-GMA ou mesmo PLA/E-GMA, de forma que o extrudado obtido não resultava em uma proporção fiel a desejada (90/10). Logo, a fim de verificar melhor a eficiência do E-GMA nas propriedades do PLA

foi adotado um método a mais, onde apenas para o sistema PLA/E-GMA foi eliminada a etapa de obtenção do concentrado, conseqüentemente não houve mistura no homogeneizador, e a dispersão ocorreu diretamente na extrusora. Os resultados obtidos estão apresentados no Apêndice B.

4.2.3 Dispersão do concentrado na extrusora

Os concentrados obtidos na etapa anterior foram granulados e secos sob vácuo a 80 °C por 4 horas e em seguida foram misturados ao PLA em proporções 90/10 (PLA/Modificador polimérico) e 90/10 + 3 pcr, para os sistemas com argila organofílica (BraWB). A dispersão ocorreu em uma extrusora dupla rosca co-rotacional modular, modelo ZSK de 18 mm da Cooperion-Werner-Pfleiderer.

Para todas as misturas, as seguintes condições de processo foram utilizadas na extrusora:

- taxa de alimentação dos materiais na extrusora – 5 Kg/h (alimentação gravimétrica);
- velocidade das roscas – 200 rpm;
- perfil de temperatura nas zonas do cilindro da extrusora, cabeçote e matriz – 180°C nas sete zonas.

A configuração da rosca foi montada com zonas de mistura constituída por elementos de mistura distributivos (Barril 9) e dispersivos (Barris 2, 3, 5, 6, 7 e 8) com diferentes geometrias, conforme pode ser visto na Figura 13.

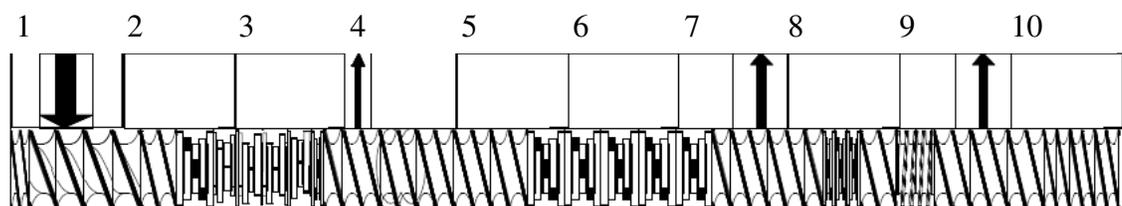


Figura 11 – Perfil de rosca com os elementos utilizados

4.2.4 Moldagem das amostras

Os corpos de prova para os ensaios de resistência à tração, resistência ao impacto e HDT foram moldados por injeção, utilizando-se uma injetora FLUIDMEC, Modelo H3040. A temperatura de moldagem foi de 160 °C, com tempo de ciclo de molde fechado de 25 segundos e temperatura de resfriamento de 20 °C.

As Figuras 11 e 12 apresentam os fluxogramas detalhados das etapas de processamento das amostras.

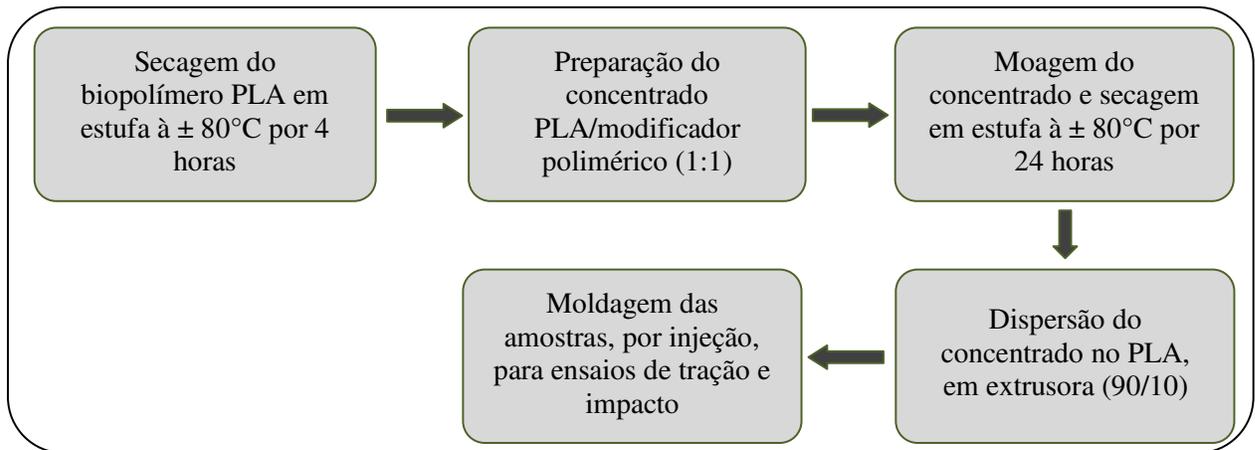


Figura 12 – Fluxograma com as etapas de obtenção dos compostos sem argila

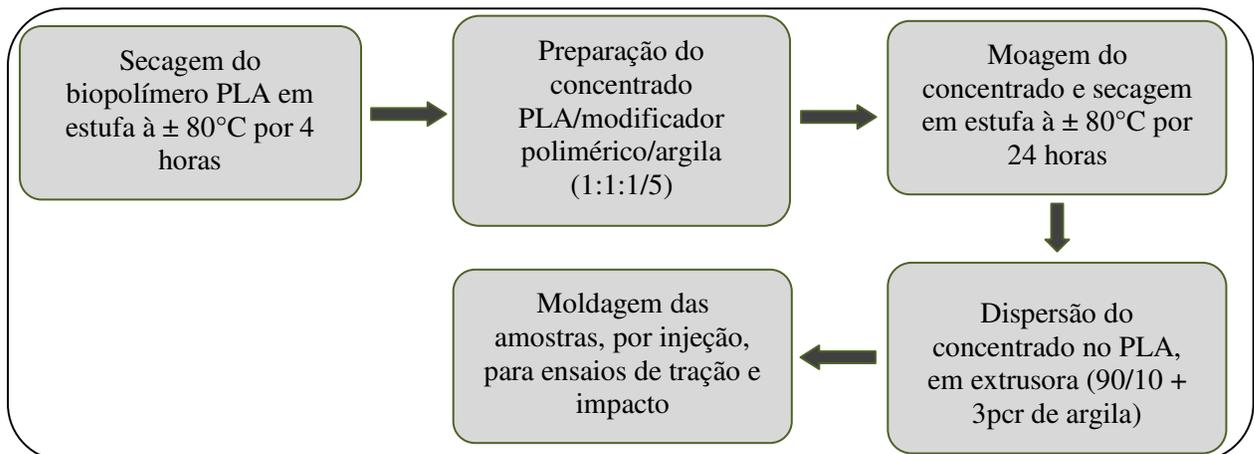


Figura 13 – Fluxograma com as etapas de obtenção dos compostos com argila

4.3 Caracterização dos materiais

4.3.1 Difração de raios X (DRX)

Para analisar e comparar o grau de intercalação do tensoativo na argila organofílica, bem como o grau de dispersão do modificador polimérico e da argila na blenda foi utilizado o difratômetro de raios X em aparelho XRD-6000 Shimadzu (radiação Cu K α) operando na faixa de 2θ de 1,5 a 10 graus para as argilas e 2 a 30 graus para os sistemas.

4.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR das argilas foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho da Perkin Elmer, modelo Spectrum 400 FT Mid-IR, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} , no modo reflectância (ATR). Esta técnica foi utilizada para avaliar a presença de bandas do tensoativo na argila após o processo de organofilização.

4.3.3 Análise termogravimétrica (TG)

As análises foram conduzidas em aparelho TGA 50 da Shimadzu, com taxa de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de 25 a 800 $^{\circ}\text{C}$ para as argilas e de 25 a 650 $^{\circ}\text{C}$ para os sistemas, a atmosfera de nitrogênio foi utilizada nos dois casos. Esta técnica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica do tensoativo após a incorporação na argila, bem como para avaliar a estabilidade térmica do PLA após a incorporação dos modificadores poliméricos bem como da argila aos sistemas.

4.3.4 Ensaio mecânico de tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em um equipamento AG-IS da Shimadzu, operando a uma velocidade de 50 mm/min , de acordo com a norma

ASTM D 638. Uma média de dez corpos de prova foram ensaiados para cada composição.

4.3.5 Ensaio mecânico de impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em equipamento do tipo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75 J, de acordo com a norma ASTM D 256. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST. Uma média de dez corpos de prova foram ensaiados para cada composição.

4.3.6 Temperatura de Distorção Térmica (HDT)

A temperatura de distorção térmica (HDT) dos sistemas foi verificada, conforme a norma ASTM D 648, em um equipamento Davenport, modelo 09z64, com tensão de 1800 kPa. Os corpos de prova foram imersos em óleo de silicone, com taxa de aquecimento de 120 °C/h. A temperatura foi determinada após o corpo de prova ter defletido 0,25 mm. Foram utilizados quatro corpos de prova correspondente a cada sistema. Uma média de 4 corpos de prova foram ensaiados para cada composição.

4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica foi feita em microscópio eletrônico de varredura em equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu, com ampliações de 3000x. As superfícies de fratura das amostras entalhadas, resultantes do ensaio de resistência ao impacto, foram recobertas com ouro usando um SPUTTEER COATER SCDO 50 da BAL-TEC.

4.3.8 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram conduzidas em aparelho DSC Q20 da TA Instruments, empregando temperatura ambiente até 250°C, taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. Foi utilizado um porta amostra de alumínio fechado e o peso da amostra de aproximadamente 5 mg. A técnica foi utilizada para avaliar possíveis

mudanças nas transições térmicas e cristalinidade dos polímeros presentes na mistura com e sem a presença de argila organofílica.

4.3.9 Ensaio reológico por reometria oscilatória em regime viscoelástico linear

O comportamento reológico dos sistemas foi verificado por meio de parâmetros reológicos viscoelásticos lineares em reômetro oscilatório MCR 301 da Anton Paar. A geometria das placas utilizada foi do tipo discos paralelos com diâmetro de 25 mm. O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio e com espaçamento de 1 mm entre as placas, com varredura de frequência variando de 650 a 0,1 rad/s e temperatura de 180 °C. Antes dos ensaios reológicos foi realizada uma varredura de deformação em todas as amostras para determinar a região de viscoelasticidade linear.

Este ensaio consiste em aplicar uma tensão oscilatória $\sigma(t)$ de amplitude constante (σ_0) na amostra, fazendo-se uma varredura de frequência (ω) a temperatura constante. A tensão aplicada causa uma deformação $\gamma(t)$ na amostra de amplitude γ_0 .

4.3.10 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

As propriedades térmicas dinâmico-mecânicas dos sistemas foram analisadas a partir de dados obtidos em reômetro da Anton Paar MCR 301 operando no modo DMTA torção, a uma frequência de 1 Hz, com temperatura variando da temperatura ambiente a 150°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera normal. Esta técnica foi utilizada para obter dados acerca do efeito dos modificadores bem como da argila, a partir de informações do módulo elástico (armazenamento E'), módulo de dissipação viscosa (perda E'') e do amortecimento mecânico (E''/E').

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

5.1.1 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 14 estão ilustrados os espectros de difração de raios X das argilas BraNa e BraWB. No espectro da argila BraNa, observa-se o surgimento de reflexões, com máximo em $2\theta \sim 6,72^\circ$, referente ao plano 001 da montmorilonita, cuja distância interplanar basal (d_{001}) está apresentada na Tabela 1. Na argila BraWB, além da reflexão com menor intensidade $2\theta \sim 6,96^\circ$, foram observadas o surgimento de mais duas reflexões, bem definidas, em valores de 2θ menores que 6° e, portanto, com valores de d_{001} superiores (ver Tabela 1), o que indica que ocorreu troca iônica entre os cátions orgânicos do tensoativo com os cátions de sódio presentes entre as camadas da argila em duas populações distintas de distâncias interplanar. O mesmo comportamento também foi verificado por Rodrigues (2009) e Barbosa (2009) utilizando o mesmo tensoativo na organofiliação de argila bentonítica.

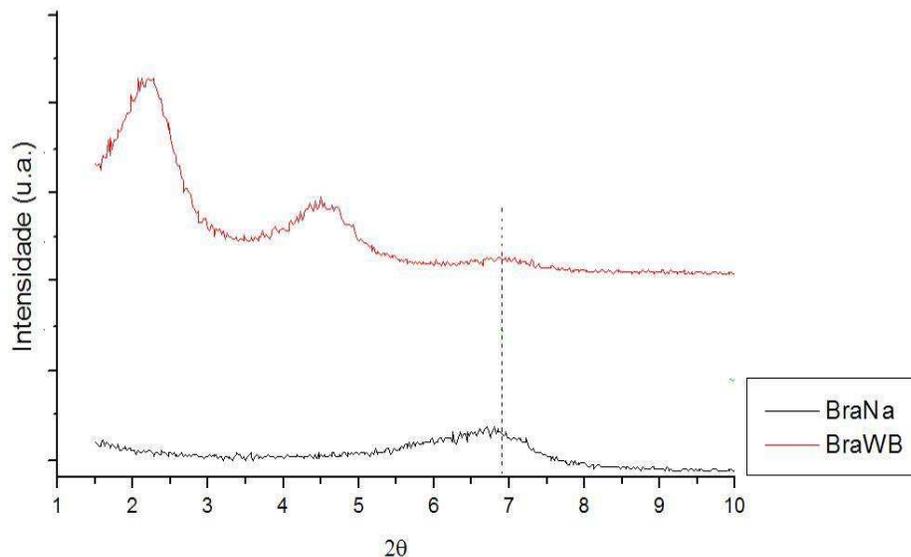


Figura 14 – Difração de raios-X das argilas sódica (BraNa) e organofílica (BraWB).

Tabela 1 - Distância Interplanar basal d_{001} das argilas sódica (BraNa) e organofílica (BraWB).

Argila	2 θ	$d_{(001)}$ (Å)
Brasgel sódica (BraNa)	6,72	13,13
Brasgel organofílica (BraWB)	6,96	12,68
	4,32	20,43
	2,20	40,12

5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 15 estão ilustrados os espectros na região do infravermelho das argilas BraNa e BraWB. Os espectros de absorção na região do infravermelho da argila, após o tratamento com o tensoativo Praepagem WB[®], revelam a presença de novas bandas: a 2930 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2 ; a 2850 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 e a 1480 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. Estes grupos fazem parte da estrutura química do tensoativo (ver estrutura molecular no gráfico da Figura 15) o que indica a presença do mesmo na argila. Em todos os espectros observam-se a presença de absorções a 3425 e 3637 cm^{-1} , derivadas da presença de hidroxilas; a 1633 cm^{-1} , correspondente a água adsorvida; a 1007 cm^{-1} , típicas das ligações Si-O-Si e nas faixas de 900 e 767 cm^{-1} , características das camadas octaédricas da argila. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por outros autores que utilizaram as mesmas argilas, o mesmo tensoativo e o mesmo método de organofilização (FERREIRA, 2009; RODRIGUES, 2007; BARBOSA, 2009).

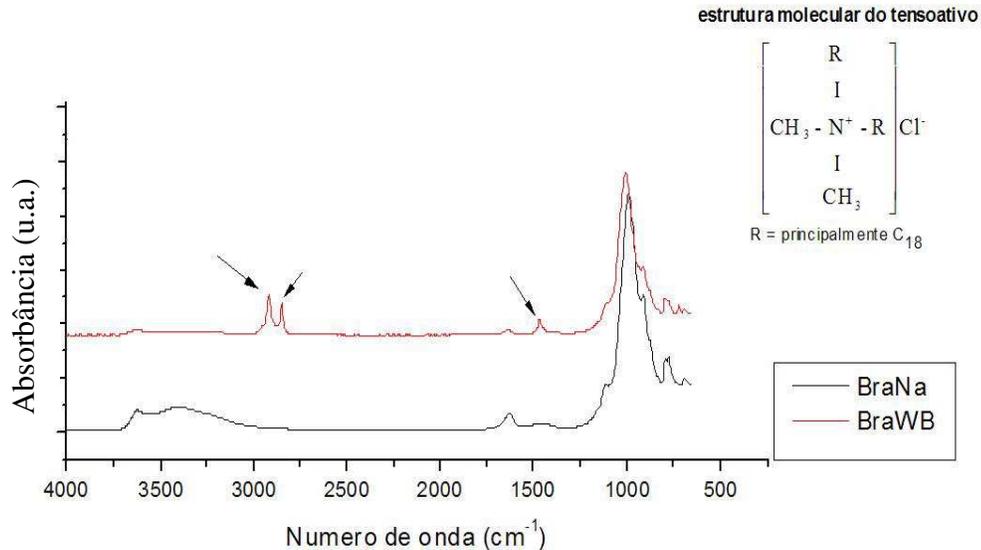


Figura 15 – Espectros na região do Infravermelho das argilas sódica (BraNa) e organofílica (BraWB).

5.1.3 Análise Térmica (TG/DTG)

Nas Figuras 16 e 17, estão ilustradas as curvas de análises termogravimétricas (TG) e suas diferenciais (DTG), respectivamente, das argilas BraNa e BraWB. Os resultados de TG ilustrados na Figura 16 para a argila BraNa, demonstram uma perda de massa em torno de 13% na faixa de temperatura entre 50 e 140 °C, referente a evaporação de água livre e adsorvida, e 5% entre 400-700 °C, referente a desidroxilação do argilomineral. Na argila BraWB ocorreu uma perda de água de aproximadamente 2,5 % de massa até 100 °C, o que indica um caráter mais hidrofóbico da argila depois da modificação. Uma grande perda de massa foi registrada entre 230-800 °C, proveniente da decomposição do tensoativo e transformação em subprodutos voláteis. É interessante registrar que a perda de massa do tensoativo tem início acima de 200°C, fato importante pois a argila organofílica foi misturada com o polímero na temperatura de 180°C e neste caso, o tensoativo apresenta-se estável termicamente. Para melhor visualização das faixas de temperaturas relativas às perdas de massa, foram obtidas as curvas DTG (Figura 17) de cada sistema. As curvas de DTG apontam picos endotérmicos que enfatizam a quantidade de perda de massa perdida em cada faixa de temperatura, e para um desses picos observa-se, na curva correspondente a argila BraNa, uma banda endotérmica, com máximo em torno de 700°C referente

provavelmente a destruição do retículo cristalino do argilomineral, conforme verificado por Rodrigues (2007), Barbosa (2009) e Ferreira (2009).

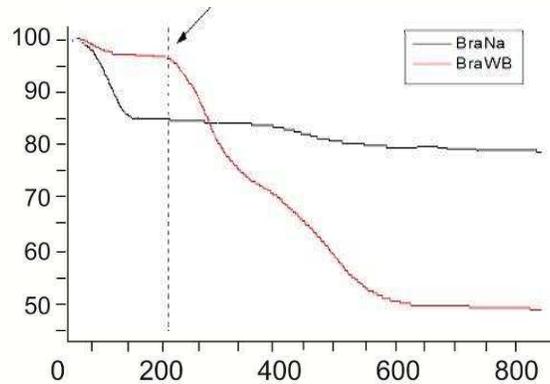


Figura 16 – Curvas termogravimétricas das argilas BraNa e BraWB.

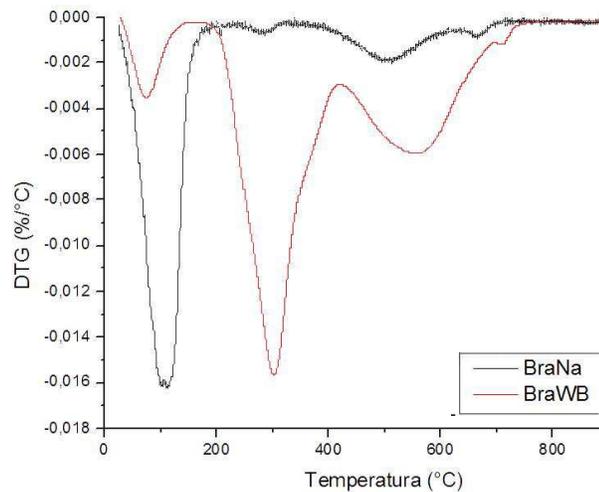


Figura 17 – Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) das argilas BraNa e BraWB

5.2 CARACTERIZAÇÕES DOS SISTEMAS PLA/MODIFICADOR POLIMÉRICO E PLA/MODIFICADOR POLIMÉRICO+ARGILA

5.2.1 Difração de raios X (DRX)

Nas Figuras 18 e 19 estão representadas as difrações de raios X do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente. O gráfico sem deslocamento, para melhor visualização da intensidade dos picos dos sistemas PLA/Modificador Polimérico, encontra-se no Apêndice D. Pode-se observar, em ambas as figuras que o PLA puro apresenta uma reflexão alargada

aproximadamente entre 8 e 26°. Este alargamento indica que o PLA apresenta baixa cristalinidade sob as condições de moldagem utilizadas. Quando o PLA apresenta uma cristalinidade considerável, o resultado de DRX apresentará um pico intenso em torno dos 20° (CARRASCO *et al.*, 2014; BRITO, 2011). Conforme se pode observar na Figura 18, o uso dos modificadores poliméricos interferiu levemente na cristalinidade do PLA, mantendo-o amorfo e com aspecto transparente com o uso dos modificadores B-150 e Paraloid, a base de metacrilato de metil-butadieno-estireno (MBS) e metacrilato de metil-acrilato de butil (AIM), respectivamente, provavelmente por ambos serem amorfos. A mistura com o modificador polimérico E-GMA, apresentou um pico pouco intenso, próximo de 22° referente à difração de planos cristalinos, resultantes da cristalização de moléculas de polietileno presentes no E-GMA. Esta cristalização resultou em um aspecto mais opaco, notado a olho nu, colocando os corpos de prova lado a lado, conforme pode ser observado no Apêndice C. Na Figura 19, a técnica de DRX foi utilizada para avaliar a dispersão da argila nas misturas poliméricas, ou seja, a formação de nanocompósito com estrutura do tipo intercalada ou esfoliada. Conforme se observa na figura, nas três composições com argila, houve o surgimento de picos alargados abaixo de 5°, sugerindo a formação de nanocompósitos com predominância de estruturas do tipo intercalada.

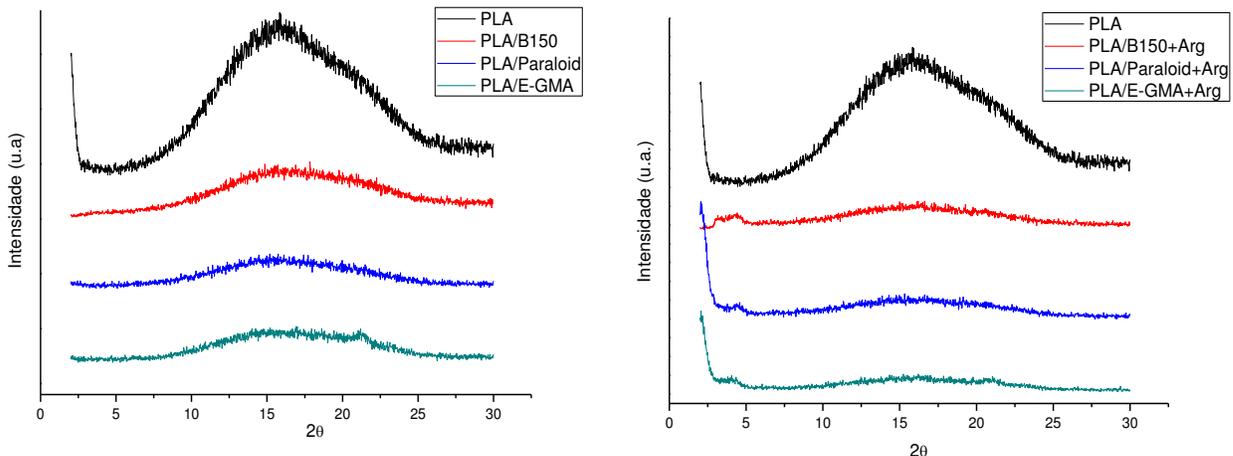


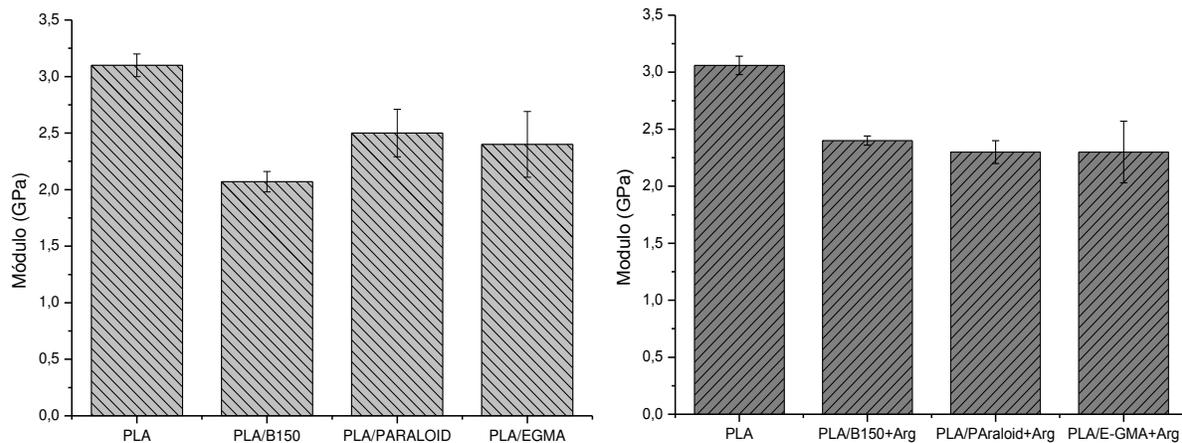
Figura 18 e 19 – Difractogramas de raios X do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente.

5.2.2 Ensaio Mecânico de Tração

Nas Figuras de 20 a 27 estão representados os resultados obtidos no ensaio mecânico de tração: módulo, resistência a tração (tensão máxima no escoamento),

alongamento e tenacidade, respectivamente, do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila.

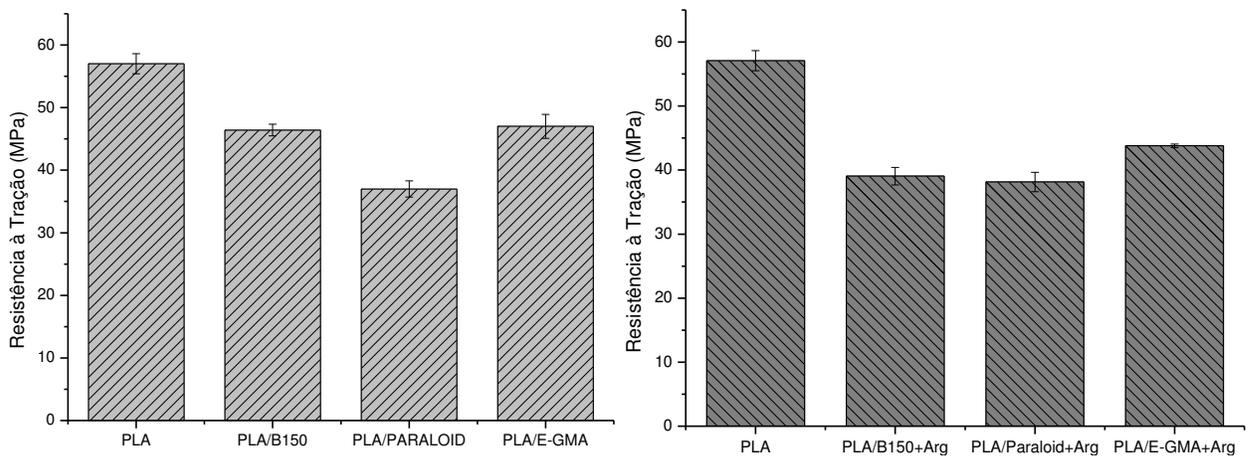
Nas Figuras 20, 21, 22 e 23 pode-se observar que tanto o módulo quanto a resistência à tração apresentaram redução, comparando com os dados do PLA puro, tanto para os sistemas PLA/Modificador polimérico quanto para os sistemas PLA/Modificador polimérico+Argila. Este resultado pode ser atribuído a característica flexível das estruturas dos modificadores poliméricos, tipo elastoméricas. Na Figura 20, observa-se que o módulo do sistema com o modificador B-150 foi menor em relação aos outros dois, provavelmente em função da estrutura interna do mesmo conter polibutadieno que é um elastômero muito flexível, cuja Tg é em torno de -80 °C. Quando a argila foi adicionada, ver Figura 21, o módulo do sistema com o B-150 aumentou enquanto dos outros dois não sofreu alteração significativa, considerando a amplitude do desvio padrão. Como a matriz polimérica é a mesma para ambos os sistemas, pode-se inferir que para o sistema com o B-150, as partículas de argila diminuíram a mobilidade da fase elastomérica de polibutadieno, contribuindo para o aumento na rigidez do sistema. Alves (2012) também observaram redução do módulo de elasticidade quando argila foi acrescentada ao sistema PLA/BPE e o oposto quando acrescentou EMA ao PLA.



Figuras 20 e 21 – Módulo de Elasticidade do PLA puro e dos Sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente

Na Figura 22, observa-se que a resistência a tração (medida pela tensão máxima no escoamento) dos sistemas diminuiu, sendo menor para o sistema com o modificador Paraloid. Na Figura 23, observa-se que a adição de argila não alterou significativamente esta propriedade, exceto para o sistema com o Paraloid que aumentou discretamente

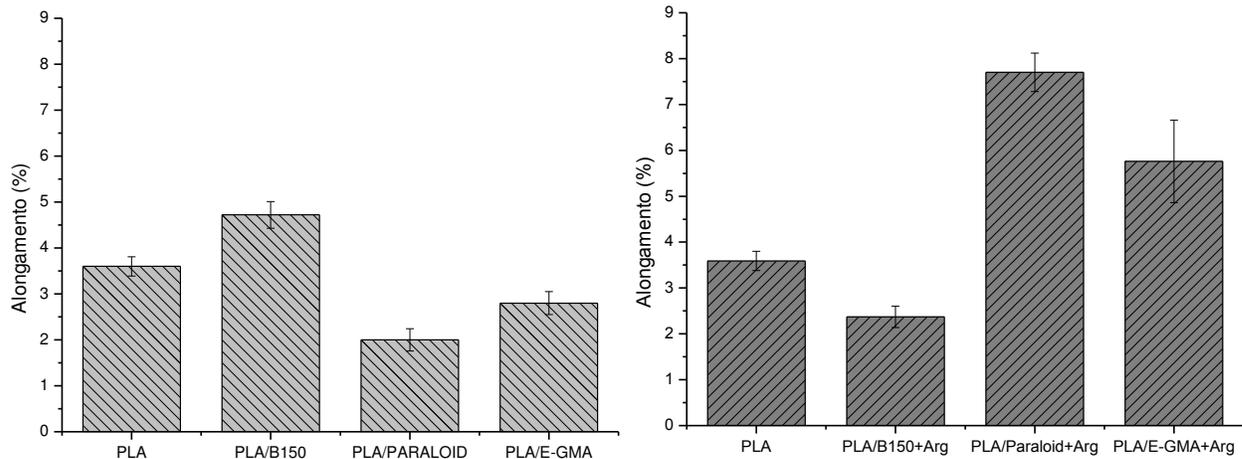
comparando ao mesmo sistema sem a argila. Esta propriedade dependente do grau de dispersão e da interação das partículas de argila com a matriz polimérica e com a fase dispersa dos modificadores poliméricos. Conforme observado nas análises de DRX, nenhum sistema com argila apresentou esfoliação completa das partículas, isto sugere que os sistemas contêm aglomerados de partículas que podem concentrar tensões e diminuir a resistência a tração. Alves *et al.* (2012) também observaram redução da resistência a tração no sistema PLA/BPE quando foi incorporada a argila, já no sistema sem argila composto por PLA/EMA, observaram o aumento dessa propriedade. Melhorias dessa propriedade foram verificadas por Yu *et al.* (2007) ao misturar PLLA/PCL, sem fazer adição da argila, e por Zhang *et al.* (2008) que teve melhoria de 48,81 MPa comparando a blenda PLA/HBP com o PLA puro. Enquanto que Kumar *et al.* (2010) não verificaram alteração nessa propriedade quando misturaram PLA com PBAT.



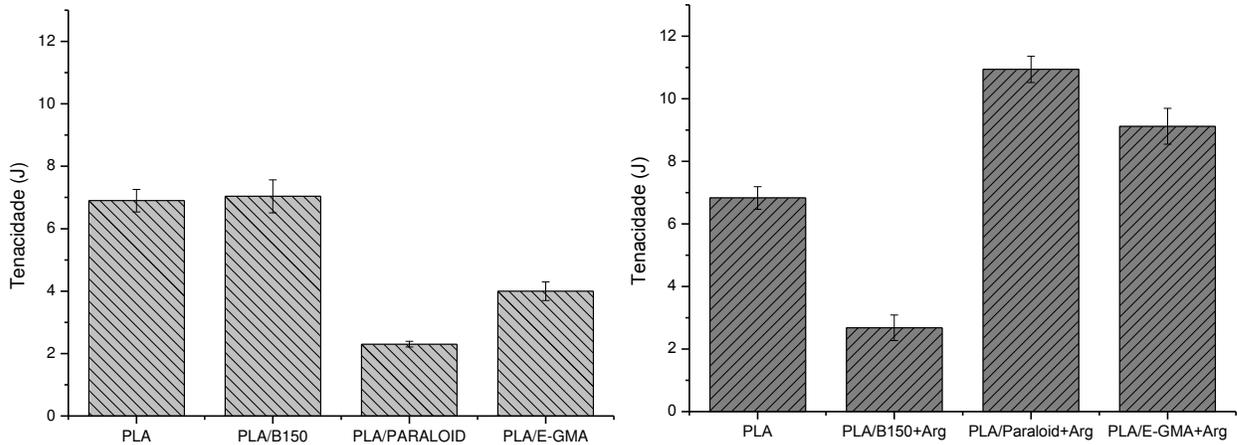
Figuras 22 e 23 – Tensão Máxima do PLA puro e dos Sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente

Os resultados de alongamento até a ruptura e a tenacidade sob tração estão ilustrados nas Figuras 24 a 37. Nas Figuras 24 e 26, o alongamento até a ruptura e a tenacidade do sistema com o modificador polimérico B-150, respectivamente, foram maiores em relação à matriz de PLA e dos demais sistemas. Conforme discutido anteriormente, a fase elastomérica de polibutadieno presente pode ter contribuído para este aumento. Já com a presença de argila, ver nas Figuras 25 e 27, este sistema apresentou redução no alongamento até a ruptura e na tenacidade. Este comportamento corrobora com o aumento da rigidez conforme observado na Figura 21 por meio do aumento do módulo. Para os outros dois sistemas, com os modificadores

Paraloid e com o E-GMA, houve um aumento significativo no alongamento até a ruptura e, por conseguinte, na tenacidade, indicando que o comportamento do PLA passou de frágil para dúctil, após a incorporação dos modificadores, conforme observado nas Figuras 25 e 27, respectivamente, e nas curvas tensão X deformação apontadas no Apêndice E. Em relação aos sistemas PLA/Modificador polimérico+Argila, é provável que o aumento dos valores esteja relacionado à ação da argila como barreira impedindo a coalescência das fases do modificador polimérico, enquanto que a diminuição pode ser atribuída ao fato de que a argila não agiu como barreira e ainda atuou como um concentrador de tensão (Observar no Apêndice E). Na literatura revisada, a redução do alongamento foi verificada apenas por Zhang *et al.* (2008) quando acrescentou 20% de HBP ao PLA, o oposto foi verificado quando usado apenas 10% desse mesmo modificador, resultando em melhorias de 43% do alongamento. Melhorias dessa mesma propriedade também foram verificadas por Yu *et al.* (2007) com PLLA/PCL, por Oyama (2009) que aumentou o alongamento em 40 vezes com relação ao PLA puro quando adicionou ao mesmo o modificador E-GMA, fato que neste trabalho só foi atingido com a presença da argila no sistema. Brito *et al.* (2012) conseguiram aumentar o alongamento com a mistura tanto do E-GMA quanto do EMA-GMA no PLA.



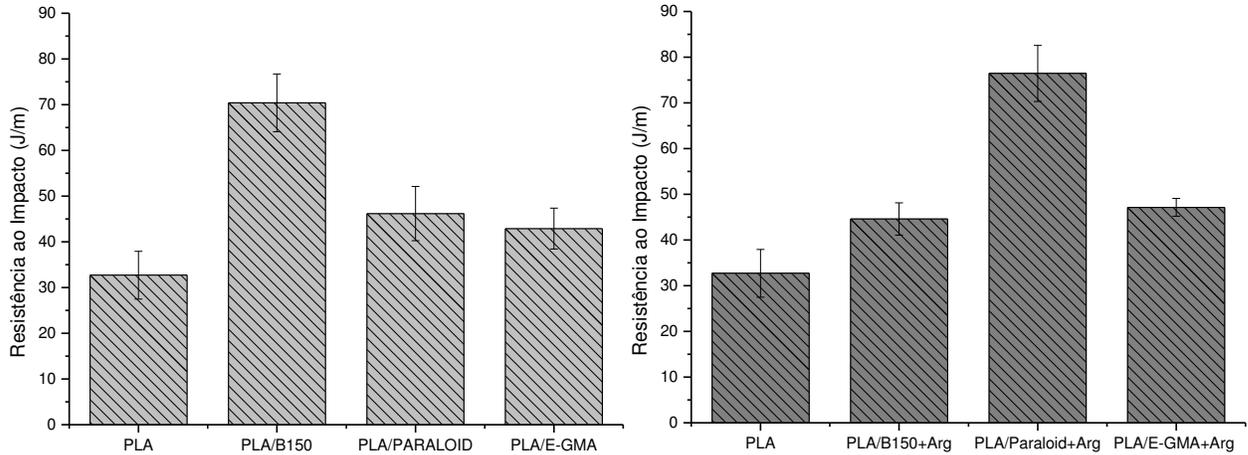
Figuras 24 e 25 - Alongamento até a ruptura do PLA puro e dos Sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente



Figuras 26 e 27 - Tenacidade do PLA puro e dos Sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente

5.2.3 Ensaio Mecânico de Impacto

Nas Figuras 28 e 29, têm-se os resultados de resistência ao impacto para o PLA puro e para os sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente. Na Figura 28, observa-se um aumento da resistência ao impacto em todos os sistemas em relação à matriz de PLA, sendo que para o sistema com o modificador B-150, o aumento foi bastante significativo, em torno de 115%, tal melhoria também foi observada por Melhado e Forte (2012), quando a utilização de 8% de modificador de impacto Biostrenght 150 produziu aumento superior a 100% na resistência ao impacto, comparada ao PLA puro. Com a presença de argila, ver Figura 29, este sistema apresentou menor resistência ao impacto, quando comparado com os outros dois sistemas, mesmo assim ainda foi superior a resistência da matriz de PLA. Estes resultados corroboram com os obtidos no ensaio de tração. A presença da argila influenciou a resistência ao impacto dos sistemas com os modificadores Paraloid e com o E-GMA, sendo que para o primeiro o aumento foi surpreendente de quase 100%. Tais melhorias se devem, conforme descrito anteriormente, pela característica elastomérica dos modificadores poliméricos, e especificamente no sistema PLA/Paraloid+Argila, pelo fato da argila ter influenciado na morfologia do sistema. Kumar *et al.* (2010) ao adicionarem GMA (3 – 5%) ao sistema PLA/PBAT obtiveram melhoria da resistência ao impacto (26,5 – 51,7 %). E Alves *et al.* (2012), obtiveram melhorias de tal propriedade quando incorporaram argila ao sistema PLA/BPE.

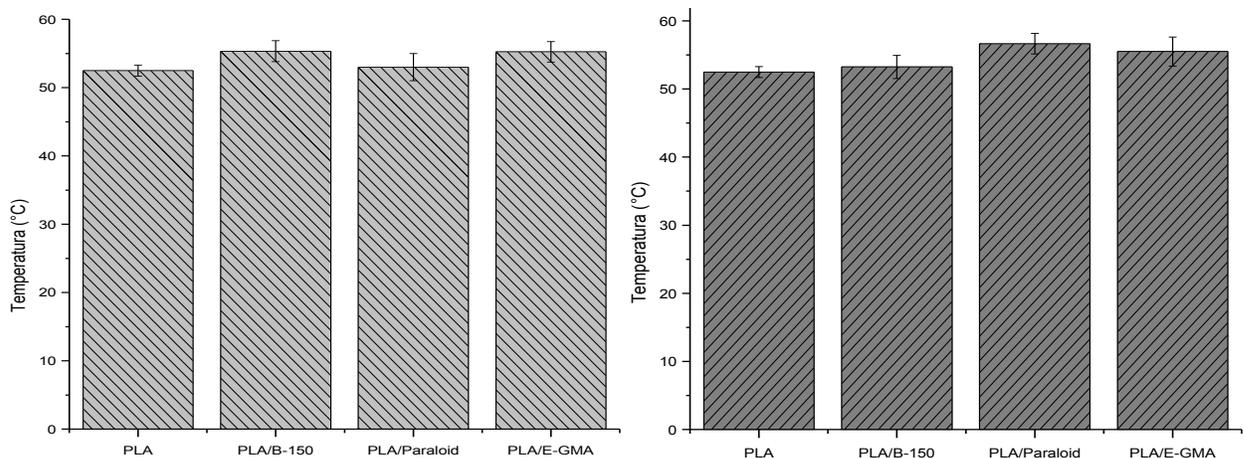


Figuras 28 e 29 – Resistência ao impacto do PLA puro e dos Sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente

5.2.4 Temperatura de Distorção Térmica (HDT)

As Figuras 30 e 31 ilustram os valores da temperatura de distorção térmica (HDT) para o PLA puro e para os sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente.

Observa-se que a temperatura de distorção térmica aumentou discretamente em todos os sistemas, sendo um resultado positivo dado que a incorporação dos modificadores poliméricos e da argila aproximaram a HDT à T_g do PLA (60 °C). Porém, se forem observados os valores da HDT dos sistemas nota-se que não ocorreram alterações significativas de temperatura quando inseridos no PLA os modificadores poliméricos bem como a argila. Pereira e Morales (2014) também não observaram alteração significativa nos valores de HDT quando incorporaram aditivos ao PLA.



Figuras 30 e 31 - Temperatura de distorção térmica (HDT) do PLA puro e dos Sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente

Na Tabela 2 estão apresentados os dados dos valores obtidos nos ensaios mecânicos de tração e impacto e os valores de HDT dos sistemas.

Tabela 2 - Valores das propriedades mecânicas e de HDT do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila.

AMOSTRAS	E (GPa)	R. T. (MPa)	A. F. (%)	R. I. (J/m)	HDT (°C)
PLA	3,07 ± 0,08	57,08 ± 1,58	3,59 ± 0,21	32,71 ± 5,21	52,75 ± 0,80
PLA/B-150	2,07 ± 0,21	46,40 ± 0,93	4,72 ± 0,29	70,41 ± 6,33	55,33 ± 1,53
PLA/Paraloid	2,50 ± 0,29	37,00 ± 1,30	2,00 ± 0,24	46,18 ± 5,94	53,00 ± 2,00
PLA/E-GMA	2,40 ± 0,29	47,00 ± 1,90	2,00 ± 0,25	42,90 ± 4,45	55,25 ± 1,50
PLA/B-150 + Arg	2,40 ± 0,04	39,06 ± 1,37	2,37 ± 0,23	44,59 ± 3,54	53,25 ± 1,70
PLA/Paraloid + Arg	2,30 ± 0,10	38,14 ± 1,50	7,70 ± 0,42	76,44 ± 6,15	56,66 ± 1,52
PLA/E-GMA + Arg	2,30 ± 0,27	43,79 ± 0,27	5,76 ± 0,90	47,14 ± 1,94	55,50 ± 2,12

Onde:

E = Módulo de Elasticidade

R. T. = Resistência à Tração

A. F. = Alongamento Final

R. I. = Resistência ao Impacto

HDT = Temperatura de Distorção Térmica

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias obtidas do PLA puro, PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, estão apresentadas nas Figuras de 32 a 41, bem como os resultados obtidos por EDS (Espectrometria de energia dispersiva). Analisando as imagens percebe-se que o PLA puro (Figura 32) apresenta uma superfície densa e lisa, característica de materiais frágeis. É perceptível a presença de algumas regiões brancas, as quais devem corresponder a pequenas deformações plásticas localizadas e/ou prováveis impurezas. O aspecto predominante da superfície de fratura é de uma fratura frágil, o que está relacionado com a baixa resistência ao impacto.

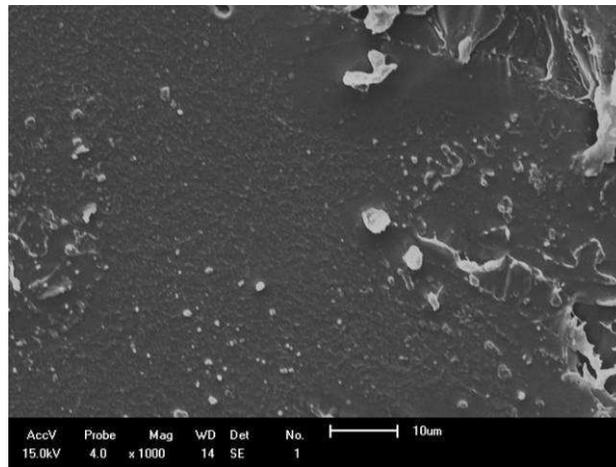
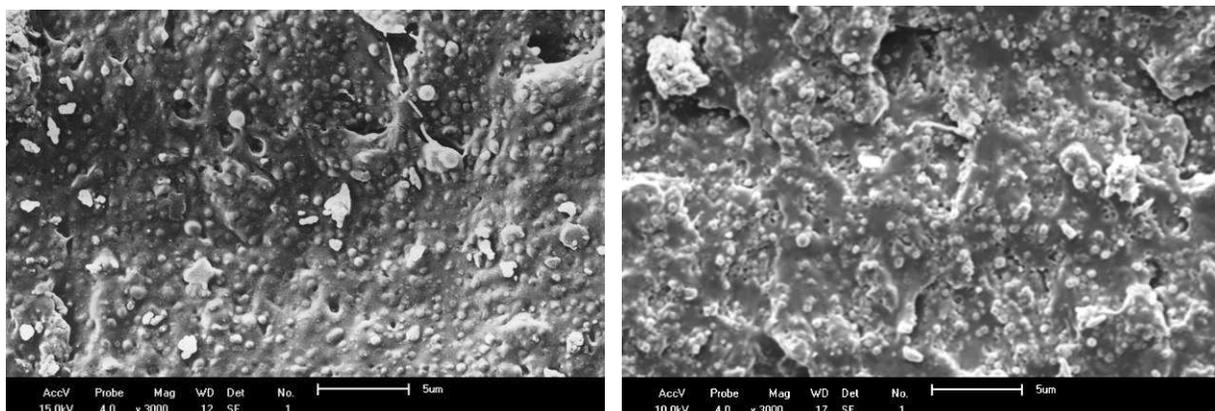


Figura 32 – Fotomicrografia com aumento de 1000x do PLA Puro

Já na Figura 33, percebe-se a diferença na morfologia quando adicionado o B-150 ao PLA, apresentando domínios esféricos, da ordem de 1 μm em média e bem distribuídos por toda a superfície, referentes à fase dispersa do B-150 na matriz de PLA. Um menor tamanho médio de partículas também pode ser responsável pela maior resistência ao impacto e pelo pequeno aumento da tenacificação. E na Figura 34, onde tem PLA/B-150 e argila, observa-se que houve aparentemente uma diminuição de tamanho médio de partículas da fase dispersa, indicando que argila pode ter atuado como “barreira”, diminuindo, assim, a coalescência entre as partículas do modificador de impacto, mas apesar de ter atuado como compatibilizante entre as fases também atuou como concentrador de tensões, justificando a perda de propriedade da resistência ao impacto (páginas 51 e 52). Observa-se ainda a presença de grânulos grandes, que a partir da análise de EDS, Figura 35, confirmou-se que são aglomerados de argila.



Figuras 33 e 34 – Fotomicrografias com aumento de 3000x dos sistemas PLA/B-150 e PLA/B-150+Argila, respectivamente

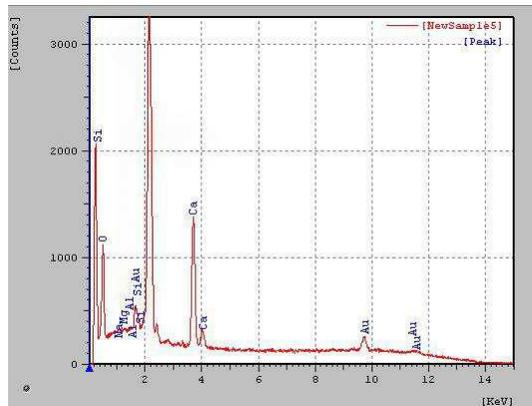
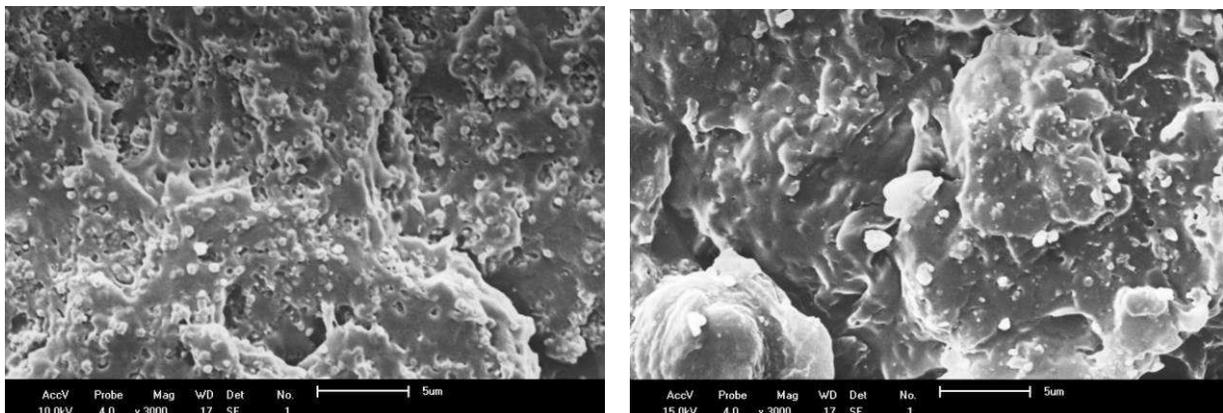


Figura 35 – Resultado de EDS, obtido por MEV, do sistema PLA/B-150+Argila

Na Figura 36, percebe-se a presença de uma fase dispersa, também com presença de domínios esféricos. As partículas dispersas, referentes ao Paraloid, apresentam-se bem distribuídas por toda a superfície do PLA, sugerindo sucesso na etapa de mistura da obtenção da blenda. E na Figura 37, onde tem-se PLA/Paraloid+Argila, também observa-se diminuição de tamanho médio de partículas da fase dispersa, proporcionado pela argila que atuou como “barreira”, diminuindo, assim, a coalescência entre as partículas Paraloid, o que favoreceu a interação entre as fases e pode ter sido responsável pelo aumento considerável da resistência ao impacto (páginas 51 e 52). A ação da argila em diminuir o tamanho de partícula na fase dispersa também foi observada por Yu *et al.* (2007) quando acrescentaram argila ao sistema PLLA/PCL. E por Alves *et al.* (2012) quando incorporaram argila aos sistemas PLA/BPE e PLA/EMA. A Figura 38 aponta o resultado obtido por EDS na análise no sistema PLA/Paraloid+Argila.



Figuras 36 e 37 – Fotomicrografias com aumento de 3000x dos sistemas PLA/Paraloid e PLA/Paraloid+Argila, respectivamente

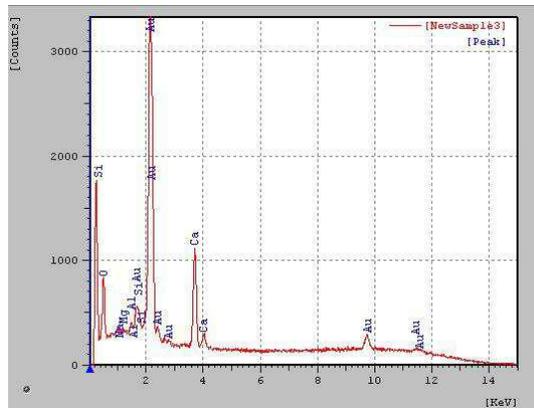
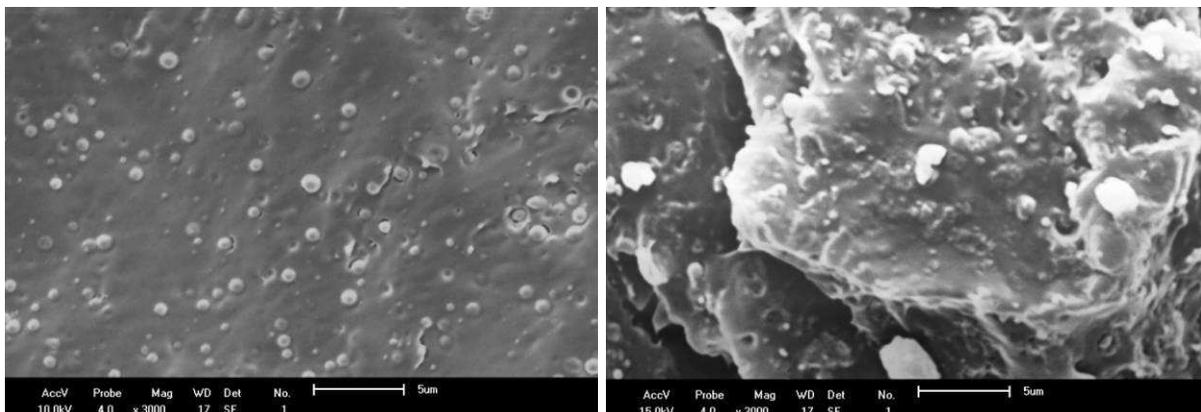


Figura 38 – Resultado de EDS, obtido por MEV, do sistema PLA/Paraloid+Argila

Na Figura 39 tem-se a fotomicrografia do sistema PLA/E-GMA, onde percebe-se a presença de uma fase dispersa, com domínios esféricos bem definidos, e de uma deformação plástica aparente na matriz PLA, o que é característico desse polímero, sugerindo que o E-GMA apesar de estar presente e bem distribuído no sistema, preservou algumas características do PLA, ou seja, indício de que a interação entre as partes não atingiu o objetivo desejado. Na Figura 40, onde tem PLA/E-GMA+Argila, há uma mudança considerável de morfologia, onde fica quase imperceptível a presença das partículas de E-GMA, indicando que a argila pode ter contribuído com a interação entre as fases e que a argila atuou como “barreira”, diminuindo a coalescência entre as partículas do modificador. E há uma boa dispersão das partículas, neste caso a argila veio a favorecer a dispersão do modificador na matriz polimérica. Também percebe-se a presença de grânulos grandes, que a partir da análise de EDS, Figura 41, confirmou-se que são aglomerados de argila.



Figuras 39 e 40 – Fotomicrografias com aumento de 3000x dos sistemas PLA/E-GMA e PLA/E-GMA+Argila, respectivamente

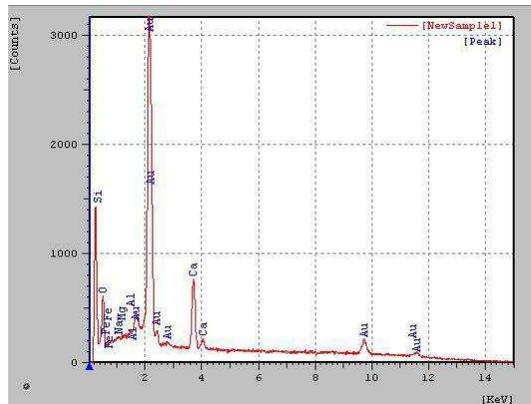


Figura 41 – Resultado de EDS, obtido por MEV, do sistema PLA/E-GMA+Argila

5.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figuras 42 e 43 ilustram as curvas de DSC do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente. Observou-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA puro ocorreu à, aproximadamente, 60 °C, e o aparecimento de um pequeno pico endotérmico logo após a T_g que pode está relacionado com a relaxação de tensões de moldagens, Melhado e Forte (2012) encontraram valores semelhantes. Na Figura 42 verificou-se que a T_g do PLA não foi alterada pela adição dos modificadores poliméricos, conforme também foi observado por Taib *et al.*, (2012), isto pode indicar baixa miscibilidade entre a matriz polimérica de PLA e os modificadores poliméricos. Porém, o sistema com o modificador B-150, não apresentou o pico endotérmico após a T_g , provavelmente este modificador apresente mais afinidade com o PLA e induza menos tensões durante a moldagem. Para os sistemas com argila, ver Figura 43, a T_g do PLA também não foi alterada, apenas para o sistema com B-150, apareceu o pico endotérmico logo após a T_g , idêntico aos demais sistemas, o que sugere que a argila pode ter induzido tensões durante a moldagem.

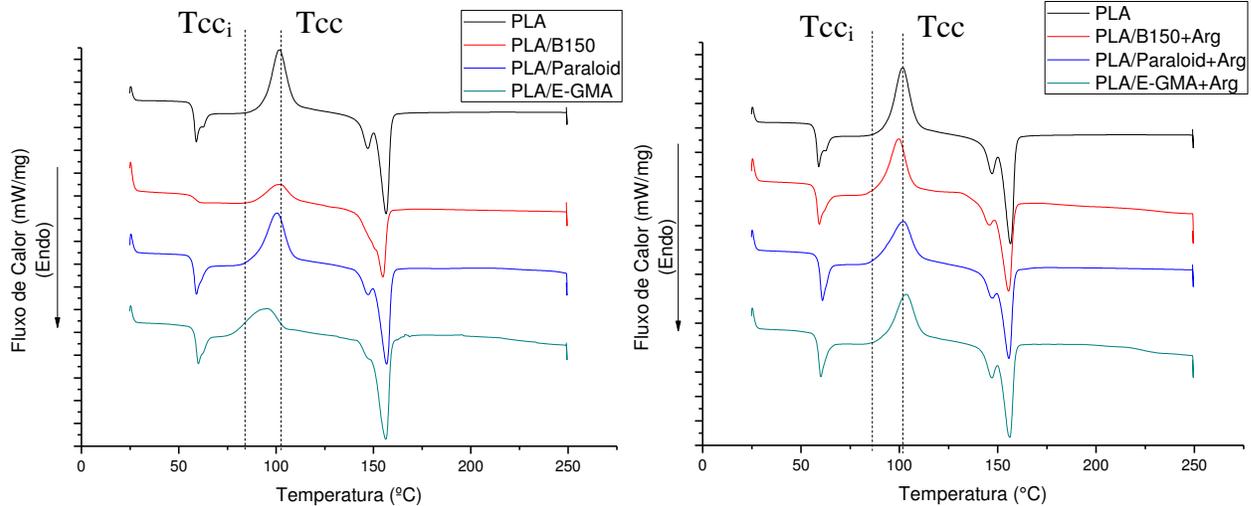
Na Figura 42, a temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) do PLA foi observada com pico em torno dos 100°C, já para os sistemas com os modificadores poliméricos, o pico da T_{cc} e a temperatura de cristalização a frio inicial (T_{cci}) foram deslocados para valores menores o que significa que os modificadores podem ter atuado como “nucleantes” durante a cristalização a frio do PLA. Para os sistemas com argila, Figura

43, tanto a T_{cc} quanto a T_{cci} , foram próximas as do PLA, ou seja, a presença da argila inibiu a ação nucleante dos modificadores poliméricos.

A temperatura de fusão (T_m) do PLA (Figura 42) ocorreu a aproximadamente 160°C, e percebeu-se que o PLA puro apresenta dois picos, um pequeno, mais próximo dos 150°C e outro mais intenso, em temperatura mais elevada, sugerindo que ocorreu a cristalização em duas situações, segundo observado por Murariu *et al.*, (2008): a primeira, referente ao pico menor sendo de cristais menos estáveis, e a segunda com formação de cristais mais estáveis. O mesmo comportamento foi observado no trabalho de Melhado e Forte (2012). Uma outra explicação sugerida é a fusão de fases cristalinas formadas durante a análise térmica de DSC, o que pode ser explicado pelo fato de que o PLA pode cristalizar-se em três formas (α , β e γ), fenômeno geralmente referido como polimorfismo, podendo desenvolver-se devido a diferentes condições de processamento ou tratamento ao qual a amostra foi submetida. Em particular, a fusão ou cristalização a frio, processos de fiação a baixas temperaturas e/ou baixas taxas de fiação a quente induzem a formação da fase α , provocando a formação do duplo pico (FAMBRI e MIGLIARESI, 2010).

Ainda sobre a formação de um duplo pico de fusão, um estudo sobre a cristalização, mostrou que é bastante comum esse fenômeno acontecer, podendo ser atribuído a uma reorganização lamelar do PLA durante o aquecimento, o qual foi confirmado por Xiao *et al.*, (2009).

Na Figura 42, verificou-se que os modificadores poliméricos reduziram este primeiro pico, sendo quase anulado nos sistemas com B-150 e E-GMA, sugerindo que tais modificadores interferiram na reorganização lamelar do PLA. Ou ainda, de acordo com Melhado e Forte (2012), nesta situação uma possível explicação é que o grade destes modificadores de impacto dificultou o rearranjo da cristalização em menores temperaturas. Já a argila não influenciou na formação do primeiro pico de fusão, conforme observado na Figura 43.



Figuras 42 e 43 – Curvas de DSC do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente

O grau de cristalinidade (X_c) foi determinado pela diferença entre as medidas da entalpia de fusão e da entalpia de cristalização a frio do PLA dividido pelo calor de fusão do polímero 100% cristalino multiplicado pela fração mássica do PLA, conforme a Equação 1 (XIAO *et al.*, 2009):

$$X_{c,PLA}(\%) = \left[\frac{\Delta H_{m,PLA} - \Delta H_{cc,PLA}}{\Delta H_{0,PLA} W_{PLA}} \right] \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

ΔH_m = entalpia de fusão

ΔH_{cc} = entalpia de cristalização a frio

$\Delta H_{0,100\%}$ = entalpia de fusão para o PLLA ou PDLA 100% cristalino (93,7J/g) (AURAS *et al.*, 2010)

$M_{PLA} = W_{PLA}$ = fração mássica do PLA

X_c = Grau de cristalinidade

A Tabela 3 apresenta os valores das propriedades térmicas obtidas por DSC para o PLA puro e os demais sistemas, PLA/Modificador Polimérico e PLA/Modificador Polimérico + Argila. No Apêndice G encontram-se todas as curvas de DSC obtidas, contendo as curvas de resfriamento.

Tabela 3 - Propriedades Térmicas obtidas por DSC para o PLA Puro e os sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila.

AMOSTRAS	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	Xc (%)
PLA Puro	59,5	104,1	156,2	52,4	53,7	1,4
PLA/B-150	58,3	102,3	154,8	14,2	26,7	14,8
PLA/Paraloid	58,9	100,5	156,7	30,8	34,5	4,4
PLA/E-GMA	60,0	95,0	156,2	16,3	29,4	15,5
PLA/B-150+Arg	59,4	99,8	155,5	27,4	33,4	7,1
PLA/Paraloid+Arg	60,9	102,2	155,7	24,4	29,7	6,3
PLA/E-GMA+Arg	60,1	103,5	156,1	26,5	30,7	5,0

Pode-se observar que a Tg bem como a Tm não apresentaram variação com relação ao PLA puro. Já com relação à Tcc nota-se que todas as composições apresentaram redução de valor. Observa-se ainda que os sistemas PLA/B-150 e PLA/E-GMA apresentam maiores, e elevados, grau de cristalinidade. E na presença da argila, nos sistemas contendo os mesmos modificadores poliméricos, o grau de cristalinidade tendeu a diminuir o que, de acordo com Souza (2012), dependendo da dispersão da argila no polímero a adição de uma pequena quantidade de argila aumenta o mecanismo de nucleação, mas também impede o crescimento dos cristalitos, vindo a diminuir o grau de cristalinidade.

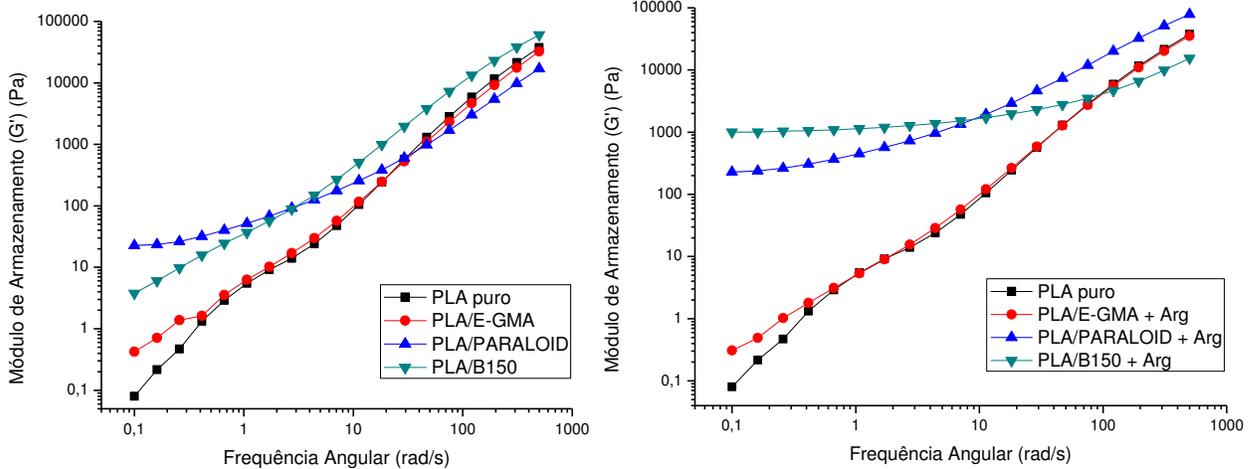
5.2.7 Ensaio reológico por reometria oscilatória em regime viscoelástico linear

As Figuras 44 a 49 ilustram os resultados obtidos no ensaio reológico por reometria oscilatória em regime viscoelástico linear do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente.

Na Figura 44 podem ser observadas as curvas referentes ao comportamento do módulo de armazenamento (G') dos sistemas sem argila. Em baixas frequências, na região terminal, a presença dos modificadores poliméricos alteraram a inclinação da curva do PLA, indicando que ocorre um maior grau de interações ou emaranhados entre as moléculas dos componentes do sistema, este efeito é maior para os

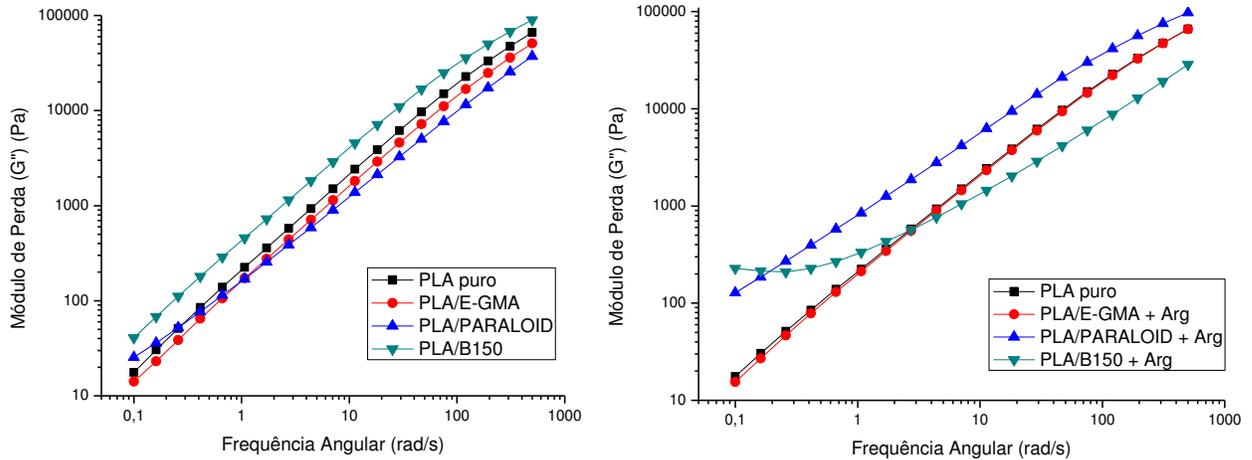
modificadores B-150 e Paraloid que são à base de PMMA cujo polímero apresenta miscibilidade parcial com o PLA (ARIMATÉIA, 2014).

Na Figura 45 estão ilustradas as curvas de G' , sendo estas referentes aos sistemas com argila. Observa-se que nos sistemas com os modificadores B-150 e Paraloid houve um aumento mais pronunciado na inclinação da região terminal do G' , sugerindo que pode ter ocorrido uma boa dispersão da argila e formado uma rede estrutural (“rede percolada”) com o comportamento de um pseudo-sólido. Segundo Kim *et al.* (2007), a formação de rede percolada atribuída a presença da argila é um indicativo de transição de comportamento reológico do estado líquido para o sólido. A boa dispersão da argila, indicada aqui por esta análise reológica, pode ter impedido a coalescência entre as partículas da fase dispersa dos modificadores e, conseqüentemente, alterado as propriedades mecânicas dos sistemas, conforme discutido anteriormente, ou ainda que a argila pode ter atuado como compatibilizante nesse sistema. O sistema com argila e o modificador E-GMA, apresentou o mesmo comportamento do sistema sem argila, em termos de propriedades mecânicas sob tração e impacto, os valores foram praticamente os mesmos, com exceção do alongamento final.



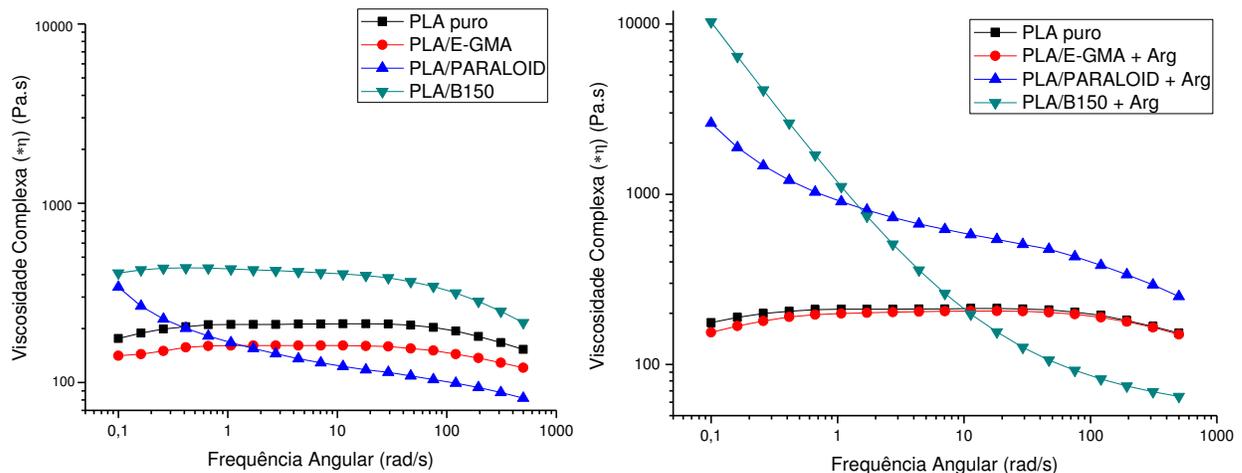
Figuras 44 e 45 – Módulo de Armazenamento do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente

Nas Figuras 46 e 47, observa-se o comportamento do módulo de perda (G'') do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente. As curvas do G'' apresentaram praticamente a mesma tendência do comportamento do módulo G' com e sem argila.



Figuras 46 e 47 – Módulo de Perda do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente

As Figuras 48 e 49 ilustram as curvas referentes à viscosidade complexa (η^*) do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente. Da mesma forma que o comportamento dos módulos G' e G'' , as curvas referentes à viscosidade complexa (η^*) dos sistemas com os modificadores B-150 e Paraloid tiveram comportamentos diferentes do sistema com o E-GMA e do PLA puro sem argila (Figura 48) e com a presença da argila (Figura 47). Observa-se que a argila promoveu um aumento significativo da viscosidade em baixas frequências e, a medida que a frequência aumentou, a viscosidade foi reduzida, o que corrobora com a formação da rede percolada e com o comportamento de pseudo-sólido, sugeridos pelas medições dos valores de G' na região terminal.



Figuras 48 e 49 – Viscosidade Complexa do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente

5.2.8 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

Nas Figuras de 50 a 55 estão ilustrados os resultados das análises térmicas dinâmico-mecânica (DMTA) do módulo de armazenamento (E'), do módulo de perda (E'') e do coeficiente de amortecimento ($\tan \delta = E''/E'$), respectivamente, do PLA e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila.

Nas Figuras 50 e 51, correspondentes ao módulo de armazenamento (E') do PLA e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente, observa-se que o valor do módulo de armazenamento do PLA teve uma diminuição na presença dos modificadores poliméricos (Figura 50) e da argila (Figura 51), conforme também foi observado no ensaio de tração. Embora os valores absolutos dos módulos de armazenamento (E') a 25°C (temperatura do ensaio de tração) não sejam os mesmos dos obtidos nos ensaios de tração, eles apresentam a mesma ordem de grandeza (10^9 Pa).

Entre 60 e 70 °C tem-se uma queda brusca no valor do módulo de armazenamento (E') do PLA, isto está associado à perda de rigidez em função da temperatura de transição vítrea deste biopolímero se encontrar em torno de 60 °C, conforme medido por DSC. A T_g do PLA nos sistemas não foi influenciada pelos modificadores poliméricos nem pela presença da argila, pois nessa faixa de temperatura as curvas praticamente ficaram sobrepostas, um indicativo de que tais componentes não influenciaram significativamente na mobilidade molecular do PLA.

Depois dos 100 °C, o módulo de armazenamento (E') volta a aumentar, conforme pode ser observado no destaque das Figuras 50 e 51 e, comparando mais uma vez com os resultados obtidos no DSC, tem-se que é nessa faixa de temperatura que ocorreu a cristalização a frio do PLA e, portanto, aumento na rigidez, o que justifica a elevação do módulo. Na Figura 50, observa-se que E' do sistema com o modificador E-GMA começou a aumentar numa temperatura mais alta (~ 120°C) em relação aos outros dois sistemas e o PLA puro (~105°C). Neste caso, sugere-se que o E-GMA retardou a cristalização do PLA, comportamento contrário do que se observou nas análises de DSC, onde a T_{cc} e T_{cc} de pico deste sistema, ocorreram em temperaturas mais baixas que as dos demais sistemas e a do PLA puro. Este comportamento pode estar relacionado às diferenças das condições utilizadas nas análises de DSC e DMTA, tais como: taxa de aquecimento, tamanho de amostra, atmosfera, e a amostra sendo

analisada, por DMTA sob deformação, e por DSC em condição estática. Entretanto, com a presença da argila, Figura 51, o E' do sistema com E-GMA começou a aumentar praticamente na mesma temperatura que a os outros dois sistemas e a do PLA, efeito causado pela argila. Observa-se também que nas duas Figuras 50 e 51, após a temperatura de 100°C , o PLA puro manteve o valor de E' superior aos sistemas com os modificadores e com argila, respectivamente.

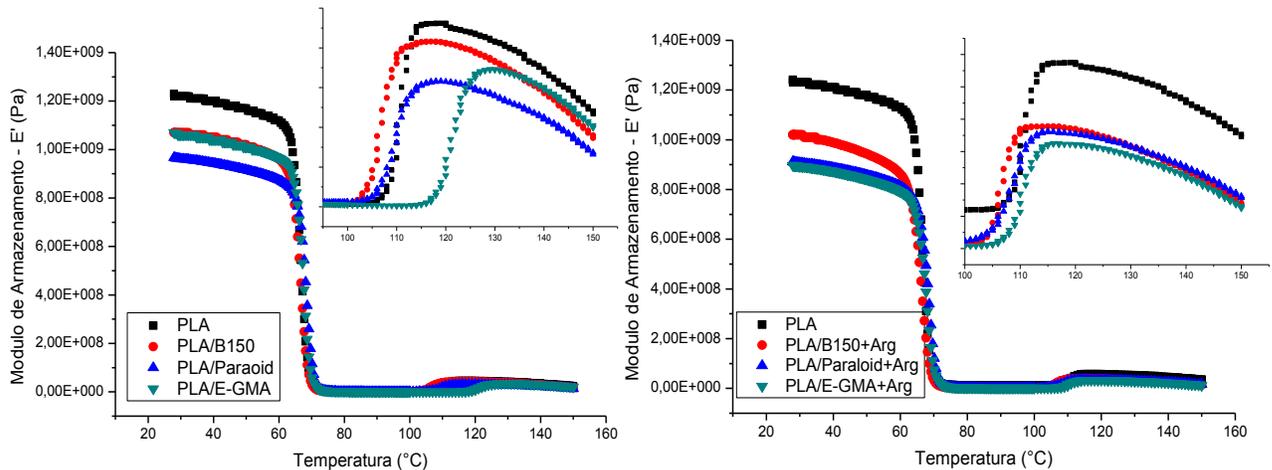


Figura 50 e 51 – Módulo de Armazenamento do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente

Nas Figuras 52 e 53, correspondentes ao módulo de perda (E'') do PLA e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente, observa-se que o pico máximo ocorreu, no PLA e em todos os sistemas, na mesma faixa de temperatura, entre 60 e 70°C , porém o pico mais acentuado, correspondente a um maior valor de E'' , correspondeu ao PLA puro, ou seja, a mesma tendência de comportamento apresentado pelo E' . Da mesma forma, acima de 100°C , o comportamento de E'' do PLA puro e dos sistemas com a presença dos modificadores e dos modificadores com a argila, seguiu o mesmo de E' .

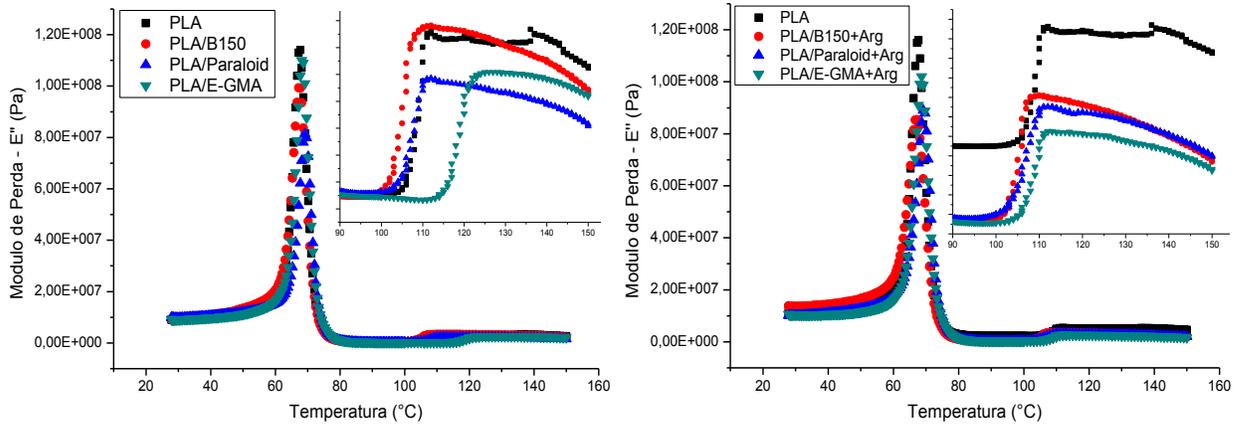


Figura 52 e 53 – Módulo de Perda do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente

Nas Figuras 54 e 55, correspondentes ao amortecimento mecânico ($\tan \delta = E''/E'$) do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente, observa-se em toda a faixa de temperatura analisada, a mesma tendência do comportamento das curvas dos módulos E' e E'' .

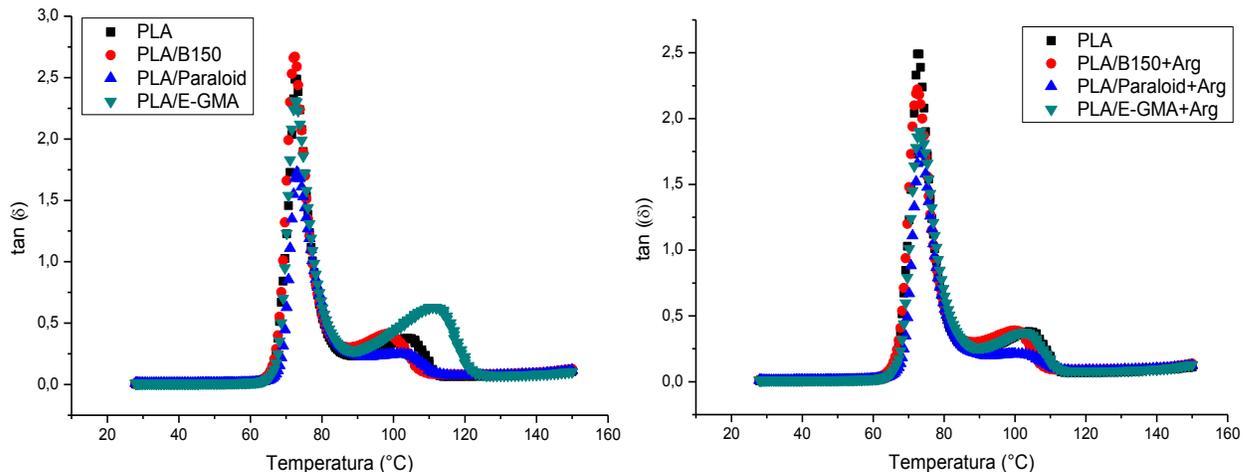


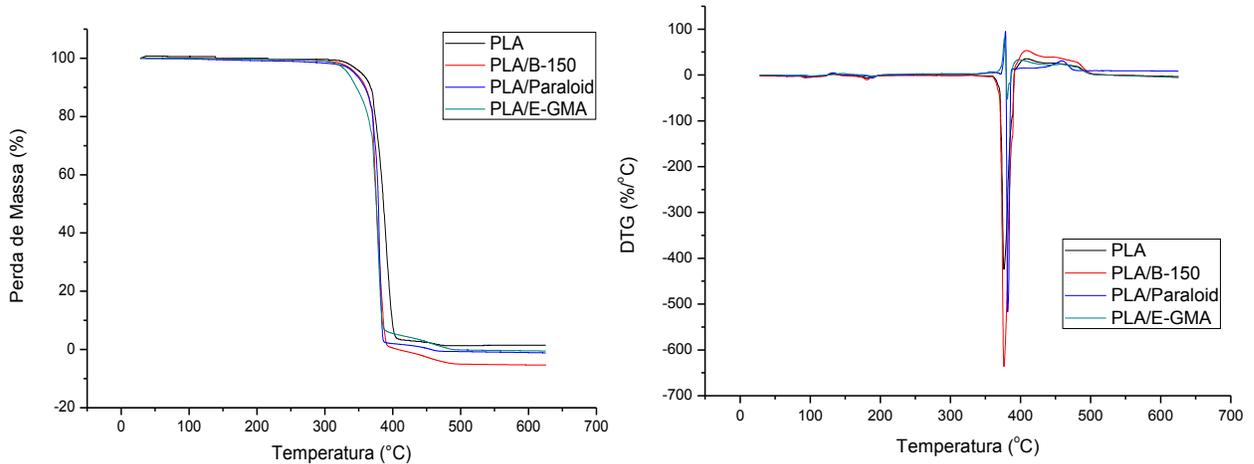
Figura 54 e 55 – $\tan \delta$ do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente

5.2.9 Análise Termogravimétrica (TG)

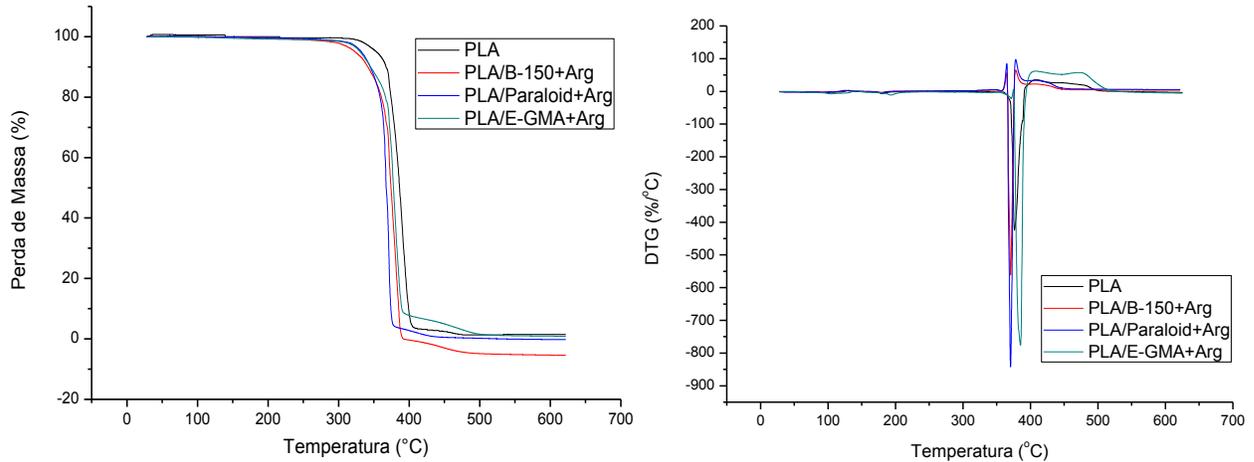
Nas Figuras 56 a 59 podem ser observadas as curvas Termogravimétricas e suas respectivas derivadas (DTG), referentes ao PLA puro e aos sistemas PLA/Modificadores poliméricos e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente. Observa-se que há basicamente um único evento de decomposição, marcado por uma

grande perda de massa. Tal evento ocorre entre 300 e 400°C. A DTG vem a confirmar a significativa perda de massa que acontece nessa faixa de temperatura.

Para o PLA e para todos os sistemas, Figuras 56 a 59, pode-se perceber que não houve grandes alterações de valores de perda de massa bem como da faixa de temperatura onde a mesma ocorre, indicando que nem os modificadores poliméricos nem a argila influenciaram significativamente na estabilidade térmica do PLA.



Figuras 56 e 57 – Curvas TG/DTG do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificadores poliméricos



Figuras 58 e 59 – Curvas TG/DTG do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificadores poliméricos + Argila

6.0 CONCLUSÕES

- Os resultados de caracterização da argila indicaram que houve organofilização pelos seguintes fatores: surgimento de novas bandas no FTIR, aumento da distância interplanar basal no DRX e caráter hidrofóbico na TG.
- Os resultados de DRX apontam que os modificadores utilizados não interferiram de modo significativo na cristalinidade do PLA. Já nos sistemas com argila surgiram picos de difração da argila indicando a formação de nanocompósito com estrutura intercalada.
- A partir da análise de FTIR nos sistemas de PLA, observa-se o surgimento de bandas referentes aos grupos C-H, presentes nos modificadores poliméricos, referentes às carbonilas, principalmente em função do E-GMA, indicando que houve uma reação, seja química ou física, e interação entre as partes. E nos sistemas com argila observa-se surgimento de bandas referentes aos grupos orgânicos (-CH_n), característico da argila, sugerindo a incorporação da argila ao sistema.
- Dos resultados de módulo, obtidos a partir do ensaio de tração, pode-se concluir que os módulos elásticos dos sistemas diminuíram em relação ao PLA puro, em todas as composições. O que pode ter ocorrido pela presença tanto dos modificadores poliméricos que têm característica elastomérica, como também da argila.
- Na resistência à tração também houve redução de valores para todos os sistemas, comparando-os com o PLA puro, e no caso dos sistemas com argila este fato pode ser atribuído a atuação da argila como um concentrador de tensão, diminuindo a resistência à tração.
- O alongamento até a ruptura aumentou no sistema PLA/B-150, provavelmente em função da fase elastomérica de polibutadieno presente no B-150. E a argila potencializou a ação do Paraloid e do E-GMA, aumentando o alongamento desses sistemas.
- A tenacidade, finalizando os dados de resistência à tração, também apresentou melhorias apenas no sistema PLA/B-150, e a argila potencializou a ação do Paraloid e do E-GMA, que apontaram maiores valores de tenacidade.

- Nos resultados do ensaio de impacto, observou-se a melhoria de propriedade em todos os sistemas, em alguns casos, como por exemplo, PLA/B-150 e PLA/Paraloid+Argila, o aumento foi de mais de 100%.
- Os resultados de microscopia eletrônica de varredura apontaram formação de morfologias diferenciadas, interferindo e justificando no resultado das propriedades mecânicas. Observou-se que a presença da argila diminuiu o tamanho médio de partículas do modificador polimérico, evitando assim a coalescência do mesmo.
- As curvas de DSC possibilitaram um conhecimento prévio das temperaturas de transições térmicas características, além de apontar que o uso dos modificadores aumentou a estabilidade cristalina do PLA e a argila veio a influenciar negativamente neste ponto.
- Os ensaios reológicos indicaram que a adição dos compatibilizantes tendeu a aumentar o módulo de armazenamento, e em alguns sistemas a argila veio a potencializar esse fator. Enquanto que para o módulo de perda e a viscosidade houve uma redução em alguns sistemas quando comparados ao PLA puro.
- As análises de DMTA foram primordiais para corroborar com os resultados obtidos na TG, por apontarem as transições térmicas do PLA e os sistemas obtidos.
- Os resultados de TG dão indícios de que os modificadores poliméricos bem como a argila não influenciaram significativamente na estabilidade térmica do PLA.

Esta tese demonstrou que o uso de modificadores poliméricos com diferentes estruturas moleculares, combinados com argila organofílica, pode apresentar alternativas de modificação nas propriedades do biopolímero poli (ácido láctico) - PLA.

É importante destacar que os sistemas estudados apresentaram, em termos de propriedades mecânicas, um bom balanço entre rigidez (E) e tenacidade (R. I.). E em relação as demais propriedades foram consideradas próximas a da matriz de PLA. Concluindo, por fim, que os sistemas que no geral apontaram melhores resultados foi o PLA/B-150 e na presença de argila foi o PLA/Paraloid + Argila.

7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar melhor o efeito da sequência de mistura nas propriedades da blenda PLA/modificador polimérico;
- Estudar a morfologia através de MET e confrontar com demais ensaios;
- Avaliar o comportamento reológico dos sistemas;
- Fazer o ensaio de biodegradação a fim de avaliar a influência da modificação proposta na característica biodegradável do PLA.

8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST, Perfil da indústria Brasileira de Transformação de material Plástico, publicação da ABIPLAST, 2014.

AGRAWAL, P. **Influência do Tipo de Polietileno e de Compatibilizantes no Desempenho de Blendas de Poliamida 6/Polietileno**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

AJAYAN, P. M.; SCHANDLER, L. S. **Nanocomposite Science and Technology**. Ed. Wiley, Braun. 2003.

ALMEIDA, A. S. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli(l-lactídeo) e nanopartículas de argila sódica, argilas organofílicas e óxidos de sílica**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros), Instituto de Macromoléculas. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ALVES, A. M.; AGRAWAL, P.; BRITO, G. F.; MÉLO, T. J. A. Efeito da argila organofílica nas propriedades mecânicas e morfologia das blendas PLA/Biopolietileno e PLA/compatibilizante. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Joinville. Anais 20º CBECIMAT, Brasil, 2012. p. 4269-4276.

ARAÚJO, A., BOTELHO, G., OLIVEIRA, M. MACHADO, A. V. Influence of clay organic modifier on the thermal-stability of PLA based nanocomposites. **Applied Clay Science**. v. 88–89, p. 144–150, 2014 a.

ARAÚJO, A. P. M.; AGRAWAL, P.; CAVALCANTI, S. N.; ALVES, A. M.; BRITO, G. F.; MÉLO, T. J. A. de. Bionanocompósito obtido de blenda de poli (ácido láctico)/biopolietileno e argila. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol), 2014 b.

ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A., **Nanocompósitos Poliméricos: Pesquisas na UFCG com argilas bentoníticas**. 1. ed. Campina Grande: EDUFCEG, 2012. v. 1. 214p.

ARIMATÉIA, R. R. de. **Estudo e desenvolvimento de materiais híbridos de poli (metacrilato de metila) (PMMA) com argila organofílica e alumina visando aplicação tecnológica.** 2014, 152 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

ARRIGHI, V.; ZAJAC, W.; SHENOY, S.; MARERO, D.; MARTIN, Y.; GABRYS, B. J.; GARAY, M. T.; GAGLIARDI, S.; ANDERSEN, K. H. Short range order in blends of polycarbonates with polystyrenes. **Physica B: Physics of Condensed Matter.** v. 276, p. 849-851, 2000.

AURAS, R.; LIM, L.; SELKE, S. E. M.; ISUJI, H. **Poly (Lactic Acid) – Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications.** Jonh Wisley & Sons, New Jersey, 2010.

BARBOSA, R. **Estudo da Modificação de Argilas Bentoníticas para Aplicação em Nanocompósitos de Polietileno.** 2009. 157f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

BEISER, I. H., KANAT, I. O. Biodegradable internal fixation. A literature review. **Journal of the American Podiatric Medical Association.** v. 80, p. 72-75, 1990.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVEROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science.** France, v.34, n.2, p.125-155, Fevereiro 2009.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos,** v.6.2, p. 127-139, 2011.

BRITO, G. F.; **Tenacificação do Biopolímero Poli (Ácido Lático) com adição de modificadores de impacto e de argila**. 2011. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Tenacificação do Poli(Ácido Lático) pela Adição do Terpolímero (Etileno/Acrilato de Metila/Metacrilato de Glicidila). **Polímeros**. v. 22, n. 2, p. 164-169, 2012.

BUFFER, C.R., **Microwave cooking and processing: Engineering fundamentals, for the food scientist**. New York: V.N. Reinhold AVI, 1992. 169p.

CALABRIA, L. **Blendas a Base de Biopolímeros para Liberação Controlada de Agroquímicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade de Caxias do Sul, Brasil, 2010.

CARRASCO, F.; PAGÈSB, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. O.; Maspoch, M. L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**. Espanha, v.95, n.2, p.116-125, 2014.

CAVALCANTI, S. N., **Desenvolvimento de Bionanocompósitos de Poli (Ácido Lático) /Argila Organofílica**. 2012. 66f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

CHOI, K., CHOI, M. C., HAN, D. H., PARK, T. S., HA, C. S., Plasticization of poly(lactic acid) (PLA) through chemical grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via in situ reactive blending. **European Polymer Journal**. Holanda, v. 49, p. 2356-2364, 2013.

CUNHA, B. B., **Propriedades térmicas, mecânicas e reológicas de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica**. 2011. 77f. Dissertação (Mestrado em Ciência e

Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

DÍAZ, V. F. R. **Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas**.1994. 87 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo.

FAMBRI, L.; MIGLIARESI, C. Crystallization and thermal properties. **Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 113-124.

FECHINE, G. J. M. A Era dos Polímeros Biodegradáveis. **Plástico Moderno**. v. 423, 2010.

FERREIRA, H. S., **Otimização do processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração Não Aquosos**. 2009. 111f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

FOLKES, M. J.; HOPE, P. S. **Polymer Blends and Alloys**. London: Blackie Academic, 1995.

FUKUSHIMA, K., TABUANI, D., CAMINO, G. Poly(lactic acid)/clay nanocomposites: effect of nature and content of clay on morphology, thermal and thermo-mechanical properties. **Materials Science and Engineering C**. v. 32, p. 1790-1795, 2012.

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

GRANDE, R. **Estudo e Desenvolvimento de Blendas Ternárias Biodegradáveis a Partir de Poli (ácido láctico), Poli (álcool vinílico) e Quitosana**. Dissertação (Mestrado

em Ciência e engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2010.

HASSAN, E. D.; HOSSEIN, A. K.; MEHDI, B.; SEYED, H. J. Experimental and theoretical analyses of mechanical properties of PP/PLA/clay nanocomposites. **Composites: Part B**. v. 69, p. 133-144, 2015.

HUANG, S. J.; EDELMAN, P. G.; **Degradable Polymers: Principles and Applications**, Scott, G.; Gilead, D., eds.; Chapman & Hall: London, 1995.

JIANG, L.; ZHANG, J.; WOLCOTT, M. P. Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms. **Polymer**. USA, v.48, n. 26, p.7632-7644, 2007.

KIM, H.D.; FASULO, P.D.; RODGERS, W.R.; PAUL, D.R., Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio. **Polymer**, v. 48, p.5308-5323, 2007.

KUMAR, M., MOHANTY, S., NAYAK, S. K., PARVAIZ, M. R. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 8406-8415, 2010.

LAN, T.; KAVIRATNA, P. D.; PINNAVAIA, T. J., Clay-reinforced epoxy nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v.6, p.573, 1994.

LEITE, I. F., RAPOSO, C. M. O., SILVA, S. M. J., Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**. v. 54, p. 303-308, 2008.

LEITE, I. F.; SOARES, A. P. S.; CARVALHO, L. H.; RAPOSO, C. M.; MALTA, O. M. L.; SILVA, S. M. L. Characterization of pristine and purified organobentonites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 100, n. 2, p. 563-569, 2010.

LIANG, Z. M.; WAN, C. Y.; ZHANG, Y.; WEI, P.; YIN, J. PVC/Montmorillonite nanocomposites based on a thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifier. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 92, p. 567-575, 2004.

LIU, H.; CHEN, F.; LIU, B.; ESTEP, G.; ZHANG, J. Super Toughened Poly(lactic acid) Ternary Blends by Simultaneous Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization. **Macromolecules**. USA, v.43, n.14, p.6058–6066, 2010.

LIU, H.; ZHANG, J. Research Progress in Toughening Modification of Poly(lactic acid). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, n. 49, p. 1051-1083, 2011.

MARCONATO, J. C.; FRANCHETTI, S. M. M. Polímeros Biodegradáveis - Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Revista Química Nova**. São Paulo, BR, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

MELHADO, A. A.; FORTE, M. M. C. Propriedades mecânicas do poli (ácido-lático) (PLA) modificado com elastômero acrílico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Joinville. Anais 20^o CBECIMAT, Brasil, 2012. p. 10720-10727.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; SELKE, S. E.; HARTE, B. R.; HINRICHSEN, G. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

MORAIS, G. F. R.; GERMINIANI, L. G. L.; FERRAREZI, M. M. F.; GONÇALVES, M. C. Efeito do poli (etileno glicol) no comportamento de biodegradação de blendas de poli (ácido láctico). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Joinville. Anais 20^o CBECIMAT, Brasil, 2012. p. 10618.

MORITA, A. T., **Placas e parafusos poliméricos auto-reforçados para fixação interna rígida de fraturas**. 2006. 154f. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MORRISON, R.; BOYD, R., **Química Orgânica**, Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 960, 1996.

MURARIU, M.; FERREIRA, A. S.; ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polylactide(PLA) designed with desired end-use properties: 1. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances, **Polymer for Advanced Technologies**, v.19, p. 636-646, 2008.

NEJAD, S. J.; AHMADI, S. J.; ABOLGHASEMI, H.; MAHADDESPOUR, A., Influence of Electron Beam Irradiation on PP/Clay Nanocomposites Prepared by Melt Blending. **e-Polymers**, v. 126, 2007.

NOTTA-CUVIER, D.; ODENT, J.; DELILLE, R.; MURARIU, M.; LAURO, F.; RAQUEZ, J. M.; BENNANI, B.; DUBOIS, P. Tailoring polylactide (PLA) properties for automotive applications: Effect of addition of designed additives on main mechanical properties. **Polymer Testing**, v. 36, p. 1-9, 2014.

OLIVEIRA, F. B.; LAURINDO, V.; JÚNIOR, E. H. Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis de poli (ácido láctico) modificado com casca de mandioca. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11, 2011, Campos do Jordão. **Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros – Campos do Jordão, SP – 16 a 20 de outubro de 2011**. Brasil, 2011. p. 25-30.

OYAMA, H. T. Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer. **Polymer**. Japão, v.50, n.3, p.747-751, 2009.

PAOLI, M. A., **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Chemkeys, 2ª versão online, 2008. 221p.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V., Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v.54, n.330, p.213-226, 2008.

PAUL, D. R.; BARLOW, J. W. E.; KESKKULA, H. Polymer Blends. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. v.12, p.399-461, John Wiley, 1988.

PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer Blends**. Wiley-Interscience Publish, New York. v. 2, 2000.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D., **Progress in Polymer Science**, v.33, p.1119, 2008.

PEREIRA, R. B., MORALES, A. R. Estudo do Comportamento Térmico e Mecânico do PLA Modificado com Aditivo Nucleante e Modificador de Impacto. **Polímeros**. v. 24, n. 2, p. 198-202, 2014.

POPELKA, S.; MACHOVÁ, L.; RYPÁCEK, F. Adsorption of poly(ethylene oxide)–block–polylactide copolymers on polylactide as studied by ATR-FTIR spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**. República Tcheca, v.308, n.2, p.291–299, 2007.

PRADELLA, J. G. “Biopolímeros e Intermediários Químicos”. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. Laboratório de Biotecnologia Industrial- LBI/CTPP. Relatório Técnico, n. 84, p. 396-205. São Paulo, 2006.

QUENTAL, A. C.; CARVALHO, F. P.; TADA, E. S.; FELISBERTI, M. I. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**. Brasil, v.33, n.2, p. 438-446, 2010.

RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly(lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science**. USA, v.35, n.3, p.338–356, 2010.

RAY, S. S.; OMAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**. USA, v. 28, n 11, p. 1539-1641, 2003.

RODRIGUES, A. W. B.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. de A.; MÉLO, T. J. A., Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno / Argila Bentonita: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas. **Polímeros**, v. 1, p. 1-10, 2007.

RODRIGUES, A. W. B., **Organofilização de Argilas Bentoníticas e Aplicação no Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matriz de Polipropileno**. 2009. 167f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

ROSA, D. S.; FILHO, R. P. **Biodegradação - um ensaio com polímeros**. Bragança Paulista: Moara Editora, 2003, 112p.

ROSALES, C.; PERERA, R.; MATOS, M.; CONTRERAS, V.; PALACIOS, J; NUNES, K.; ICHAZO, M.; GONZÁLEZ, J.; ROJAS, H.; AREINAMO, M. G.; VILLARREAL, N.; PASTOR, J. M. Nanoarcillas y su aplicación en polímeros. **Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y materiales**. v.2, p. 27-28. 2009.

RUDNIK, E. **Compostable Polymer Materials**. Oxford, Elsevier Ltd, 2008.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo – SP, v. 1, 1989.

SILVA, K. M. D., **Environmentally Friendly Packaging Materials from Renewable Resources as Alternatives for Oil-based Polymers**. 2011. 370f. Tese (PhD em Processamento de Materiais) Wolfson Centre for Materials Processing and Centre for Phosphors and Display Materials. Brunel University, Londres.

SILVA, T. R. G. da, **Influência a Poli (ϵ -Caprolactona) e de Copolímeros Funcionalizados no Desempenho de Blendas com Matriz de Poli (Ácido-Lático)**. 2014. 108 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SOUZA, D. D., **Desenvolvimento de Membranas de Bionanocompósitos de PLA/Argila e de (PBAT/PLA)/Argila**. 2012. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SU, Z.; LI, Q.; LIU, Y.; HU, G.; WU, C. Compatibility and phase structure of binary blends of poly(lactic acid) and glycidyl methacrylate grafted poly(ethylene octane). **European Polymer Journal**. France, v.45, n.8, p.2428-2433, 2009.

TAIB, R. M.; GHALEB, Z. A.; ISHAK, Z. A. M. Thermal, Mechanical, and Morphological Properties of Polylactic Acid Toughened with an Impact Modifier, **Journal of Applied Polymer Science**, v.123, p. 2715-2725, 2012.

TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; CAMPOS, A.; CURVELO, A. A. S.; MARCONCIN, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Caracterização morfológica e mecânica de amidos termoplásticos (TPS) e suas blendas com poli (Ácido láctico) – PLA utilizando bagaço e amido de mandioca. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11, 2011, Campos do Jordão. **Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros – Campos do Jordão, SP – 16 a 20 de outubro de 2011**. Brasil, 2011. p. 5666-5671.

TORIKAI, A.; HASEGAWA, H. Accelerated photodegradation of poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**. v. 63, p. 441, 1999.

VINYL ARENA. **Modificador de impacto para filmes, tubos e perfis rígidos.** Disponível em: <<http://www.vinylarena.com.br/>>. Acesso em: 02 de novembro de 2012.

WANG, X., LIU, W., ZHOU, H., LIU, B., LI, H., DU, Z., ZGANG, C., Study on the effect of dispersion phase morphology on porous structure of poly (lactic acid)/poly (ethylene terephthalate glycol-modified) blending foams. **Polymer**, v. 54, p. 5839-5851, 2013.

WU, S. Chain Structure, Phase Morphology, and Toughness. Relationships in Polymers and Blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 30, n. 13, p. 753-761, 1990.

XIAO, H.; LU W.; YEH, JENT-TAUT, Crystallization behavior of fully biodegradable poly(lactic acid) / poly(butylenes adipate – co – teraphthalate) blends. **Jornal of Applied Polymer Science**. v.112, p. 3754 – 3763, 2009.

XIAOLI, S.; YING, C.; YUZHI, X.; CHUNPENG, W. Study on Tough Blends of Polylactide and Acrylic Impact Modifier. **BioResources**. v. 9(2), p. 1939-1952, 2014.

XIE, W., GAO, Z.; LIU, K.; PAN, W. P.; VAIA, R.; HUNTER, D.; SINGH, A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. **Thermochimica Acta**. v. 367 – 368, p. 339 – 350, 2001.

YU, Z.; YIN, J.; YAN, S.; XIE, Y.; MA, J.; CHEN, X. Biodegradable Poly (L- lactide)/Poly (3-caprolactone)-Modified Montmorillonite Nanocomposites: Preparation and Characterization. **Polymer**, v.48, p.6439-6447, 2007.

ZHANG, W.; ZHANG, Y.; CHEN, Y. Modified Brittle Poly(lactic acid) by Biodegradable Hyperbranched Poly(ester amide). **Iranian Polymer Journal**. v.17, n.12, p.891-898, 2008.

ZHANG, H.; LIANG, H.; BIAN, J.; HAO, Y.; HAN, L.; WANG, X.; ZHANG, G.; LIUA, S.; DONG, L. Influence of acrylic impact modifier on plasticized polylactide blown films. **Polym Int**. v.63, p.1076–1084. 2014.

ZHAI, H., XU, W., GUO, H., ZHOU, Z., SHEN, S., SONG, Q. Preparation and characterization of PE and PE-g-MAH/montmorillonite nanocomposites. **European Polymer Journal**. v. 40, p. 2539-2545, 2004.

ANEXOS

Anexo A

Ficha Técnica do PLA



NatureWorks® PLA Polymer 2002D

Extrusion/Thermoforming

NatureWorks® PLA polymer 2002D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived primarily 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 pack
- 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.

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 30:1 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 (190°C/2.16K)	4-8	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 polyolefin 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 4 hours at 158°F (70°C) or to a dew point of -30°F (-34°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

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	

promptly reseal any unused material.

(1) NatureWorks® PLA Sheet Extrusion Processing Guide is available at www.natureworkslc.com

NatureWorks® PLA Polymer 2002D

Compostability

Composting is a method of waste disposal that allows organic materials to be recycled into a product that can be used as a valuable soil amendment. PLA is made primarily of polylactic acid, a repeating chain of lactic acid, which undergoes a 2-step degradation process. First, the moisture and heat in the compost pile attack the PLA polymer chains and split them apart, creating smaller polymers, and finally, lactic acid. Microorganisms in compost and soil consume the smaller polymer fragments and lactic acid as nutrients. Since lactic acid is widely found in nature, a large number of organisms metabolize lactic acid. At a minimum, fungi and bacteria are involved in PLA degradation. The end result of the process is carbon dioxide, water and also humus, a soil nutrient. This degradation process is temperature and humidity dependent. Regulatory guidelines and standards for composting revolve around four basic criteria: Material Characteristics, Biodegradation, Disintegration, and Ecotoxicity. Description of the requirements of these testing can be found in the appropriate geographical area: DIN V 54900-1 (Germany), EN 13432 (EU), ASTM D 6400 (USA), GreenPla (Japan). This grade of Natureworks® PLA meets the requirements of these four standards with limitation of maximum layer thickness of 1650 µm and for coating layers up to 37 µm thick.

FDA Status

U.S. Status-

This is to advise you that on January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa-fcn.html>. This grade of NatureWorks® PLA may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced NatureWorks® PLA formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use. Again, for any application, should you need further clarification, please do not hesitate to contact NatureWorks LLC.

European Status

This grade of NatureWorks® PLA complies with Commission Directive 2002/72/EC as amended by 2004/19/EC. No SML's for the above referenced grade exist in Commission Directive 2002/72/EC or as amended by 2004/19/EC. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU-Directive 2002/72/EC, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with EU-Directive 2002/72/EC the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in EU-Directives 93/8/EEC (amending 82/711/EEC) and 85/572/EEC

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements. This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11. It is recoverable in the form of material recycling, energy recovery, composting, and biodegradable per Annex II point 3, subject to the standards of the local community. Again, for any application, should you need further clarification, please do not hesitate to contact NatureWorks LLC.

Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel.



NatureWorks® PLA Polymer 2002D

Safety and Handling Considerations

Material Safety Data (MSD) sheets for PLA polymers are available from NatureWorks LLC. MSD sheets are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations, such as OSHA (U.S.A.), MAK (Germany), or WHMIS (Canada). MSD sheets are updated regularly; therefore, please request and review the most current MSD sheets before handling or using any product.

The following comments apply only to PLA polymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

PLA polymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion, or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication. Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator. Pellets or beads may present a slipping hazard. Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 170°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient

for most conditions. Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses if there is a potential for exposure to particles which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, use a full-face respirator. No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling PLA polymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized.

Combustibility

PLA polymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred options include recycling into the process or sending to an industrial composting facility, if available; otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. (For example, in the U.S.A., see 40 CFR, Part 261, "Identification and Listing of Hazardous Waste.") All disposal methods must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets are not a problem in the environment except under unusual circumstances when they enter the marine environment. They are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by waterfowl or aquatic life, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the ocean or any other body of water.

Product Stewardship

NatureWorks LLC has a fundamental duty to all those that make and use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, then take appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

Customer Notice

NatureWorks LLC encourages its customers and potential users of its products to review their applications for such products from the standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks LLC literature, including Material Safety Data sheets, should be consulted prior to the use of the company's products. These are available from your NatureWorks LLC representative.

NOTICE: No freedom from any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document. **NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR USE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.**

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: NatureWorks LLC does not recommend any of its products, including samples, for use as: Components of, or packaging for, tobacco products; Components of products where the end product is intended for human or animal consumption; In any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues; As a critical component in any medical device that supports or sustains human life; In any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women; and in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction.

For additional information in the U.S. and Canada,
call toll-free 1-877-423-7659
In Europe, call 31-(0)35-699-1344
In Japan, call 81-33-285-0824



15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345

NatureWorks and the NatureWorks logo are trademarks of NatureWorks LLC
Copyright © 2005 NatureWorks LLC

ANEXO B

Ficha Técnica do Modificador Polimérico Biostrength 150



Biostrength® 150

Impact Modifier

Product Description

Biostrength® 150 is a core shell impact modifier designed to increase toughness of polylactic acid (PLA).

Typical Physical Properties

Physical Form	White Powder
Specific Gravity	1.0
Bulk Density	0.30 - 0.60 g/cc
Particle Size	2% Max on 18 Mesh
Percent Volatiles	1.0% Maximum

Suggestions for Use

Biostrength® 150 impact modifier is recommended for use in PLA for opaque applications or applications that do not require transparency. Typical use levels range from 2% to 6% by weight. Blends of Biostrength® 150 impact modifier and PLA can be processed in the same equipment and under the same processing conditions recommended for PLA. Prospective clients should evaluate Biostrength® 150 in their own laboratories to establish optimum conditions for use in their processes and applications. Arkema's technical services department will be happy to discuss your application requirements.

Packaging

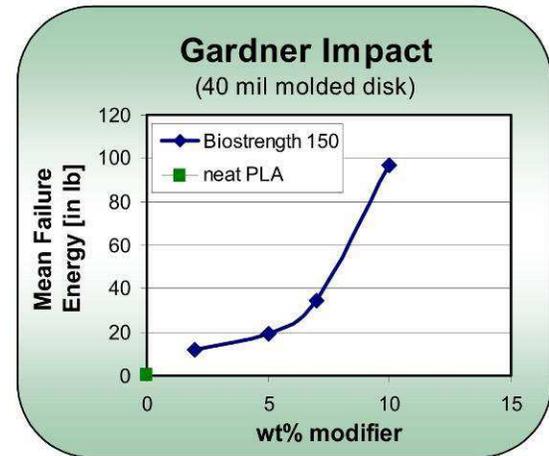
Biostrength® 150 impact modifier is packaged in 20 kg bags and 1,000 lb super sacks.

Masterbatch Information

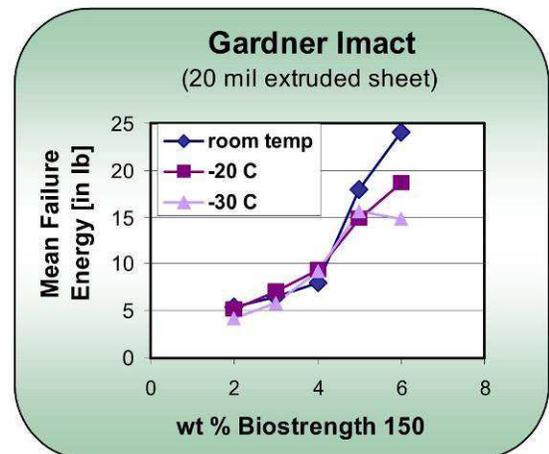
Biostrength® 150 impact modifier can be supplied as a masterbatch in PLA. Contact your Arkema Account Manager for more information.

Product Benefits

Impact Improvement: Biostrength® 150 impact modifier is a high efficiency modifier that increases impact strength of PLA for use in sheet extrusion, calendaring, injection molding and thermoforming.



Low Temperature Impact: Biostrength® 150 impact modifier retains high impact properties at low temperatures.





Environmental & Safety Information

BEFORE HANDLING THIS MATERIAL, READ AND UNDERSTAND THE MSDS (MATERIAL SAFETY DATA SHEET) FOR ADDITIONAL INFORMATION ON PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT AND FOR SAFETY, HEALTH AND ENVIRONMENTAL INFORMATION.

For Environmental, Safety & Toxicology information, contact our Customer Service Department at (800) 333-7654 to request a Material Safety Data Sheet. Arkema believes strongly in Responsible Care® as a public commitment.

Visit us at our Website

www.additives-arkema.com

Biostrength® 150 impact modifier is claimed by a pending patent.

For Order Information Contact

Arkema Inc.
Functional Additives Customer Service
2000 Market Street, Philadelphia, PA 19103-3222
(800) 331-7654 (phone)
(215) 419-7875 (fax)
arkema.usph-additives-cs@arkema.com (e-mail)

More Technical Information Available

Ask your account manager for more information about Arkema's complete product line for PLA.

Biostrength® 700 Melt Strength Enhancer

Biostrength® 700 is an acrylic copolymer that improves the melt strength and enhances processability of PLA for use in sheet extrusion, calendaring, blow molding, thermoforming and coating applications.

Biostrength® 200 Impact Modifier

Biostrength® 200 is an impact modifier for PLA for use in applications requiring toughness and clarity.

Biostrength® 900 Metal Release Agent

Biostrength® 900 is an acrylic copolymer that improves metal release and enhances processability of polylactic acid (PLA).

For Technical Information Contact

Arkema Inc.
Functional Additives Technical Service
900 First Avenue, King of Prussia, PA 19406
(610) 878-6658 (phone)
(610) 878-6260 (fax)
www.additives-arkema.com (website)
info.additives@arkema.com (e-mail)

IMPORTANT: The statements, technical information and recommendations contained herein are believed to be accurate as of the date hereof. Since the conditions and methods of use of the product and of the information referred to herein are beyond our control, Arkema expressly disclaims any and all liability as to any results obtained arising from any use of the product or reliance on such information; NO WARRANTY OF FITNESS FOR ANY PARTICULAR PURPOSE, WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR ANY OTHER WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, IS MADE CONCERNING THE GOODS DESCRIBED OR THE INFORMATION PROVIDED HEREIN. The information provided herein relates only to the specific product designated and may not be applicable when such product is used in combination with other materials or in any process. The user should thoroughly test any application before commercialization. Nothing contained herein constitutes a license to practice under any patent and it should not be construed as an inducement to infringe any patent and the user is advised to take appropriate steps to be sure that any proposed use of the product will not result in patent infringement.

Before handling this material, read and understand the MSDS (Material Safety Data Sheet) for additional information on personal protective equipment and/or safety, health and environmental information.

For environmental, safety and toxicological information, contact our Customer Service Department at (800) 331-7654 to request a Material Safety Data Sheet or visit our website at www.biostrength.com

© 2008 Arkema Inc. All rights reserved.
Biostrength® is a registered trademark of Arkema Inc.
Responsible Care® is a registered trademark of the American Chemistry Council Inc.



Arkema Inc
2000 Market Street
Philadelphia, PA 19103
215-419-7000
<http://www.arkema-inc.com>





PARALOID™ BPM-515 Acrylic Impact Modifier for Polyactic Acid Resin

Description

PARALOID BPM-515 Acrylic Impact Modifier is specially designed to improve the impact resistance of Polyactic Acid (PLA) compounds while maintaining clarity for packaging applications.

Thanks to the distinct morphology and composition of the modifier, blending PARALOID BPM-515 Acrylic Impact Modifier with PLA improves impact properties without sacrificing the transparency of the product. In addition to better impact properties, PLA modified with BPM-515 shows a marked reduction in brittle behavior during cutting and hole punching operations. All of this is accomplished at a lower loading level of the acrylic modifier thus making PARALOID BPM-515 Acrylic Impact Modifier a more sustainable and lower use cost solution.

For over 30 years, acrylic impact modifiers from The Dow Chemical Company have led to the development and market recognition of many distinct resins and brought The Dow Chemical Company a wealth of scientific and industrial experience.

Acrylic impact modifiers similar to PARALOID™ BPM-515 Acrylic Impact Modifier used at up to 5% loading levels have been found not to adversely effect the biodegradability of PLA as measured by ASTM D6400-04 per ASTM D5338.

Applications/uses

PARALOID BPM-515 Acrylic Impact Modifier is especially useful in applications where a balance between toughness and transparency is a key. These include thermoformed packaging applications, as well as industrial and consumer goods.

Impact performance

PARALOID BPM-515 Acrylic Impact Modifier offers all the performance benefits of PARALOID BPM-500 at a lower use cost. PARALOID™ BPM-515 Acrylic Impact Modifier provides excellent impact properties at use levels as low as 1% although use levels from 2–3% are recommended.

Figure 1. Gardner Impact Performance for PLA modified with PARALOID™ BPM-515 Acrylic Impact Modifier

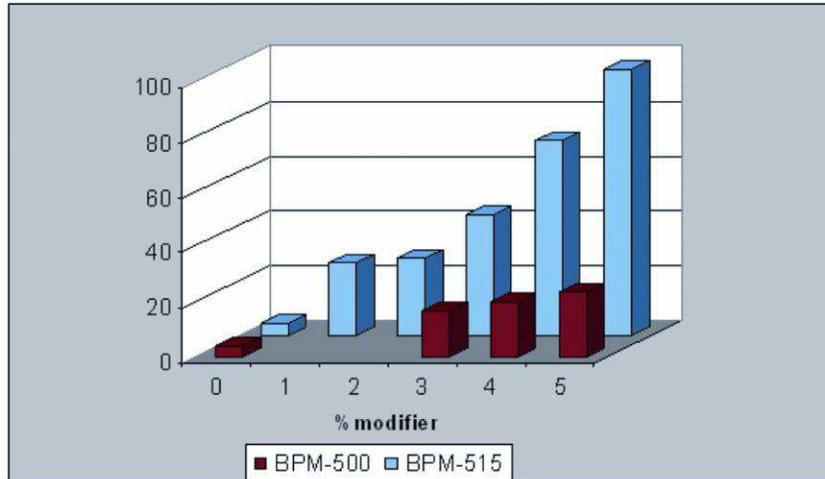
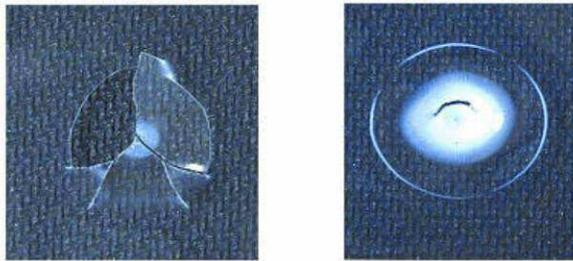


Figure 2. Brittle to Ductile transition of PLA using PARALOID BPM-515 Acrylic Impact Modifier



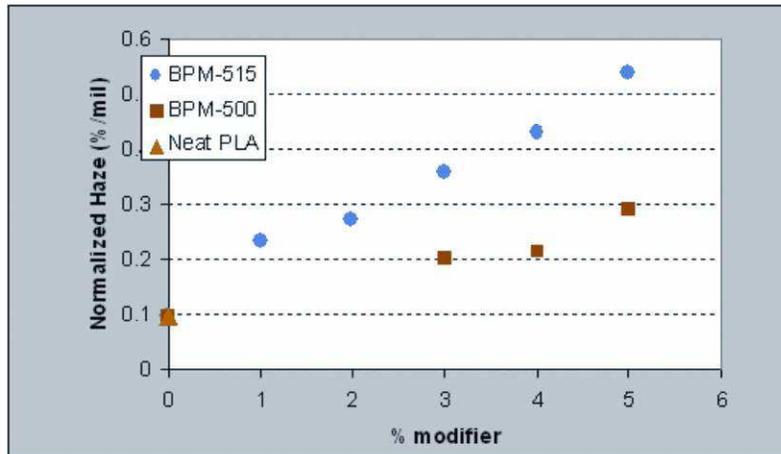
Tear resistance

PARALOID BPM 500 enhances the tear resistance and the cutability of PLA extruded sheets. The brittle nature of pure PLA could lead to uneven rough edges of the sheet during cutting and handling. The addition of PARALOID BPM-515 Acrylic Impact Modifier results in clean cuts and resistance to unwanted cracking during processing.

Optical Properties

Thanks to the combination of the nano-scale particle size and excellent dispersability of PARALOID™ BPM-515 in PLA, the addition of the modifier has minimal effect on the clarity of the PLA film. The higher efficiency of PARALOID BPM-515 Acrylic Impact Modifier compared to PARALOID BPM-500 translates to improved impact at a comparable haze level at lower addition levels. The haze measured on a 15 mil extruded sheet is less than 6% for up to 3 wt% of PARALOID BPM-515 Acrylic Impact Modifier loading.

Figure 3. Normalized Haze Comparison between PARALOID™ BPM-515 Acrylic Impact Modifier and PARALOID BPM-500 for PLA



Physical description

Appearance: Free flowing white powder
 Bulk Density: 0.48-0.56 g/cm³
 Total residual volatiles: <1%

Processing Information

PARALOID BPM-515 Acrylic Impact Modifier is supplied in a free flowing powder form. It is easily dispersed into PLA by controlled addition of the additive during melt mixing in a twin screw extruder. A typical heating profile for the twin screw extruder is shown in the table below.

Table 2. Recommended twin-screw extruder temperature profile

Zone	1	2	3	4	5	6	7	8
T°C	150	180	190	200	200	200	200	200

For processing with PLA on a single screw extruder or other processing equipment, it is recommended to blend pre-compounded PARALOID BPM-515 Acrylic Impact Modifier in PLA.

The addition of PARALOID™ BPM-515 Acrylic Impact Modifier at the recommended use levels under typical processing conditions does not affect the thermal stability of PLA.

It is recommended that both the PARALOID BPM-515 Acrylic Impact Modifier and PLA resin be thoroughly dried to below 250 ppm moisture before compounding.

Regulatory Compliance

PARALOID BPM-515 Acrylic Impact Modifier complies with EU Directive 2002/72/EC of 6 August 2002 which governs food packaging in the European Union. In compliance with US Food and Drug Administration (FDA) requirements, PARALOID BPM-515 Acrylic Impact Modifier may be used up to 5% in food contact resins (maximum thickness 50 mil) for aqueous, acidic and low alcohol foods under conditions of use B-H in compliance with the Federal Food and Drug, and Cosmetic Act.

We moreover recommend that you verify on a regular basis with The Dow Chemical Company, for the latest food status update of our product.

Handling Precautions

Before using this product, consult the Material Safety Data Sheet (MSDS)/Safety Data Sheet (SDS) for details on product hazards, recommended handling precautions and product storage.

CAUTION! Keep combustible and/or flammable products and their vapors away from heat, sparks, flames and other sources of ignition including static discharge. Processing or operating at temperatures near or above product flashpoint may pose a fire hazard. Use appropriate grounding and bonding techniques to manage static discharge hazards.

CAUTION! Failure to maintain proper volume level when using immersion heaters can expose tank and solution to excessive heat resulting in a possible combustion hazard, particularly when plastic tanks are used.

Storage

Store products in tightly closed original containers at temperatures recommended on the product label.

Disposal Considerations

Dispose in accordance with all local, state (provincial) and federal regulations. Empty containers may contain hazardous residues. This material and its container must be disposed in a safe and legal manner.

It is the user's responsibility to verify that treatment and disposal procedures comply with local, state (provincial) and federal regulations. Contact The Dow Chemical Company for more information.

Product Stewardship

Dow has a fundamental concern for all who make, distribute, and use its products, and for the environment in which we live. This concern is the basis for our product stewardship philosophy by which we assess the safety, health, and environmental information on our products and then take appropriate steps to protect employee and public health and our environment. The success of our product stewardship program rests with each and every individual involved with Dow products - from the initial concept and research, to manufacture, use, sale, disposal, and recycle of each product.

Customer Notice

Dow strongly encourages its customers to review both their manufacturing processes and their applications of Dow products from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that Dow products are not used in ways for which they are not intended or tested. Dow personnel are available to answer your questions and to provide reasonable technical support. Dow product literature, including safety data sheets, should be consulted prior to use of Dow products. Current safety data sheets are available from Dow.

Notice: No freedom from any patent owned by Dow or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other government enactments. The product shown in this literature may not be available for sale and/or available in all geographies where Dow is represented. The claims made may not have been approved for use in all countries. Dow assumes no obligation or liability for the information in this document. References to "Dow" or the "Company" mean the Dow legal entity selling the products to Customer unless otherwise expressly noted. **NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.**



®™ Trademark of The Dow Chemical Company ("Dow")
or an affiliated company of Dow

Form No. EL10N002, Rev. 0
March 2010

LOTADER® AX8840

Ethylene - Glycidyl Methacrylate copolymer

DESCRIPTION

LOTADER® AX8840 is a random copolymer of ethylene and glycidyl methacrylate, polymerized by high-pressure autoclave process.

Glycidyl methacrylate gives reactivity (versus OH, COOH and NH₂ groups), leading to optimal dispersion during melt mixing with engineering thermoplastics.

As an ethylene copolymer, **LOTADER® AX8840** is compatible with LDPE in all proportions, and with almost all other ethylene copolymers.

LOTADER® AX8840 exhibits good adhesion on PET, PBT, PPS, metal, paper, glass.

TYPICAL PROPERTIES

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Glycidyl Methacrylate content	8	% Wt	FTIR (internal method)
Melt Index (190°C / 2.16 kg)	5	g/10min	ISO 1133 / ASTM D1238
Melting point	106	°C	ISO 11357-3
Density	0.94	g/cm ³	ISO 1183 / ASTM D1505
Vicat softening temperature (10N) ⁽¹⁾	87	°C	ISO 306 / ASTM D1525
Flexural modulus ⁽¹⁾	85	MPa	ISO 178 / ASTM D790
Elongation at break ⁽¹⁾	400	%	ISO 527-2 / ASTM D638
Tensile strength at break ⁽¹⁾	8	MPa	ISO 527-2 / ASTM D638
Hardness Shore D (at 1s) ⁽¹⁾	50	ISO 868	/ ASTM D2240

⁽¹⁾ On compression molded samples.

APPLICATIONS

Due to its reactivity induced by the glycidyl methacrylate, **LOTADER® AX8840** can be use as a compatibilizer for polyesters/polyolefins blends and as an adhesive for some laminate structures (polyolefins/polyesters, polyolefins/PPS etc.).

For more detailed information and recommendations regarding your specific application, please contact your local ARKEMA technical representative.

LOTADER® AX8840

PROCESSING

Heat stability of acrylate comonomers allows processing temperatures as high as for polyesters (PBT, PET) and PPS, which is the main material using **LOTADER® AX8840** as impact modifier or compatibilizer.

CAUTION: **LOTADER® AX8840** reacts with polymers containing maleic anhydride and acid. This reaction may generate gels or can block an extruder if not controlled. Extruders must be thoroughly purged before and after extruding **LOTADER® AX8840**.

STORAGE, HANDLING AND SAFETY

LOTADER® AX8840 should be stored in dry conditions and be kept out of moisture in an aerated building. Improper storage conditions may cause degradation and could have consequences on physical properties of the product.

Safety data sheet as well as information on handling and storage of the **LOTADER® AX8840** is available upon request to your ARKEMA representative or on the web site lotader.com.

SHELF LIFE

Two years from the date of delivery, in unopened packaging. For any use above this limit, please refer to our technical services.

April 2014

The products described in the brochure are not Medical grades designated for Medical Device applications. Arkema has implemented an internal Medical Policy regarding the use of Arkema products in Medical Devices applications that are in contact with the body or circulating bodily fluids. Arkema has designated Medical grades to be used for such Medical Device applications. Products that have not been designated as Medical grades are not authorized by Arkema for use in Medical Device applications that are in contact with the body or circulating bodily fluids. In addition, except for limited cases as determined by the Medical Device Policy, Arkema strictly prohibits the use of any Arkema products in Medical Device applications that are implanted in the body or in contact with bodily fluids or tissues for greater than 30 days.

The statements, technical information and recommendations contained herein are believed to be accurate as of the date hereof. Since the conditions and methods of use of the product and of the information referred to herein are beyond our control, ARKEMA expressly disclaims any and all liability as to any results obtained or arising from any use of the product or reliance on such information; NO WARRANTY OF FITNESS FOR ANY PARTICULAR PURPOSE, WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR ANY OTHER WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, IS MADE CONCERNING THE GOODS DESCRIBED OR THE INFORMATION PROVIDED HEREIN. The information provided herein relates only to the specific product designated and may not be applicable when such product is used in combination with other materials or in any process. The user should thoroughly test any application before commercialization. Nothing contained herein constitutes a license to practice under any patent and it should not be construed as an inducement to infringe any patent and the user is advised to take appropriate steps to be sure that any proposed use of the product will not result in patent infringement.

See MSDS for Health & Safety Considerations.

Arkema Functional Polyolefins
420, rue d'Estienne d'Orves
92705 Colombes Cedex - France
arkema.com – lotader.com

ARKEMA
INNOVATIVE CHEMISTRY

ANEXO E

Ficha técnica do Tensoativo Orgânico Praepegen WB

90

30/12/2014

www.clariant.com/en/Solutions/Products/2013/12/09/18/29/Praepegen-WB?p=1

CLARIANT

Industrial and Consumer Specialities

Product Data Sheet

Praepegen WB

Surfactant (cationic) / Softener

Product ID: 1209 CAS Nb 857356-63-6

Product Description

Praepegen WB is a cationic surfactant for use in fabric softeners.

Benefits

- Compatible with cationic formulations
- Water dispersible
- Synergistic effects with anionic, amphoteric and/or non-ionic surfactants

Technical Data

Appearance	Paste
Active Substance (ca.)	80%
Chemical Name	Distearyl dimethyl ammonium chloride aq. in isopropanol

Applications

- Hand dishwashing
- Hard surface cleaning
- Laundry liquids
- Laundry powders & tabs
- Pre-treatment

www.clariant.com



Clariant International Ltd



This information corresponds to the present state of our knowledge and is intended as a general description of our products and their possible applications. Clariant makes no warranties, express or implied, as to the information's accuracy, adequacy, sufficiency or freedom from defect and assumes no liability in connection with any use of this information. Any user of this product is responsible for determining the suitability of Clariant's products for its particular application. * Nothing included in this information waives any of Clariant's General Terms and Conditions of Sale, which control unless it agrees otherwise in writing. Any existing intellectual/industrial property rights must be observed. Due to possible changes in our products and applicable national and international regulations and laws, the status of our products could change. Material Safety Data Sheets providing safety precautions, that should be observed when handling or storing Clariant products, are available upon request and are provided in compliance with applicable law. You should obtain and review the applicable Material Safety Data Sheet information before handling any of these products. For additional information, please contact Clariant. * For sales to customers located within the United States and Canada the following applies in addition: No express or implied warranty is made of the merchantability, suitability, fitness for a particular purpose or otherwise of any product or service. © Trademark of Clariant registered in many countries. © 2013 Clariant International Ltd

APÊNDICES

APÊNDICE A

Cálculo para dispersão dos sistemas

- Sistema PLA/Modificador Polimérico

Para esses sistemas foi usada a proporção 90/10 – 90% de PLA (900 g) para cada 10% de Modificador Polimérico (100 g).O qual foi calculado da seguinte maneira:

No Homogeneizador foram preparados concentrados na proporção 1:1, sendo a capacidade média da câmara de mistura de 50 g, foram misturados 25 g de PLA com 25 g de modificador. De forma que 200 g de concentrado ofereciam os 100 g necessários de modificador. Já na extrusora, os 200 g de concentrado (sendo 100 g de PLA e 100 g de modificador) foram acrescentados a 800 g de PLA puro, de forma que resultou na proporção desejada 90/10 – PLA/Modificador Polimérico.

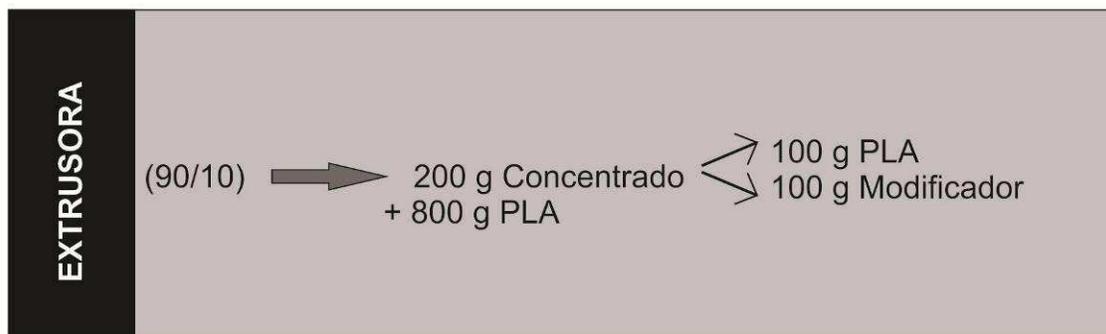
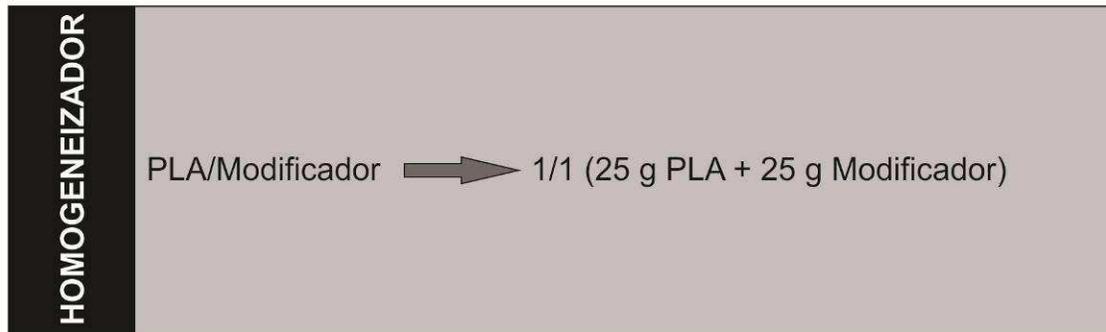
- Sistema PLA/Modificador Polimérico + Argila

Para esses sistemas foi usada a proporção 90/10 + 3 pcr– 90% de PLA (900 g) para cada 10% de Modificador Polimérico (100 g), acrescido de 3 pcr de argila (30 g).O qual foi calculado da seguinte maneira:

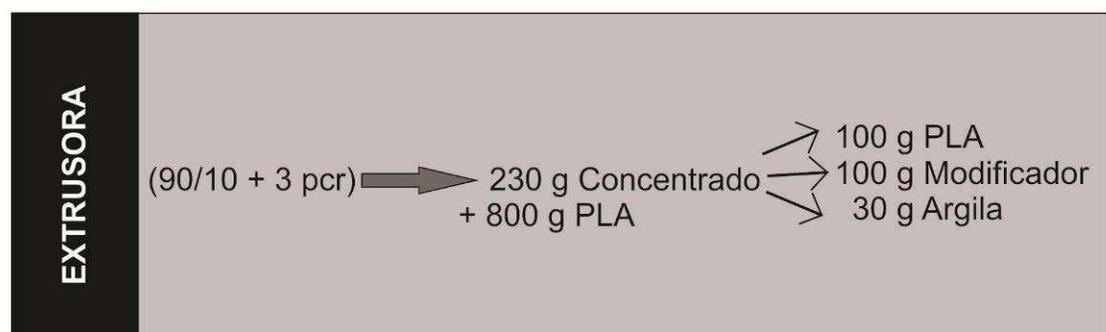
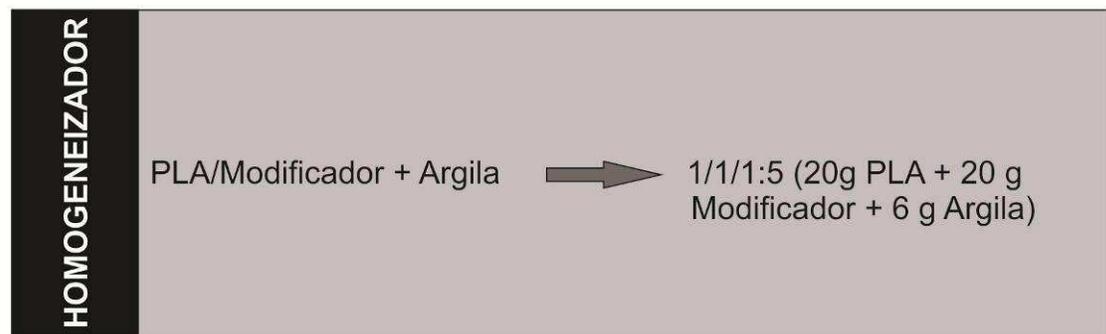
No Homogeneizador foram preparados concentrados na proporção 1:1;1/5, sendo a capacidade média da câmara de mistura de 50 g, foram misturados 20 g de PLA, 20 g de modificador e 6 g de argila. De forma que em 230 g de concentrado eram encontrados os necessários 100 g de modificador e os 30 g de argila. Já na extrusora, os 230 g de concentrado (sendo 100 g de PLA, 100 g de modificador e 30 de argila) foram acrescentados a 800 g de PLA puro, de forma que resultou na proporção desejada 90/10 + 3 pcr – PLA/Modificador Polimérico + Argila.

Para melhor entendimento seguem fluxogramas das etapas de mistura:

- Sistema PLA/Modificador Polimérico



- Sistema PLA/Modificador Polimérico + Argila



APÊNDICE B

O sistema que foi obtido a partir de uma sequência de mistura diferenciada foi denominado PLA/E-GMA-E, tendo sido obtido a partir da etapa de extrusora. E o sistema contendo E-GMA, que foi obtido da mesma forma que os demais sistemas, foi denominado PLA/E-GMA-H, tendo este passado pela etapa de obtenção do concentrado no homogeneizador.

Quando caracterizado, de fato foi verificado que o sistema obtido diretamente na extrusora apresentou resultados melhores que o sistema que foi submetido à mistura no homogeneizador.

Os resultados obtidos foram publicados na forma de artigo no 21^o CBECiMat, o qual está apresentado a seguir.

INFLUÊNCIA DE ARGILA ORGANOFÍLICA E DE MODIFICADORES POLIMÉRICOS NAS PROPRIEDADES DO BIOPOLÍMERO POLI (ÁCIDO LÁTICO) – PLA

B. B. da Cunha^{1, a}, T. R. G. Silva^a, R. R. de Arimatéia^a, E. M. Araújo^a, T. J. A. de
Melo^a

¹Rua João Suassuna, 1386, Monte Santo. Campina Grande – PB. Cep: 58.400-775.

E-mail: bartirabc@gmail.com

^a Universidade Federal de Campina Grande.

RESUMO

O poli (ácido lático) - PLA é um plástico biodegradável que apresenta elevada rigidez e fragilidade, logo o mesmo tem aplicação comercial limitada. Pesquisas envolvendo polímeros biodegradáveis com o intuito de melhorar tais propriedades e, conseqüentemente, expandir o seu uso vêm sendo desenvolvidas. Logo, este trabalho tem o objetivo de avaliar os efeitos de uma argila organofílica (Brasgel PA) e de três modificadores poliméricos (Biostrength 150, Paraloid e E-GMA), nas propriedades do PLA, para melhorar as propriedades anteriormente mencionadas e ampliar a aplicação do PLA, reduzindo os impactos ambientais causados pelo uso dos polímeros convencionais. As concentrações utilizadas foram de 90/10 (PLA/modificador) e 3 pcr (partes por cem de resina) de argila organofílica. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas de resistência ao impacto do PLA melhoraram significativamente com o uso dos modificadores poliméricos, combinados com a argila organofílica, sem perda significativa no módulo de elasticidade.

Palavras-chave: PLA, modificador polimérico, argila, tenacificação.

INTRODUÇÃO

Em busca de materiais alternativos, que venham a causar menos danos ao meio ambiente, o biopolímero poli (ácido lático) - PLA vem sendo bastante estudado nas pesquisas acadêmicas e na área industrial. O PLA é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, biocompatível, obtido a partir do ácido lático. Ele apresenta boa processabilidade, elevada resistência mecânica e excelente transparência, todas estas características o fazem uma alternativa promissora em substituição de alguns polímeros não biodegradáveis provenientes do petróleo. Por outro lado, o mesmo apresenta elevada rigidez e fragilidade o que o impede de ser usado em algumas aplicações ⁽¹⁾. O PLA é um dos polímeros biodegradáveis mais utilizados comercialmente, e várias pesquisas estão sendo desenvolvidas com o

intuito de melhorar as propriedades do mesmo e desta forma ampliar a sua aplicabilidade comercial ^(2,3).

Com o intuito de ampliar os estudos envolvendo a melhoria das propriedades do PLA, principalmente a tenacificação, este trabalho visa estudar os efeitos de três modificadores poliméricos (Biostrength 150, Paraloid e etileno-metacrilato de glicidila) e uma argila organofílica (Brasgel PA) nas propriedades do PLA.

MATERIAIS E MÉTODOS

Polímero utilizado como matriz polimérica - Poli (ácido láctico) – PLA2002D (NatureWorks®), fornecido pela Cargill. Densidade relativa de 1,24, IF= 4-8 g/10 min (190°C/2,16kg), Tg= 58°C e Tm= 153°C, módulo de Young, E=3,5 GPa. Este

Modificadores poliméricos - Copolímero etileno-metacrilato de glicidila - **E-GMA** - Lotader® AX8840, contendo 8% de metacrilato de glicidila, (IF= 5 g/10min), densidade de 0,94 g/cm³, módulo de Young (E=104 MPa), fornecido pela Arkema. Copolímero de metacrilato de metil-butadieno-estireno (MBS) - **Biostrength 150**, fornecido pela Arkema. É um modificador de impacto indicado para o PLA em aplicações que não necessitam de alta transparência. E o copolímero de metacrilato de metil-acrilato de butil (AIM), **Paraloid BPM-515**, fornecido pela Dow Chemical, é indicado como modificador de impacto para o PLA e em aplicações que necessitam manter a transparência do PLA.

Argila - A argila bentonítica utilizada foi a do tipo comercial Brasgel PA (sódica ativada) da Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB. Neste trabalho a argila bentonítica foi denominada com a abreviatura de BraNa.

Tensoativo - O tensoativo utilizado para modificar a argila foi o sal quaternário de amônio Praepagen WB® (**Cloreto de diestearil dimetil amônio**), com 75% matéria ativa, fornecido pela Clariant.

Como metodologia adotada, inicialmente as argilas foram submetidas ao processo de organofilização de acordo com método de Rodrigues *et al.*, 2007 ⁽⁴⁾. Feito isso passou-se para o processo de obtenção dos concentrados, que foram preparados em duas etapas. A primeira contendo apenas os materiais poliméricos: PLA/Modificador polimérico, depois foram obtidos outros concentrados, compostos

por PLA/Modificador polimérico + Argila organofílica (BraWB). Em ambas as etapas os concentrados foram preparados em um homogenizador termocinético, modelo MH-50H da marca MH equipamentos. O tempo de mistura variou em torno de 60 s. Antes das misturas o biopolímero PLA foi secado em estufa à vácuo a 80 °C, por 4 h e a argila organofílica em estufa de ar circulante a 60 °C por 24 h.

Os concentrados obtidos na etapa anterior foram granulados e secados sob vácuo a 80 °C por 4 h e em seguida foram misturados ao PLA em proporções 90/10 (PLA/Modificador polimérico) e 90/10 + 3 pcr (partes por cem da mistura 90/10), para os sistemas com argila organofílica (BraWB). A dispersão ocorreu em uma extrusora dupla rosca co-rotacional modular, modelo ZSK de 18 mm da Cooperion-Werner-Pfleiderer. Em seguida ocorreu a moldagem das amostras por injeção, em corpos de prova para os ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto, utilizando-se uma injetora FLUIDMEC, Modelo H3040. A temperatura de moldagem foi de 160°C, com tempo de ciclo de molde fechado 25 s e temperatura de resfriamento de 20 °C.

A caracterização dos sistemas foi feita por DRX, Ensaio mecânicos de tração e impacto e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Fig. 1a e 1b estão representadas as difrações de raios X. Pode-se observar, em ambas as figuras que o PLA puro apresenta uma reflexão alargada aproximadamente entre 8 e 26°. Este alargamento indica que o PLA apresenta baixa cristalinidade sob as condições de moldagem utilizadas. Quando o PLA apresenta uma cristalinidade considerável, o resultado de DRX apresentará um pico intenso em torno dos 20°⁽⁵⁾. Conforme se pode observar na Fig. 1a, o uso dos modificadores poliméricos não interferiu na cristalinidade do PLA, mantendo-o amorfo e com aspecto transparente. Neste último caso, a transparência das misturas foi mantida com os modificadores Biostrength 150 e Paraloid BPM-515, provavelmente por ambos serem amorfos. A mistura com o modificador polimérico E-GMA, apresentou um pico pouco intenso, próximo de 22° referente à difração de planos cristalinos, resultantes da cristalização de moléculas de polietileno presentes no E-GMA. Esta cristalização resultou em um aspecto mais opaco, notado a olho nu, colocando os corpos de prova lado a lado. Na Fig. 1b, a técnica de DRX foi utilizada para avaliar a dispersão da argila nas misturas poliméricas, ou seja, a formação de nanocompósito com estrutura do tipo intercalada ou esfoliada.

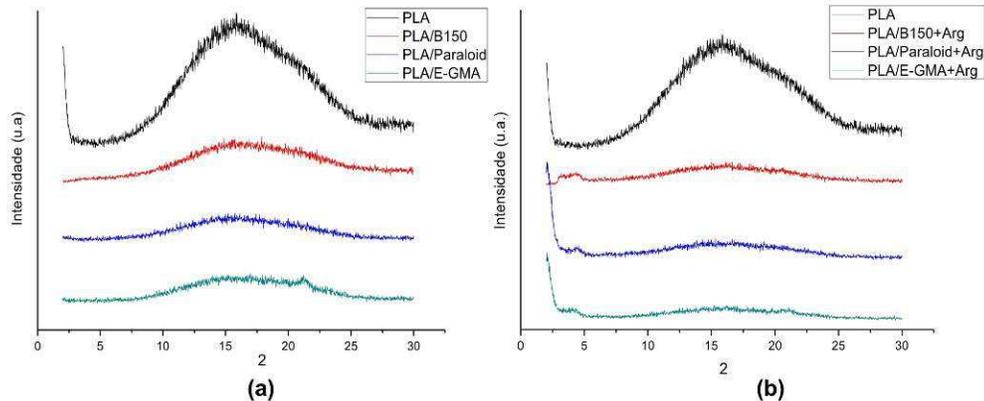


Figura 1 – Difratogramas de raios X do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, respectivamente.

Conforme se observa, nas três composições com argila, houve o surgimento de picos alargados abaixo de 5° , sugerindo a formação de nanocompósitos com predominância de estruturas do tipo intercalada.

Na Tab. 1 estão apresentados os resultados obtidos no ensaio mecânico de tração do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila.

Tab 1. – Valores obtidos nos ensaios mecânicos de Tração e Impacto.

Sistema	Módulo (GPa)	Alongamento (%)	Resistência ao Impacto (J/m)
PLA	$3,1 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,2$	$32,7 \pm 5,2$
PLA/B-150	$2,1 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,3$	$70,4 \pm 6,3$
PLA/B-150 + Arg	$2,4 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,2$	$44,6 \pm 3,5$
PLA/Paraloid	$2,5 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$	$46,2 \pm 5,9$
PLA/Paraloid +Arg	$2,3 \pm 0,1$	$7,7 \pm 0,4$	$76,4 \pm 6,1$
PLA/E-GMA	$2,4 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,2$	$42,9 \pm 4,4$
PLA/E-GMA + Arg	$2,3 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,9$	$47,1 \pm 1,9$

Pode-se observar que tanto o módulo quanto a resistência à tração apresentaram redução, comparando com os dados do PLA puro, resultado que pode ser atribuído à característica das estruturas dos modificadores poliméricos que são flexíveis, tipo elastoméricas. Observa-se que o módulo do sistema com o modificador Biostrength 150 foi menor em relação aos outros dois, provavelmente em função da estrutura interna do mesmo conter polibutadieno que é um elastômero muito flexível, cuja T_g é em torno de -80°C . Quando a argila foi adicionada, o módulo do sistema com o Biostrength 150 aumentou enquanto dos outros dois não sofreu alteração significativa, considerando a amplitude do desvio padrão. Como a matriz polimérica é a mesma para ambos os sistemas, pode-se inferir que para o

sistema com o B-150, as partículas de argila diminuíram a mobilidade da fase elastomérica de polibutadieno, contribuindo para o aumento na rigidez do sistema.

Os resultados de alongamento até a ruptura do sistema com o modificador polimérico Biostrength 150 foram maiores em relação à matriz de PLA e dos demais sistemas. Conforme discutido anteriormente, a fase elastomérica de polibutadieno presente pode ter contribuído para este aumento. Já com a presença de argila, este sistema apresentou redução no alongamento até a ruptura e na tenacidade, respectivamente, este comportamento corrobora com o aumento da rigidez, por meio do aumento do módulo. Para os outros dois sistemas, com os modificadores Paraloid e com o E-GMA, houve um aumento significativo no alongamento até a ruptura. Em relação aos sistemas PLA/Modificador polimérico+Argila, é provável que o aumento dos valores esteja relacionado à ação da argila como barreira impedindo a coalescência das fases do modificador polimérico, enquanto que a diminuição pode ser atribuída ao fato de que a argila não agiu como barreira e ainda atuou como um concentrador de tensão.

Quanto aos resultados de resistência ao impacto para o PLA puro e para os sistemas PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, observa-se um aumento da resistência ao impacto em todos os sistemas em relação à matriz de PLA, sendo que para o sistema com o modificador B-150, o aumento foi bastante significativo, em torno de 150%. Com a presença de argila, este sistema apresentou menor resistência ao impacto, quando comparado com os outros dois sistemas, mesmo assim ainda foi superior a resistência da matriz de PLA. Estes resultados corroboram com os obtidos no ensaio de tração. A presença da argila influenciou a resistência ao impacto dos sistemas com os modificadores Paraloid e com o E-GMA, sendo que para o primeiro o aumento foi surpreendente de quase 100%. Tais melhorias se devem, conforme prescrito anteriormente, pela característica elastomérica dos modificadores poliméricos, e especificamente no sistema PLA/Paraloid+Argila, pelo fato da argila ter influenciado na morfologia do sistema.

Para a análise morfológica foram obtidas fotomicrografias a partir de MEV, realizadas na superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos testes de impacto. As fotomicrografias obtidas do PLA puro, PLA/Modificador polimérico e PLA/Modificador polimérico+Argila, estão apresentadas nas Fig. de 2 a 8. Analisando as imagens percebe-se que o PLA puro (Fig. 2) apresenta uma

superfície de fratura com aspecto de fratura frágil, sem deformação plástica, o que pode ter favorecido a baixa resistência ao impacto.

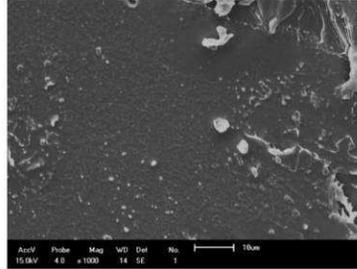
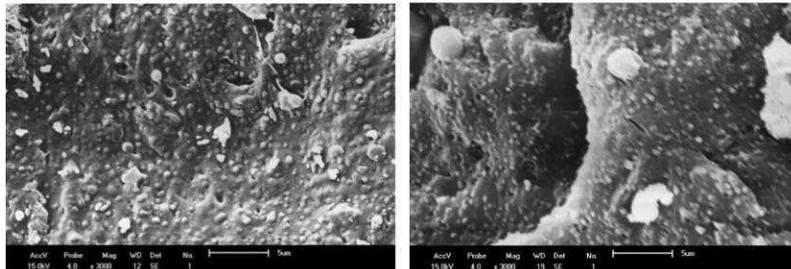


Figura 2 – Fotomicrografia com aumento de 1000x do PLA Puro

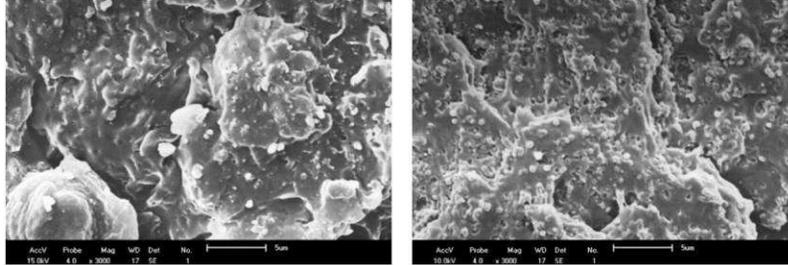
Já na Fig. 3, percebe-se a diferença na morfologia quando adicionado o B150 ao PLA, apresentando domínios esféricos bem distribuídos por toda a superfície, referentes à fase dispersa do B150 na matriz de PLA. Um menor tamanho médio de partículas também pode ser responsável pela maior resistência ao impacto e pelo pequeno aumento da tenacificação. E na Fig. 4, onde tem PLA/B150 e argila, observa-se que não houve diminuição de tamanho médio de partículas da fase dispersa, indo de encontro à teoria que diz que argila pode como “barreira”, diminuindo, assim, a coalescência entre as partículas do modificador de impacto. Observa-se ainda a presença de grânulos grandes, que são provavelmente referentes tanto a má fusão do material.



Figuras 3 e 4 – Fotomicrografias com aumento de 3000x dos sistemas PLA/B150 e PLA/B150+Argila, respectivamente

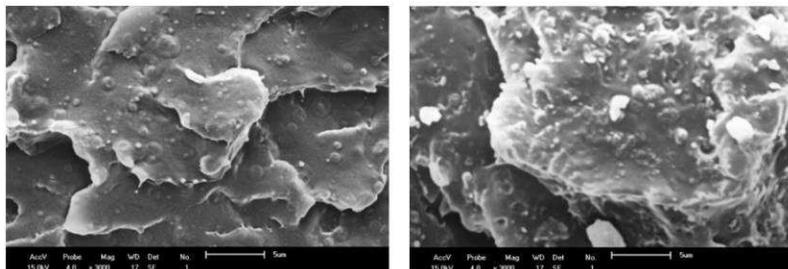
Na Fig. 5, percebe-se a presença de uma fase dispersa, porém não há presença de domínios esféricos, o que pode indicar uma maior miscibilidade entre as fases. As partículas dispersas, referentes ao Paraloid, apresentam-se bem distribuídas por toda a superfície do PLA. E na Fig. 6, onde tem PLA/Paraloid+Argila, também se observa diminuição de tamanho médio de partículas da fase dispersa,

proporcionado pela argila que atuou como “barreira”, diminuindo, assim, a coalescência entre as partículas Paraloid.



Figuras 5 e 6 – Fotomicrografias com aumento de 3000x dos sistemas PLA/Paraloid e PLA/Paraloid+Argila, respectivamente

Na Fig. 7 tem-se a fotomicrografia do sistema PLA/E-GMA, percebe-se a presença de uma fase dispersa, e uma escamação aparente, além de tamanhos de partículas de tamanho considerável. E na Fig. 8, onde tem PLA/E-GMA+Argila, é perceptível a redução do tamanho de partícula, onde mais uma vez, a argila que atuou como “barreira”, diminuindo, assim, a coalescência entre as partículas do modificador. E há uma boa dispersão das partículas, neste caso a argila também favoreceu a dispersão do modificador na matriz polimérica.



Figuras 7 e 8 – Fotomicrografias com aumento de 3000x dos sistemas PLA/E-GMA e PLA/E-GMA+Argila, respectivamente.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados do ensaio de tração, conclui-se que os módulos elásticos dos sistemas obtidos diminuíram em relação ao PLA puro, em todas as composições. O que pode ter ocorrido pela tanto dos modificadores poliméricos que têm característica elastomérica, como também da argila. A melhoria da tenacidade e do alongamento ocorreu apenas em alguns sistemas, essa melhoria ocorreu também pela característica elastomérica dos modificadores.

Nos resultados do ensaio de impacto, observou-se a melhoria de propriedade em todos os sistemas, e em alguns casos, como por exemplo, PLA/B150 e PLA/Paraloid+Argila, o aumento foi de mais de 100%.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura apontaram formação de morfologias diferenciadas, interferindo e justificando no resultado das propriedades mecânicas. Observou-se que a presença da argila diminuiu o tamanho médio de partículas dos modificadores de impacto, evitando assim a coalescência do mesmo.

REFERÊNCIAS

1. RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly(lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science**. USA, v.35, n.3, p.338–356, 2010.
2. BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; LIMA, J. C. C.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Compatibilização de Bioblendas Poli (Ácido Lático)/Biopolietileno. In: CONGRESSO.
3. PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. Chemkeys. Versão on-line, 2008.
4. RODRIGUES, A. W. B.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. de A.; MÉLO, T. J. A., Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno / Argila Bentonita: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas. **Polímeros**, v. 1, p. 1-10, 2007.
5. CARRASCO, F.; PAGÈSB, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. O.; Maspoch, M. L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**. Espanha, v.95, n.2, p.116-125, 2010.

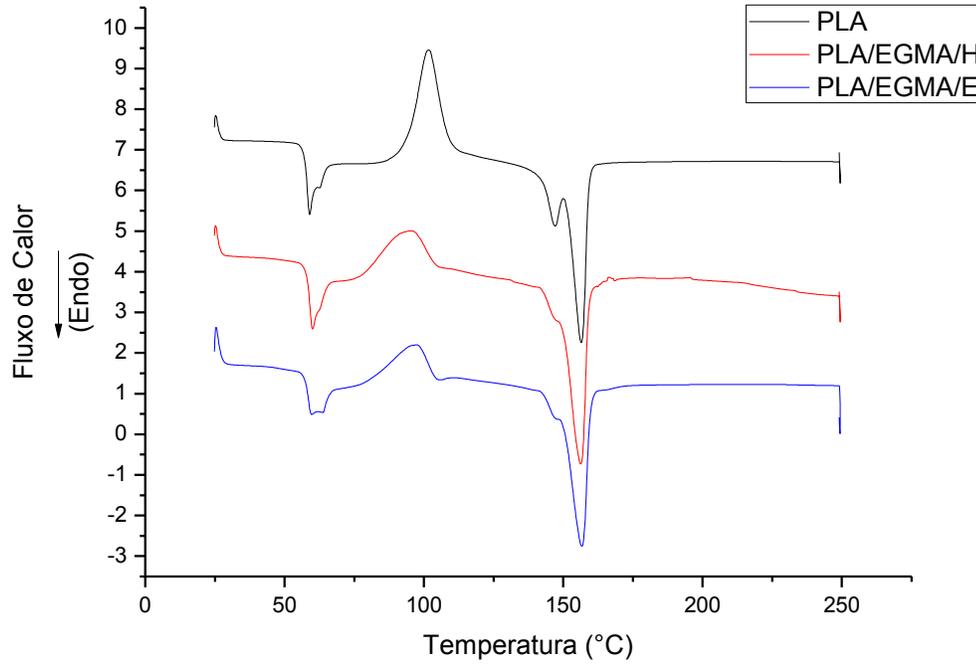
INFLUENCE OF CLAY ORGANOCCLAY AND MODIFY THE PROPERTIES OF POLYMERIC BIOPOLYMER POLY (LACTIC ACID) – PLA

ABSTRACT

The poly (lactic acid) - PLA is a biodegradable plastic which has high stiffness and brittleness, once it has limited commercial application. Research involving biodegradable in order to improve such properties and thus expanding its use polymers have been developed. Therefore, this study aims to evaluate the effects of organoclay (Brasgel PA) and three polymer modifiers (Biostrength 150, Paraloid and E-GMA), the properties of the PLA to improve the aforementioned properties and expand the application PLA, reducing environmental impacts caused by the use of conventional polymers. The concentrations used were 90/10 (PLA / modifier) and 3 phr (parts per hundred resin) of organoclay. The results showed that the mechanical properties of impact strength of PLA significantly improved with the use of polymeric modifiers, combined with an organoclay, without significant loss in tensile modulus.

Key-words: PLA polymer modifier, clay properties

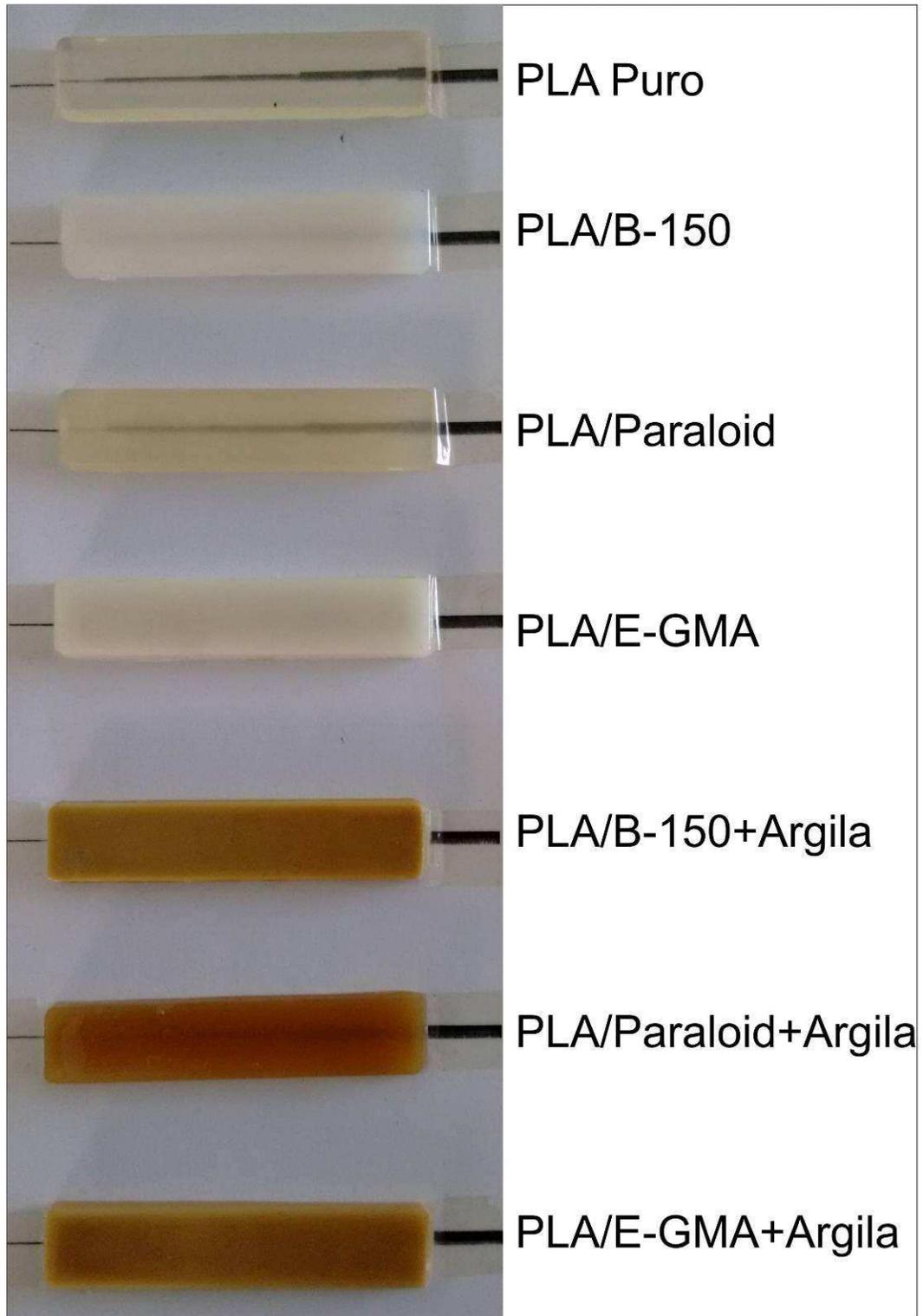
Além das caracterizações apresentadas no artigo também foi realizada a análise por DSD, para comparar a diferença entre a sequência de mistura para a obtenção da blenda PLA/E-GMA.



Curvas de DSC do PLA puro e dos sistemas PLA/E-GMA-H e PLA/E-GMA-E, respectivamente

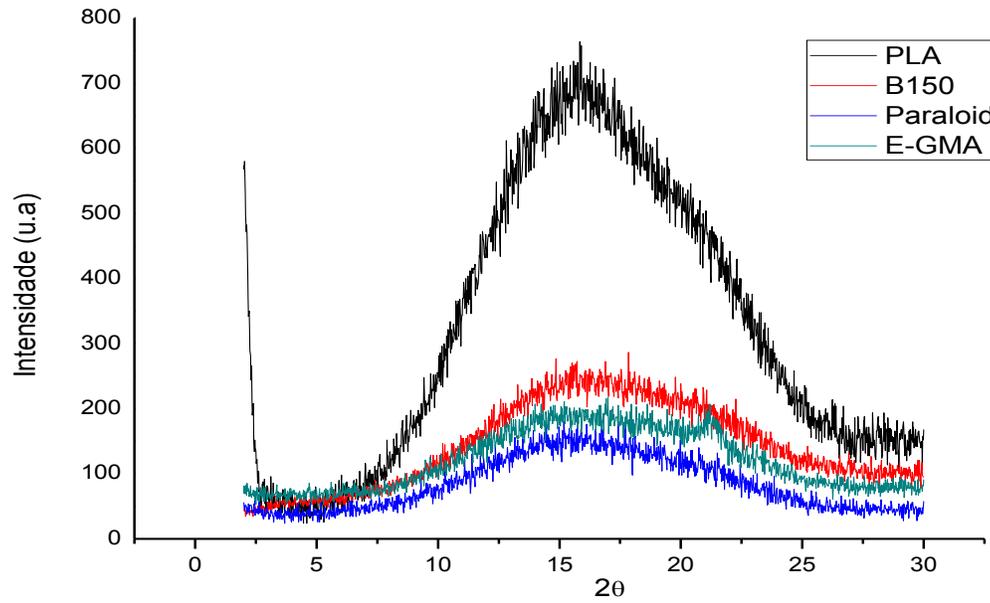
APÊNDICE C

Imagem dos corpos de prova, mostrando o grau de transparência que cada sistema sem argila apresentou.



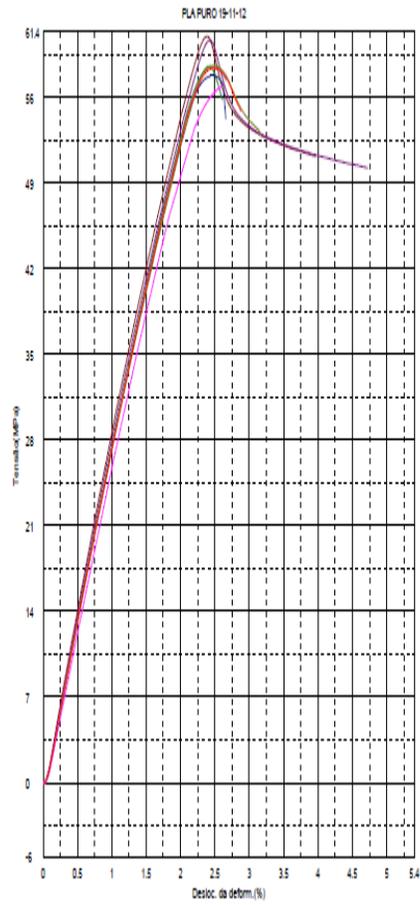
APÊNDICE D

Difratogramas de raios X, sem deslocamento vertical das curvas de DRX do PLA puro e dos sistemas PLA/Modificador polimérico.

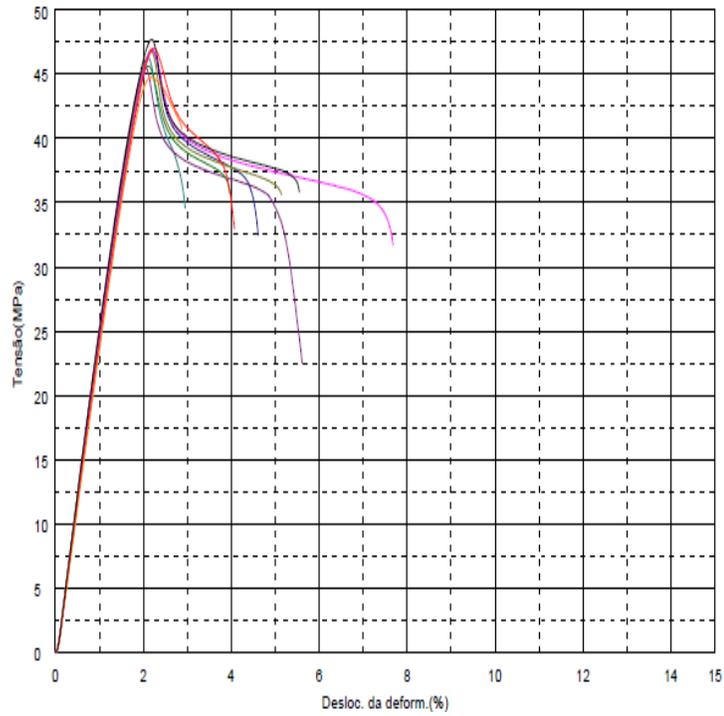


APÊNDICE E

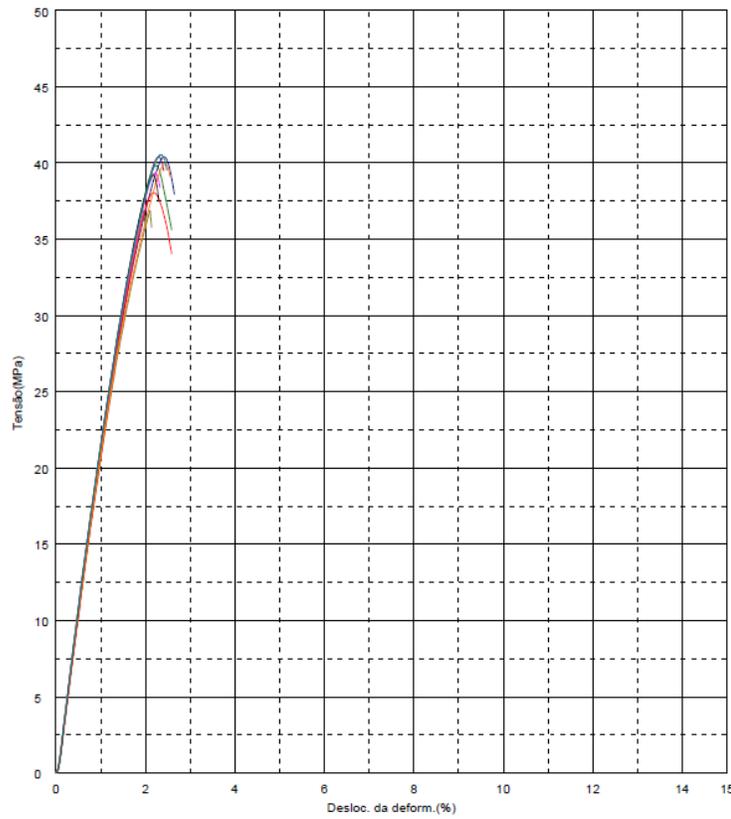
Gráficos tensão x deformação obtidos a partir dos ensaios mecânicos de tração.



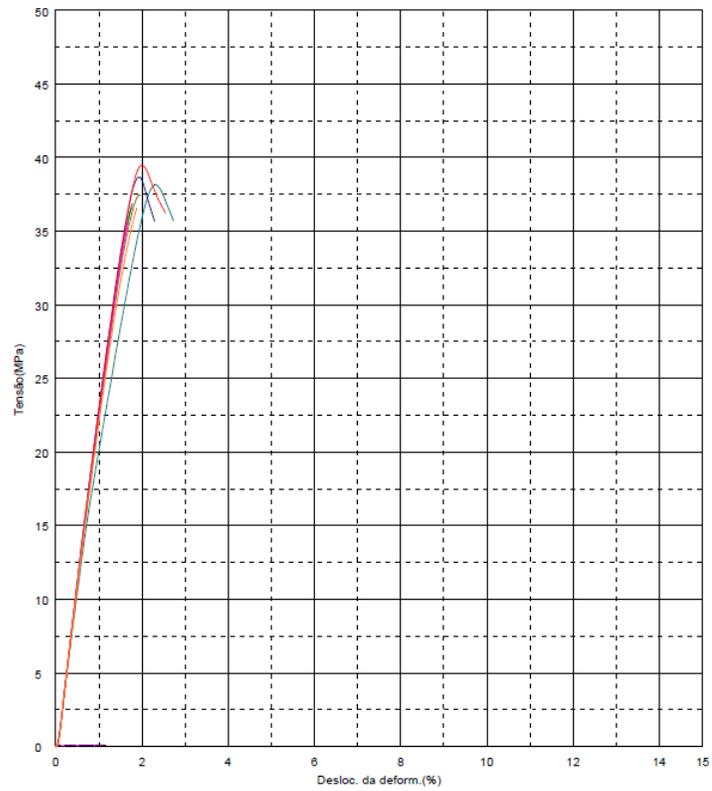
Curvas correspondentes ao sistema PLA puro



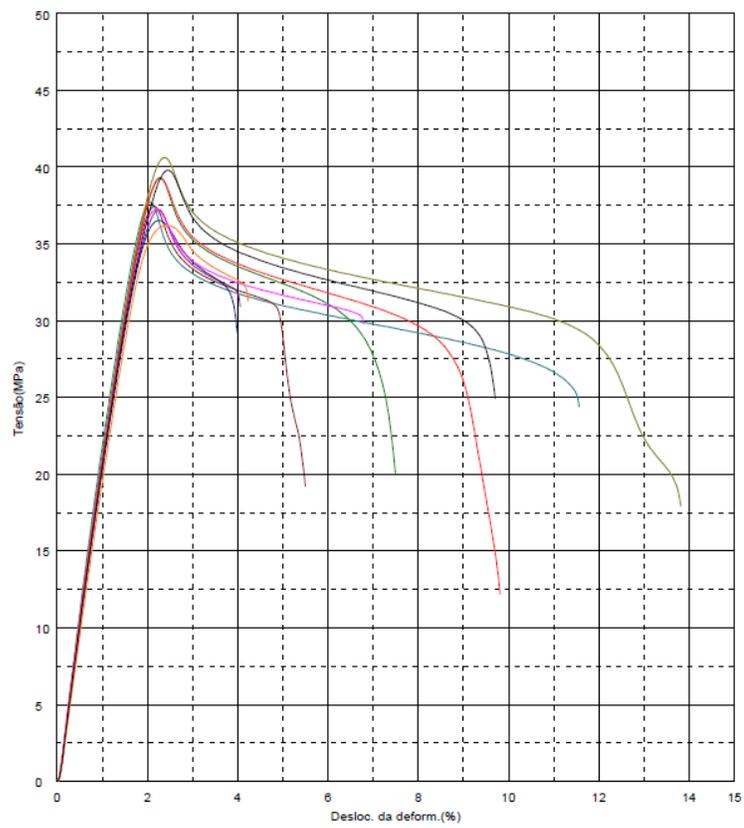
Curvas correspondentes ao sistema PLA/B-150



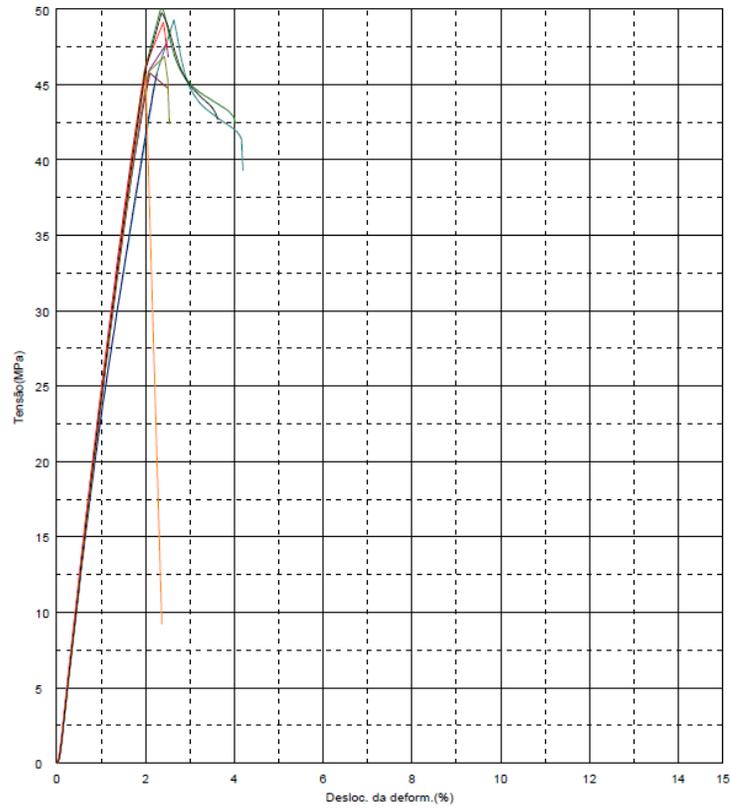
Curvas correspondentes ao sistema PLA/B-150 + Argila



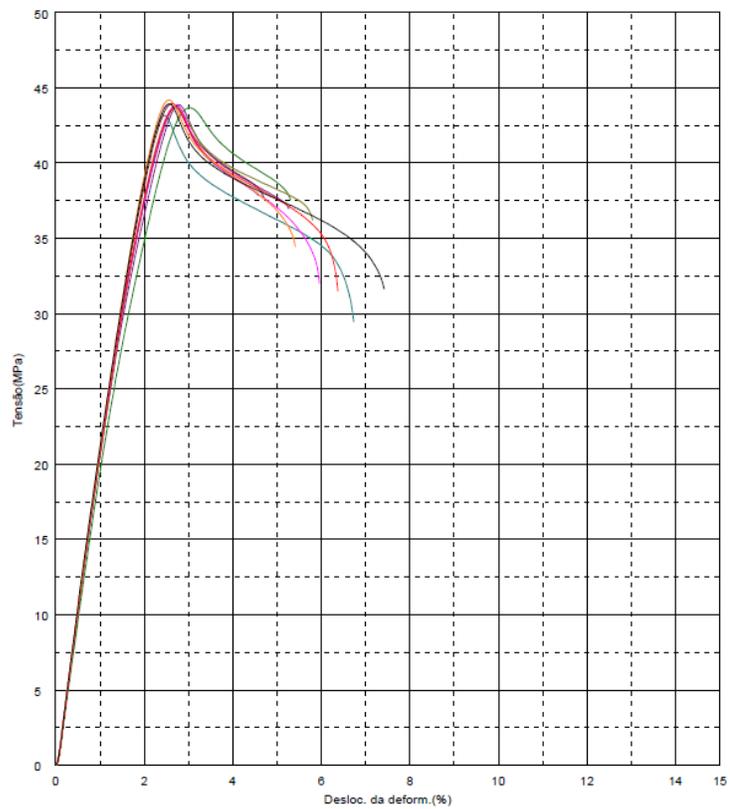
Curvas correspondentes ao sistema PLA/Paraloid



Curvas correspondentes ao sistema PLA/Paraloid + Argila



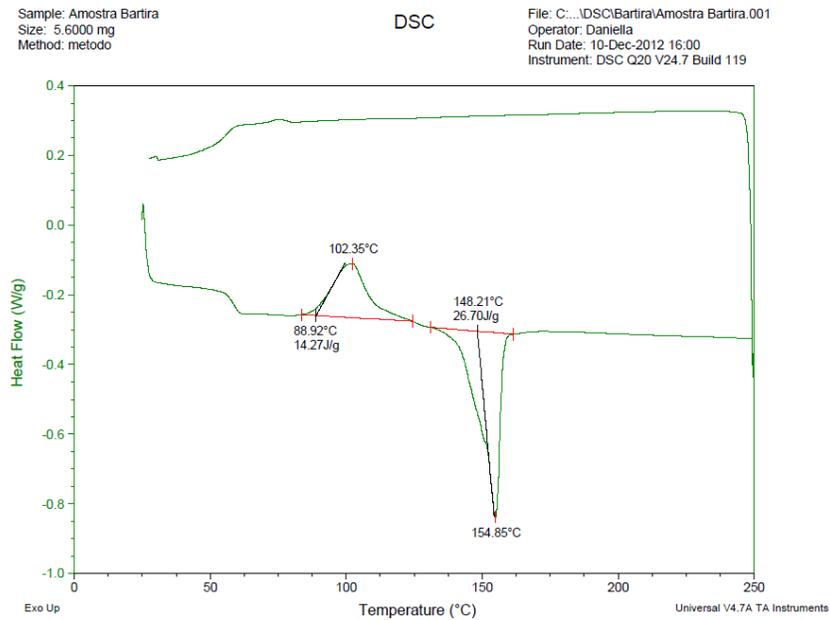
Curvas correspondentes ao sistema PLA/E-GMA



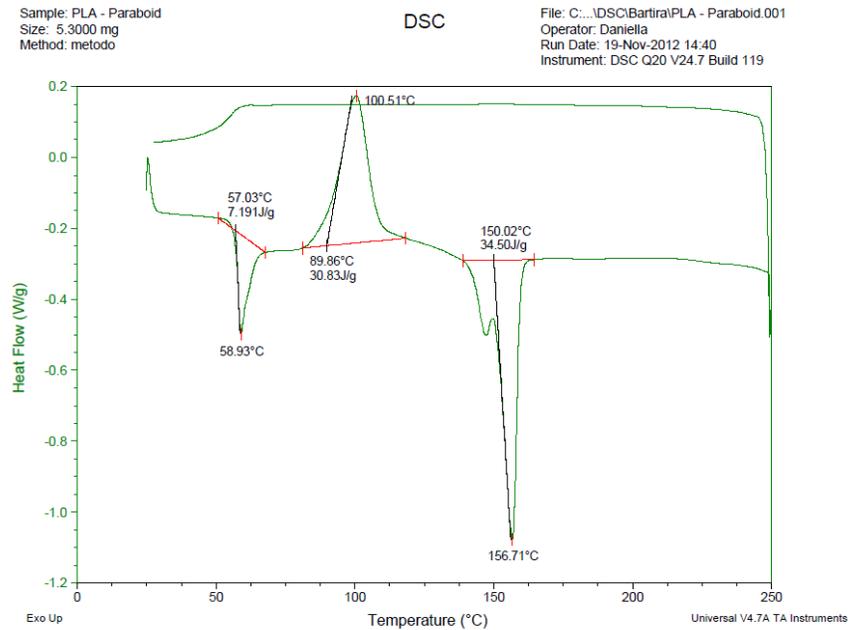
Curvas correspondentes ao sistema PLA/E-GMA + Argila

APÊNDICE F

Curvas de DSC apresentando a curva correspondente ao resfriamento bem como as marcações para o cálculo do grau de cristalinidade.



Curvas correspondentes ao sistema PLA/B-150

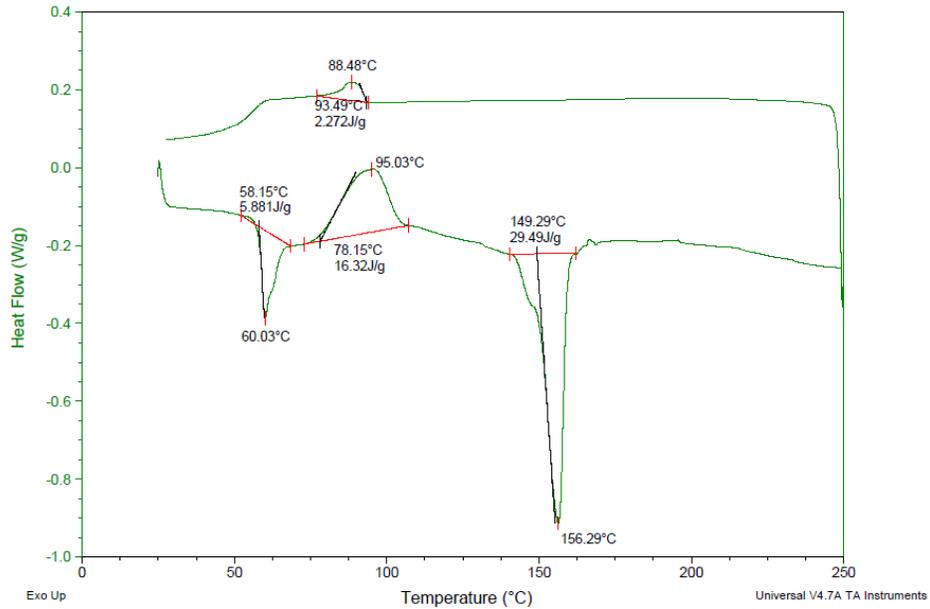


Curvas correspondentes ao sistema PLA/Paraloid

Sample: PLA - E-GMA Homogeneizador
 Size: 6.3000 mg
 Method: metodo

DSC

File: C:\...PLA - E-GMA Homogeneizador.001
 Operator: Daniella
 Run Date: 13-Nov-2012 15:54
 Instrument: DSC Q20 V24.7 Build 119

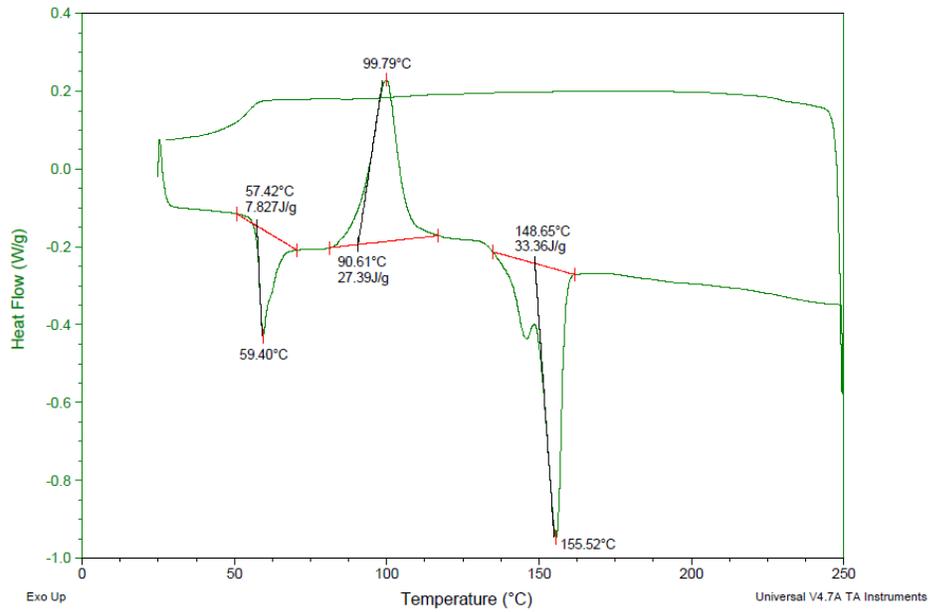


Curvas correspondentes ao sistema PLA/E-GMA

Sample: PLA -B150 + Argila
 Size: 5.3000 mg
 Method: metodo

DSC

File: C:\...DSC\Bartira\PLA -B150 + Argila.001
 Operator: Daniella
 Run Date: 16-Nov-2012 11:04
 Instrument: DSC Q20 V24.7 Build 119

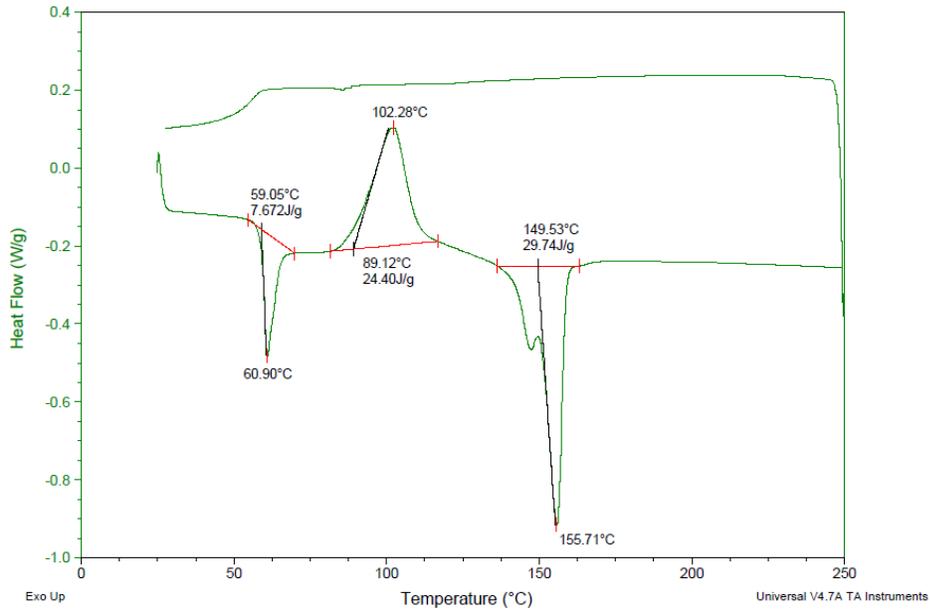


Curvas correspondentes ao sistema PLA/B-150 + Argila

Sample: PLA - Paraboid + Argila
 Size: 5.5000 mg
 Method: metodo

DSC

File: C:\...PLA - Paraboid + Argila.001
 Operator: Daniella
 Run Date: 13-Nov-2012 16:51
 Instrument: DSC Q20 V24.7 Build 119

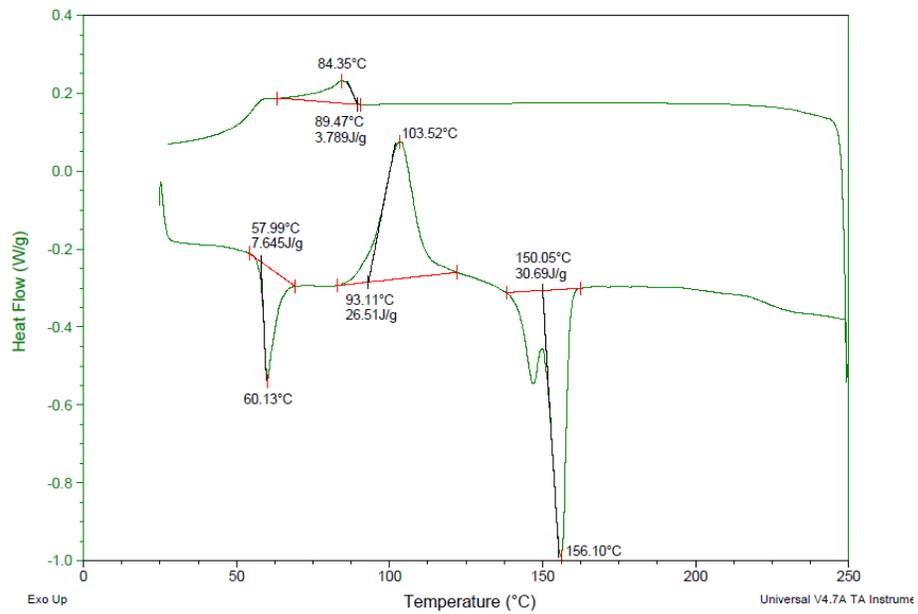


Curvas correspondentes ao sistema PLA/Paraloid + Argila

Sample: PLA - E-GMA + Argila
 Size: 5.5000 mg
 Method: metodo

DSC

File: C:\...Bartira\PLA - E-GMA + Argila.001
 Operator: Daniella
 Run Date: 13-Nov-2012 14:49
 Instrument: DSC Q20 V24.7 Build 119



Curvas correspondentes ao sistema PLA/E-GMA + Argila