EDER BARONI DA SILVEIRA

**Estudo da tenacificação do PLA pela adição de elastômero termoplástico
EMA-GMA**

SÃO PAULO

2015

EDER BARONI DA SILVEIRA

**Estudo da tenacificação do PLA pela adição de elastômero termoplástico
EMA-GMA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção de título de
Mestre em Ciências.

SÃO PAULO

2015

EDER BARONI DA SILVEIRA

**Estudo da tenacificação do PLA pela adição de elastômero termoplástico
EMA-GMA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Área de concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dra. Ticiane Sanches
Valera

SÃO PAULO

2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Silveira, Eder Baroni

Estudo da tenacificação do PLA pela adição de elastômero termoplástico
EMA-GMA / E. B. Silveira -- versão corr. -- São Paulo, 2015.
97 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.BLENDAS 2.POLÍMEROS (MATERIAIS) 3.POLIÉSTER I.Universidade
de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais II.t.

*Dedico este trabalho à minha Família e
minha noiva Flávia Cristina de Queiroz,
que sempre estiveram ao meu lado.*

Obrigado por tudo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, a Nossa Senhora Aparecida e a Cairbar de Souza Schutel, por mais essa oportunidade concedida.

A professora Dra. Ticiane Sanches Valera pelo profissionalismo, paciência, orientação e constante dedicação transmitidos durante o trabalho.

Ao incansável colega Dr. Douglas Morais, por agilizar o andamento do trabalho.

Aos amigos Kleber Vacciola, Carla Correia e Fernanda Valim por toda a paciência e companheirismo. Aos colegas do laboratório Luigi, Camila, Leice, Natalia Fidalgo, Mariana, Isadora, Maria Anita, Letícia e Suellen que direta ou indiretamente ajudaram na realização do trabalho.

A minha família, meus pais Angélica e João Bosco, meus irmãos Fernando e Erika, meu sobrinho João Henrique e meu cunhado Rodrigo, minha prima e segunda irmã Bruna, meus avós Maria Dalva e Gumerindo, meus padrinhos Maria da Penha e Marcos, minhas tias Lucineia e Gildete, meu Tio Márcio Ricardo, minha filhada Maria Clara e sua mãe Roberta, Tia Sueli e sua família. Todos souberam lidar com sabedoria nos meus momentos de ansiedade e principalmente na minha ausência durante as reuniões de família.

A Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) e todos seus colaboradores, que ao longo desses mais de 120 anos de existência trabalham competentemente para manter a qualidade de ensino internacionalmente reconhecida.

A CAPES pela bolsa concedida.

A UFABC e Faculdade Presbiteriana Mackenzie, por meio de seus técnicos Rogério, Wilson, Vanderley, Luis e Cabral. Às Doutorandas Lais Fitaroni, Pamela Garcia e Natalia Massaro pelo auxílio nos ensaios de viscosimetria capilar, DSC e TGA. As professoras Dra. Sandra Andréa Cruz, Dra. Patricia Schmid Calvão e Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza e ao professor Dr. Danilo Justino Carastan.

“... conhecereis a verdade e a verdade vos libertará”.

Jesus Cristo (João 8:32)

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o processo de tenacificação do poli(ácido láctico), PLA, através da produção de blenda com terpolímero randômico (etileno/éster acrílico/glicidil metacrilato), EMA-GMA, como modificador de impacto. Três composições foram estudadas, 90/10, 80/20 e 70/30% em massa, as misturas foram homogeneizadas em extrusora dupla-rosca (*melt blending*) e corpos de prova foram moldados por injeção. A avaliação do comportamento mecânico e da eficiência da tenacificação foi realizada através de ensaios mecânicos de tração (ATSM D638), resistência ao impacto Izod com entalhe (ASTM D256), flexão (ASTM D790) e dureza Shore D (ASTM 2240). A presença de umidade e a temperatura de degradação foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA), as temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão cristalina (T_m) e grau de cristalinidade foram avaliadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a morfologia foi analisada por meio de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados dos ensaios mecânicos indicaram que todas as blendas possuem valores de tenacidade superiores ao do PLA. Entretanto, as blendas apresentaram como efeito colateral queda em módulo (obtidos por ensaios de resistência a tração e flexão), resistência a tração no ponto de escoamento e dureza, em função do aumento da concentração de EMA-GMA no PLA. Na composição com 20% de EMA-GMA a distribuição da dispersa ao longo da fase matriz está mais homogênea, e a composição com 30% de EMA-GMA resultou em um material super tenaz (com valores de resistência ao impacto Izod com entalhe acima de 500J/m).

Palavras chave: Tenacificação. Blenda PLA. Modificador de Impacto.

ABSTRACT

In this work poly(lactic acid), PLA, was toughened by addition a thermoplastic elastomer, the random terpolymer (ethylene / acrylic ester / glycidyl methacrylate), EMA-GMA. Three compositions were prepared: with concentrations of 10, 20 and 30 wt% of EMA-GMA into PLA. The blends were prepared in a twin-screw extruder and molded by injection molding. The samples were systematically characterized by tensile strength, notched Izod impact strength, flexural properties and Shore hardness (using Shore D scale). The presence of moisture and the degradation temperature of PLA were evaluated by thermogravimetric analysis (TGA), the glass transition temperature (T_g), crystalline melting (T_m) and crystallinity index of PLA and of the blends were evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) and the blend morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that all blends presented a dramatic increase in their toughness, when compared to PLA. However, the moduli (obtained by tensile and flexural tests), tensile strength at yield, and hardness decreased when the dispersed phase content increased. In the 80/20 PLA/EMA-GMA blend, the dispersed phase is more homogeneously dispersed within the matrix, and the composition with 30 wt% of EMA-GMA resulted in a super tough material (notched Izod impact strength exceeding 500 J/m).

Keywords: Toughening. PLA blend. Impact modifier.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular dos estereoisômeros do ácido láctico. D (dextrógiro) e L (levógiro).....	4
Figura 2 – Representação esquemática da reação de polimerização por abertura de anel para obtenção do PLA.....	5
Figura 3 – Formação de trinca a partir de microfibrilamento em polímeros vítreos. (a) estrutura do crazing; (b) detalhes da estrutura do crazing; (c) MET blenda 85% PS/15% PVME.....	11
Figura 4. (a) Esquema da indução de geração de trincas em materiais rígidos (centro); inibição da propagação das trincas (direita). Regiões onde cessou a propagação da trinca (seta vermelha). (b) Micrografia PSHI (escala 1µm).....	13
Figura 5. Escoamento por cisalhamento, à direita partículas de borracha já cavidades e à esquerda escoamento da matriz.....	14
Figura 6. Estrutura molecular do EMA-GMA.....	17
Figura 7. Estrutura molecular do EGMA.....	18
Figura 8 – Micrografias dos tipos de morfologia em blendas poliméricas com dois componentes.....	20
Figura 9 – Reações do grupo epóxi do GMA com os grupos terminais a) hidroxila e; b) carboxilas do PLA.....	23
Figura 10. Mecanismo de reação hidrolítica para degradação do PLA na presença de umidade.....	27
Figura 11. Exemplo de avaliação qualitativa do ensaio de tração para PLA que obteve aumento em tenacidade pela adição de fase borrachosa TPEE.....	32
Figura 12 – Exemplo de preparação de corpo de prova para análise do mecanismo de tenacificação. As micrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Blenda PLA/EVA.....	34
Figura 13 – Mecanismos de tenacificação (desligamento, cavitação e fibrilas) atuando individualmente e simultaneamente em blendas de PLA/PHBV.....	35

Figura 14. Eventos térmicos do PLLA para taxa de 10 °C/min.....	37
Figura 15 – Gráfico tensão x deformação de engenharia para todas as composições.....	45
Figura 16 – Fotografias dos corpos de prova de tração fraturados após ensaio. A seta ilustra a direção do fluxo de injeção nos corpos de prova.....	46
Figura 17 – Comportamento em flexão para as diferentes composições. A linha tracejada em 5% de deformação indica o limite de representatividade da norma ASTM D790.....	51
Figura 18 – Medida de dureza para as diferentes blendas e para o PLA puro. Todas as composições apresentaram baixos valores de desvio padrão.....	53
Figura 19 – Gráfico da viscosidade em função da taxa de cisalhamento à 180 °C.....	54
Figura 20 – Micrografias das blendas estudadas obtidas a partir de corpos de prova de tração não ensaiados, fratura criogênica, corte na direção transversal ao eixo principal do corpo de prova.....	58
Figura 21 – Micrografias das blendas estudadas obtidas a partir de corpos de prova de tração não ensaiados, fratura criogênica, corte na direção longitudinal ao eixo principal dos corpos de prova.....	60
Figura 22. Evolução da microestrutura ao longo do corpo de prova, pós ensaio (x5000), corte longitudinal. Utilizou-se um corpo de prova representativo do comportamento médio das amostras, para cada composição.....	62
Figura 23 – Superfície de fratura dos corpos de prova de tração.....	65
Figura 24. Ampliação da superfície de fratura dos corpos de resistência ao impacto pós ensaio. O entalhe está posicionado à direita.....	67
Figura 25. Ampliação de 2500x da superfície de fratura dos corpos de resistência ao impacto pós ensaio. Análise do grau de adesão entre as fases.....	68
Figura 26. Ampliação de 2500x da superfície de fratura dos corpos de resistência ao impacto pós ensaio, blenda 70/30.....	69

Figura 27 – Curva de TGA para (a) PLA e EMA-GMA submetidos ou não à desumidificação e (b) curva DTGA dos componentes.....	70
Figura 28 – Gráfico TGA e da 1ª derivada para o PLA e para as blendas, (a) TGA e (b) DTGA.....	72
Figura 29 – Curvas de DSC para as diferentes composições: (a) aquecimento de 30 a 210 °C; (b) resfriamento de 210 à -90°C e (c) aquecimento de -90 a 210 °C.....	74
Figura 30 – Variação da perda em módulo para os testes de tração e flexão..	79
Figura 31 – Variação da perda de propriedades do PLA por adição do elastômero, para valores de resistência e dureza para as diferentes composições.....	79
Figura 32 – Percentual de energia absorvida até tensão no ponto de escoamento, em relação a tenacidade total (100%) das composições.....	81
Figura 33 – Tendência do aumento da tenacidade (a) e resistência ao impacto (b) em função da concentração de modificador de impacto no PLA. Adicionado reta de tendência.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades de engenharia dos polímeros commodities comumente utilizados. Grades recomendados para peças injetadas, medições realizadas a 23 °C.....	6
Tabela 3.2 – Propriedades do EMA-GMA.....	17
Tabela 4.1 – Principais propriedades do PLA, dados retirados da ficha técnica fornecida pela NatureWorks LLC.....	38
Tabela 4.2 – Principais propriedades do EMA-GMA, dados retirados da ficha técnica fornecida pela Arkema Functional Polyolefins (poliolefinas funcionais).....	39
Tabela 4.3 – Composição das blendas estudadas.....	39
Tabela 4.4 – Parâmetros do processo de moldagem por injeção para os corpos de prova de tração, flexão e resistência ao impacto.....	40
Tabela 5.1 – Propriedades obtidas no ensaio de resistência à tração, para as diferentes composições.....	47
Tabela 5.2 – Propriedades dos diferentes polímeros comerciais concorrentes do PLA. Dados para peças injetadas, com índice de fluidez na faixa de 30-36 g/10 (190 °C/2,16 kg) poliolefinas e 4,3 g/10 min para o PS (190 °C / 2,16kg).....	48
Tabela 5.3 – Resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe, para as diferentes blendas e PLA puro.....	49
Tabela 5.4 – Módulo de elasticidade e resistência à flexão para as diferentes composições.....	52
Tabela 5.5 – Viscosidade dos componentes da blenda e razão de viscosidade em diferentes taxas de cisalhamento.....	54
Tabela 5.6 – Valores de X para as diferentes composições. (φ) fração volumétrica e (η) viscosidade.....	55
Tabela 5.7 – Índice de Fluidez (MFI: <i>Melt Flow Index</i>) das diferentes composições. Amostras não desumidificadas e desumidificadas.....	55

Tabela 5.8 – Temperaturas de degradação (temperatura no ponto máximo da curva DTGA) das amostras apresentadas nos gráficos da Figura 27.....	71
Tabela 5.9 – Eventos térmicos associados às composições estudadas. Todas as análises foram realizadas em duplicata, a resolução do equipamento é de 0,025µg.....	74
Tabela 5.10 – Dados das composições obtidos a partir das curvas de DSC do 1º ciclo de aquecimento.....	76
Tabela 5.11 – Dados das composições obtidos a partir das curvas de DSC 2º ciclo de aquecimento.....	77
Tabela 6.1 – Densidade e custo das diferentes composições do trabalho.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRE	Associação Brasileira de Embalagens
ABIEF	Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis
ABS	Copolymer Acrylonitrile Butadiene Styrene Copolímero de Acrilonitrila – Butadieno – Estireno
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> Sociedade Americana para Testes e Materiais.
ATBC	<i>Acetyl Tri-n-Butyl Citrate</i> Citrato de acetilo tri-n-butil
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> Calorimetria Exploratória Diferencial
DTGA	<i>Derivative Thermogravimetry Analysis</i> Termogravimetria derivativa
EA-UFPR	<i>Ethyl Acrylate Ultrafine Full-vulcanized Powdered Rubber</i> – acrilato de etila - borracha completamente vulcanizada em pó ultrafino.
EGMA	copolímero de etileno-metacrilato de glicidila
EMA-GMA	terpolímero em bloco randômico etileno - éster acrílico - glicidil metacrilato
FDA	<i>Food and Drug Administration</i> Administração de Alimentos e Medicamentos

FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier
HDT	<i>Heat Deflection Temperature</i>	Temperatura de deflexão térmica
HIPS	<i>High Impact Polystyrene</i>	Poliestireno de alto impacto
IUPAC	<i>International United of Pure and Applied Chemistry</i>	União internacional da química pura e aplicada
LDPE	<i>Low Density Polyethylene</i>	Polietileno da baixa densidade
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão	
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	
MFI	<i>Melt Flow Index</i> – índice de fluidez	
PA6	Poliamida 6	
PBT	Poli(butadieno tereftalato)	
PC	Policarbonato	
PDLA	Poli(ácido D-láctico)	
PDLLA	Poli(ácido DL-láctico)	
PE	Polietileno	
PEAD	Polietileno de alta densidade	
PEBD	Polietileno de baixa densidade	
PEG	Polietileno glicol	

PES	Copolímero etileno glicol-succianato
PESL	Copolímero etileno glicol-succianato-L-láctico
PET	Poli(etileno tereftalato)
PHBV	Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)
	Poli(β -hidroxibutirato-co- β -hidroxivalerato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PLLA	Poli(ácido L-láctico)
PMMA	Polimetil-metacrilato (acrílico)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVB	Polivinil butiral
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RSU	Resíduo Sólido Urbano
SEBS	<i>Copolymer Styrene-Butadiene-Ethylene-Styrene</i>
	Copolímero Estireno-Butadieno-Etileno-Estireno
TbC	<i>Tri-butyl Citrate</i>
	Citrato de tri-butil
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
	Análise termogravimétrica
TPE	<i>Thermoplastic Elastomer</i>
	Elastômero termoplástico
TPEE	<i>Thermoplastic Polyester Elastomer</i>
	Poliéster elastômero termoplástico

UHMWPE *Ultra High Weight Polyethylene*

polietileno de ultra alto peso molecular

LISTA DE SÍMBOLOS

E_f	módulo de flexão
H_{Tm}	entalpia de fusão
H_{Tcc}	entalpia de cristalização
$H_{Tm \text{ PLA } 100\% \text{ cristalino}}$	entalpia de fusão para o PLA 100% cristalino
T_{cc}	temperatura de cristalização a frio
T_g	temperatura de transição vítrea
T_m	temperatura de fusão cristalina
W	trabalho de adesão
γ	tensão interfacial
$\gamma_a \text{ e } \gamma_b$	tensões superficial dos componentes da blenda
ΔG_m	energia de mistura
η_d	viscosidade da fase dispersa
η_m	viscosidade da fase matriz
λ	razão de viscosidade
ϕ	fração volumétrica

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS.....	3
CAPÍTULO 3 – REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1 Poli(ácido láctico), PLA.....	4
3.2 Formas de aumentar a tenacidade de polímeros.....	7
3.3 Mecanismo de falha em polímeros e aumento da tenacidade por adição de fase borrachosa.....	10
3.4 – Seleção do EMA-GMA como modificador de impacto.....	16
3.5 – Blendas poliméricas em sistemas tenacificados.....	18
3.6 Parâmetros para processamento de sistemas tenacificados por adição de borracha.....	26
3.6.1 <i>Presença de umidade</i>	26
3.6.2 <i>Definição do processamento e seu efeito nas propriedades</i>	29
3.7 Caracterização de blendas em sistemas tenacificados.....	30
3.7.1 <i>Ensaio mecânicos</i>	31
3.7.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	34
3.7.3 – <i>Análises térmicas</i>	36
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS.....	44
5.1 Resultados e discussão.....	44
5.1.4 <i>Ensaio mecânicos</i>	45
5.1.4.1 <i>Resistência à Tração</i>	45
5.1.4.2 <i>Resistência ao Impacto Izod</i>	49
5.1.4.3 <i>Flexão</i>	50
5.1.4.4 <i>Dureza Shore D</i>	53

5.1.1 Reometria capilar e Índice de fluidez.....	54
5.1.2 Morfologia.....	56
5.1.3 Análises Térmicas.....	70
5.1.3.1 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTGA).....	70
5.1.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	74
5.2 Balanço das propriedades mecânicas.....	78
5.2.1 Redução em propriedades.....	78
5.2.2 Ganho de propriedades.....	80
CAPÍTULO 6 – RELAÇÃO CUSTO/BENEFÍCIO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES.....	83
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES.....	86
CAPÍTULO 8 – SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
Referências bibliográficas.....	89

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Para atender a diversos setores da indústria, os materiais sintéticos poliméricos vêm sendo constantemente aprimorados, visando facilitar sua capacidade de processamento, atender a grande variedade de itens de baixo custo, aumentar sua durabilidade e propriedades mecânicas, além de sua resistência a diferentes formas de degradação, como sua resistência a ataques químicos e biológicos. As características citadas, que fazem dos polímeros materiais tão úteis, também contribuem para gerar um impacto ambiental negativo, pois os materiais poliméricos se acumulam nos aterros, levando mais de centenas de anos para se decompor ⁽¹⁾.

O impacto ambiental que o descarte inadequado pode causar já é uma preocupação do governo brasileiro. No ano de 2010 foi aprovada, e agora está sendo implementada, a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a qual incentiva o retorno de produtos pós-consumo para os fabricantes e distribuidores, que deverão encontrar meios de tratar e dispor estes produtos de maneira ambientalmente correta. Dentre as soluções propostas para o gerenciamento dos problemas causados pelos materiais poliméricos destacam-se a reciclagem e o uso de polímeros biodegradáveis ^(2,3).

Neste cenário, o poli(ácido láctico), PLA, é apontado como o mais promissor dos polímeros biodegradáveis ^(4,5), pois além de ser biodegradável ^(4,6-8), também é oriundo de fonte renovável (*polímero verde*) ^(4,6,9-11), é produzido em escala industrial ⁽¹²⁾ e devido às propriedades que possui, caracteriza-se como potencial substituto dos polímeros derivados do petróleo ⁽¹¹⁾, como PE (polietileno) de alta e de baixa densidade, PP (polipropileno), PS (poliestireno) e PET (poli etileno tereftalato), comumente utilizados em nosso cotidiano em aplicações de vida útil curta, como itens descartáveis.

Apesar das perspectivas promissoras, algumas propriedades do PLA limitam uma aplicação ainda maior deste polímero, alguns exemplos são: baixa barreira a umidade e a gases ⁽⁴⁾, baixa estabilidade térmica (HDT) ^(4,10,11,13,14), sofre considerável degradação no estado fundido ⁽⁴⁾, elevado preço ^(5,15) e

algumas propriedades mecânicas, tais como elevada rigidez, fragilidade ⁽¹⁶⁻²¹⁾ (tanto o amorfo quanto o semi-cristalino) ⁽⁴⁾ e baixo alongamento na ruptura ^(5,7,11,13,22). As três últimas citadas são apontadas por muitos autores como as principais propriedades de engenharia que limitam sua aplicação ^(6,22), sendo que as principais alternativas citadas para alterar simultaneamente essas propriedades são a *copolimerização*, *produção de blenda* ou *adição de carga rígida* ⁽⁹⁾.

Neste contexto, o presente trabalho propõe um método para manipular a rigidez, fragilidade e baixo alongamento na ruptura do PLA através de mistura com um elastômero termoplástico, obtendo-se um polímero tenacificado. Polímeros tenacificados apresentam como principais características aumento significativo de resistência ao impacto, acompanhado por perda em rigidez e ganho em ductilidade ^(16,23). A análise das propriedades térmicas, reológicas e morfológicas são utilizadas para caracterizar as blends e analisar o efeito da presença do elastômero nas respectivas propriedades.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é aumentar a ductilidade e tenacidade do PLA, através da mistura com uma fase polimérica borrachosa, promovendo ganhos em propriedades mecânicas de resistência ao impacto e alongamento na ruptura.

Para atender a estes objetivos, o trabalho foi dividido nas seguintes etapas:

- Preparo de misturas de PLA e elastômero termoplástico, pelo processo de mistura no estado fundido. Foram preparadas 3 diferentes composições com 10, 20 e 30% em massa de elastômero em relação a massa total da blenda.
- Caracterização das misturas obtidas. Foram avaliadas as propriedades mecânicas, térmicas e a morfologia das misturas.

CAPÍTULO 3 – REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Poli(ácido láctico), PLA.

O poli(ácido láctico), PLA, é um poliéster termoplástico sintético biodegradável, higroscópico, que pode existir em três diferentes formas estereoquímicas: poli(ácido L-láctico), PLLA; poli(ácido D-láctico), PDLA; poli(ácido DL-láctico), PDLLA ⁽⁴⁾, as quais dependem da estereoquímica do ácido láctico, monômero que dá origem ao polímero. A Figura 1 apresenta a estrutura molecular do ácido láctico e seus respectivos estereoisômeros.

Figura 1 – Estrutura molecular dos estereoisômeros do ácido láctico. D (dextrógiro) e L (levógiro).

Fonte: Autor (2015).

O ácido láctico, nome IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry* – União Internacional da Química Pura e Aplicada) *ácido 2-hidróxiopropanóico*, fórmula molecular $C_3H_6O_3$ e fórmula estrutural $CH_3-CH(OH)COOH$ ⁽¹⁷⁾ é um ácido orgânico de ocorrência natural, que pode ser produzido por *síntese química* ou *fermentação* ^(4,18). Dependendo da bactéria que é utilizada na *fermentação*, é definido se será produzido ácido láctico dextrógiro (ácido D-láctico), levógiro (ácido L-láctico) ou uma mistura de

ambos ⁽⁴⁾. As principais fontes de obtenção do ácido láctico para produção do PLA é a fermentação de açúcares a partir de fontes de carboidratos, como milho, cana-de-açúcar e mandioca ⁽²⁵⁾. Como se tratam de fontes naturais, o PLA é classificado como um material renovável (*polímero verde*) ^(10,26) e também eco amigável ^(4,13).

A síntese do PLA pode ser feita por diferentes rotas, cada qual com sua particularidade, sendo que a polimerização por abertura de anel, apresentada na Figura 2, é o caminho comumente utilizado para se obter esse polímero com elevada massa molecular ^(4,25).

Figura 2 – Representação esquemática da reação de polimerização por abertura de anel para obtenção do PLA.

Fonte: Auras R. et al. (2010) ⁽²⁵⁾.

A biodegradação do PLA ocorre em duas etapas, a primeira, resultando na degradação hidrolítica das ligações ésteres através de reação com água, obtendo-se como produto cadeias poliméricas de baixa massa molecular e oligômeros (*polímeros hidrobiodegradáveis*). A segunda etapa corresponde à degradação biológica, em ambiente aeróbico os microrganismos que possuem a enzima *hidrolase* utilizam as moléculas de baixo peso molecular como nutriente, convertendo-as em dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), água (H₂O), dentre outros produtos ^(1,5,27).

Com o objetivo de testar a degradação do PLA em ambiente de aterro, *Jeffrey et al.* ⁽²⁸⁾ submeteram o PLA a um ambiente anaeróbico, detectando taxas significativas de deterioração para um período de tempo equivalente a 100 anos. Esses resultados mostram que para que o PLA seja biodegradável em um intervalo de tempo relativamente curto, é necessário que as condições adequadas de biodegradação sejam atendidas.

A tabela 3.1 apresenta valores de propriedades mecânicas do PLA e de outros polímeros comerciais. Os valores de módulo de elasticidade e resistência à tração no escoamento do PLA são superiores aos respectivos valores dos polímeros commodities PEAD, PEBD e PP, os quais são indicados como seus concorrente de mercado. Suas propriedades de tração são superiores mesmo a polímeros de engenharia utilizados em aplicações estruturais, como o ABS ⁽¹⁹⁾. Já a resistência ao impacto Izod com entalhe é inferior a todos os polímeros citados, o que evidencia a necessidade de se aperfeiçoar essa propriedade. Como será apresenta no *capítulo 5*, o presente trabalho conseguiu alcançar tal objetivo.

Tabela 3.1 – Propriedades mecânicas do PLA e polímeros comerciais recomendados para peças injetadas. Medições realizadas a 23 °C.

Polímero (fabricante/grade)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência à flexão (MPa)	Resistência à tração no escoamento (MPa)	Resistência ao impacto Izod (J/m)
PLA (NatureWorks/ Ingeo 3251D)	3,0	108,0	62,0	16,0
ABS ⁽⁶⁾	ND	30 a 54	ND	Médio impacto: 100 a 210 Alto impacto: 280 a 330 Extra alto impacto: 360 a 480
PEAD (Braskem / IB58)	ND	ND	28,0	30,0
PEBD (Braskem / PB608)	ND	ND	8,0	ND
PP (Braskem / EP448S)	ND	ND	29,0	55,0

Polímero (fabricante/grade)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência à flexão (MPa)	Resistência à tração no escoamento (MPa)	Resistência ao impacto Izod (J/m)
PS (Unigel / U288)	2,8	ND	ND	19,0
PSHI (Unigel / U8854)	2,0	ND	20,0	90,0

*Continuação da Tabela 3.1.

Fonte: Autor (2015).

Apesar da rigidez e o custo serem apontados por muitos autores como os fatores limitantes para uma aplicação ainda maior deste polímero ^(5,15,22), a opinião não é unânime, existindo autores que afirmam justamente o contrário, colocando a rigidez como uma das principais qualidades desse material ^(10,29) e o custo como acessível. Apesar das divergências nesta questão, é fato que a viabilidade de manipular a tenacidade do PLA aumentará a possibilidade de aplicação deste polímero.

A seguir, são listados alguns exemplos onde o PLA é aplicado com sucesso ^(4,5): sacos de adubo, sistema sustentável para lançamento de pesticidas e fertilizantes, embalagens para alimentos, garrafas e diversas aplicações biomédicas, como no controle de lançamento de drogas (capsulas), em compósitos implantáveis e em partes de fixação de ossos, material *biocompatível* ^(8,22,29,30). A última aplicação merece atenção especial, pois o PLA é utilizado em suturas absorvíveis dentro de sistema vivo e para essa aplicação, sua biodegradação permite que o mesmo seja *bioabsorvido* pelos fluidos corporais, na mesma escala de tempo em que ocorre regeneração do tecido. É o chamado *polímero biodegradável bioabsorvível* ^(7,8,22,26,27,31).

3.2 Soluções para aumentar a tenacidade de polímeros

A literatura reporta cinco formas para aumentar a tenacidade de polímeros, estando elas listadas nos tópicos a seguir:

- Adição de plastificante ⁽³¹⁻³⁴⁾,

- Síntese de um copolímero, utilizando um comonômero mais flexível ⁽³⁵⁻³⁷⁾;
- Modificação da morfologia cristalina ⁽³⁸⁾;
- Adição de carga rígida ⁽³⁹⁻⁴¹⁾;
- Adição de borracha como modificador de impacto ^(16,41,42).

A adição de plastificante promove aumento na tenacidade através da redução da T_g do polímero e do aumento em ductilidade, ou da transição de comportamento frágil para dúctil ⁽³⁴⁾. Um exemplo de tenacificação por acréscimo de plastificante é o trabalho de *Nekhamanurak B.; Patanathabutr P.; Hongsriphan N.* ⁽³¹⁾, no qual os autores utilizaram dois diferentes plastificantes para o PLA, PEG (polietileno glicol) e TbC (citrato de tributilo) na concentração 20% em massa, obtendo aumentos significativos nos valores de resistência ao impacto de 80 e 60% respectivamente. *Jacobsen, S. e Fritz, H.G.* ⁽³²⁾ também estudaram a utilização do PEG como plastificante para o PLA, e obtiveram mudanças significativas nos valores de alongamento na ruptura, passando de 3,3 para 40%, com acréscimo de 10% em massa de PEG. *Baiardo et al.* ⁽³³⁾ estudaram as propriedades mecânicas e térmicas do PLA em função da adição de ATBC (citrato de acetil tri-n-butil) e PEG, observaram um significativo efeito de tenacificação quando a T_g do sistema PLA/plastificante era inferior à 35 °C, ocorreu um abrupto aumento de alongamento na ruptura e transição de comportamento frágil para dúctil. Em seu artigo de revisão *Nampoothiri K. M.; Nair N. R.; John R. P.* ⁽⁴⁾ citam que o PLA também pode ser plastificado com seu próprio monômero, alternativa que também é citada por *Canevarollo V. C.* ⁽³⁴⁾ para plastificar polímeros em geral.

Embora existam muitos resultados positivos sobre a utilização de plastificantes para tenacificar o PLA, infelizmente, este método apresenta o inconveniente de diminuir significativamente o módulo de elasticidade e resistência à tração do polímero matriz.

Para segunda opção, *síntese de um copolímero utilizando um comonômero mais flexível*, assim como no caso da adição de um plastificante a fase matriz, observa-se redução nos valores da T_g , assim como redução nos

valores de módulo de elasticidade e na estabilidade térmica, além do elevado custo associado ao desenvolvimento de uma nova molécula ⁽³⁵⁻³⁷⁾.

A terceira opção se restringe a polímeros semi-cristalinos, na qual o PLA se inclui. Vários autores estudam o comportamento desse polímero em condições controladas de resfriamento e/ou recozimento para entender as condições de cristalização e sua relação com as propriedades mecânicas. Alguns exemplos são os trabalhos de *Zhang J. et al* ⁽⁴³⁾ e *Carrasco F. et al* ⁽⁴⁴⁾. Os primeiros estudaram a cristalização do PLA no estado vítreo e fundido, comprovando por análise FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy* – espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier) que é possível alterar a estrutura cristalina do PLA através de tratamento térmico. *Carrasco F. et al* ⁽⁴⁴⁾, ao analisar o efeito do processamento na degradação do PLA, constataram que a diminuição do peso molecular, causado pela cisão das cadeias durante o processamento, influenciam no grau de cristalinidade e consequentemente nas propriedades mecânicas do PLA, provando que a mudança em sua estrutura cristalina, altera, diretamente, suas propriedades mecânicas. No trabalho de *Rathi S. et al.* ⁽³⁸⁾ foi provado que a cristalização controlada do PLA através do acréscimo de agentes tenacificantes (copolímero tribloco PDLA-PEG-PDLA) torna o polímero tenaz por alteração da estrutura cristalina.

O aumento em tenacidade de blendas de PA6/PVB (poliamida 6/polivinil butiral) por *adição de carga rígida*, argila Cloisite Na⁺ (sódica), foi estudada por *Morais D.* ⁽³⁹⁾, que relatou que esse mecanismo é particularmente interessante para sistemas com matriz dúctil, pois é alcançada uma melhora simultânea de tenacidade e rigidez, através de aumento no módulo e resistência ao impacto ⁽⁴¹⁾. Na composição PA6/PVB/Cloisite Na⁺ (60/40/5) deste mesmo trabalho, obteve-se aumento de 25% em módulo de elasticidade, já a resistência ao impacto Izod com entalhe permaneceu praticamente inalterada em relação ao valor apresentado pela blenda PA6/PVB. Em trabalhos prévios ⁽⁴⁰⁾, foi estudada a adição de Cloisite Na⁺ diretamente em PLA, obtendo-se aumentos de 2% e 14% nos valores de módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod, respectivamente, estando de acordo com o relato de *Morais D.*

A desvantagem desse método está na magnitude dos valores de tenacidade alcançados. Normalmente a adição de carga rígida alcança valores modestos de tenacidade quando comparados aos valores atingidos pela adição de carga borrachosa.

A quinta opção é a produção de uma blenda, através de mistura do polímero rígido com fase borrachosa, que corresponde ao método mais utilizado para aumentar a tenacidade de polímeros rígidos, podendo ser efetuada de duas formas ^(16,41):

- Polimerização na presença de um componente elastomérico, obtendo-se um copolímero enxertado (grafting), normalmente, com grau de enxertia baixo;
- Adição de partículas de borracha através de mistura mecânica no estado fundido.

A primeira opção corresponde ao processo utilizado para produção do poliestireno de alto impacto (HIPS). A segunda opção foi escolhida para ser desenvolvida no presente trabalho, pois ao optar pela produção de uma blenda, poupa-se a necessidade de investir no desenvolvimento de novos monômeros (ou comonômeros), ou de novos processos de polimerização. Pode-se também reduzir tempo e custo na etapa de desenvolvimento do produto, além de ser um método que facilita a transferência de tecnologia, da academia para a indústria, por utilizar equipamentos comuns de processamento de polímeros ^(19,22,27,45).

3.3 Mecanismo de falha em polímeros e aumento da tenacidade por adição de fase borrachosa.

Um polímero muito rígido e frágil à temperatura ambiente como o PLA apresenta baixa mobilidade molecular, o que dificulta o mecanismo de deformação, responsável pela dissipação da energia aplicada durante uma solicitação mecânica. Vazios e inclusões são falhas internas que concentram a tensão aplicada, fazendo com que a trinca se propague rapidamente até a

ruptura. Uma das consequências desse comportamento é que o polímero apresenta baixa resistência ao impacto ⁽⁴²⁾.

O *multi-microfibrilamento*, também conhecido como *crazing*, é o mecanismo de deformação característico dos polímeros rígidos e frágeis ^(34,42), este mecanismo é caracterizado pela formação de estruturas que apresentam micro trincas ou pseudo-trincas, que se propagam perpendicularmente ao sentido da tensão aplicada ^(16,46-49), esquematicamente representada na Figura 3 (a). A Figura 3 (b) apresenta os detalhes da estrutura durante seu crescimento e a figura 3 (c) uma micrografia de crazing.

Figura 3 – Formação de trinca a partir de microfibrilamento em polímeros vítreos. (a) estrutura do crazing; (b) detalhes da estrutura do crazing; (c) MET blenda 85% PS/15% PVME.

Fonte:

(a) Argon A. S. et al. (2000) ⁽⁵⁰⁾; (b) C. J. G. Plummer; A. M. Donald (1990) ⁽⁵¹⁾; (c) Chul Chun B.; Gibala R (1994) ⁽⁵²⁾.

Conforme descrito por Collyer A. A. ⁽¹⁶⁾, acredita-se que o mecanismo das microfibrilações envolva três etapas básicas:

- Deformação plástica por cisalhamento na vizinhança do defeito concentrador de tensão, levando a um aumento nas tensões laterais;
- Nucleação de vazios aliviando as tensões tri-axiais;
- Crescimento do vazio e estiramento dos ligamentos poliméricos nas vizinhanças do vazio, conforme apresentado na figura 3 (b).

As conexões fibrilares correspondem à região com elevada quantidade de cadeias poliméricas orientadas paralelamente ao sentido da tensão aplicada (fibrilas), cadeias essas que podem suportar a carga aplicada e manter a integridade estrutural da amostra ⁽⁴⁵⁾. Como consequência da formação dos microfibrilamentos há o embranquecimento por tensões (*stress whitening*), que representa a zona de dissipação de energia da amostra, onde a resistência ao impacto é diretamente proporcional a sua espessura (ou volume). Trata-se de uma região embranquecida que envolve a superfície de fratura ^(16,42,46,48,53-55).

Como consequência desse comportamento, as microfibrilações contribuem para aumentar a capacidade de absorção de energia do material antes da fratura por basicamente três fatores ⁽⁴²⁾:

- Trabalho plástico de formação da microfibrilação;
- Trabalho viscoelástico de sua extensão;
- Energia superficial das microfibrilações criadas.

Este processo de deformação é dilatacional, devido à presença de vazios na estrutura. No entanto, para os polímeros rígidos a dilatação não é tão pronunciada, pois fibrilas se quebram prematuramente (ausência de cadeias orientadas), provocando rápida formação e propagação da trinca, o que torna o material frágil.

A adição de partículas de borracha, denominadas *agentes tenacificantes* ou *modificadores de impacto*, tem por finalidade criar mecanismos de deformação capazes de dissipar a energia aplicada. Existem duas formas

deste mecanismo se desenvolver, por *multi-microfibrilamento (crazing)* ou por *escoamento por cisalhamento (shear yielding)* ⁽⁴⁵⁾.

No mecanismo de *multi-microfibrilamento*, as partículas de borracha executam praticamente três funções ^(16,41):

- Iniciar o microfibrilamento ao longo do seu equador, que corresponde à região de máxima tensão;
- Ser uma barreira para a propagação de trinca;
- Absorver parte da energia através de mecanismos de aumento da tenacidade, como cavitação ⁽²⁶⁾, formação de fibrilas e desligamento interfacial.

Desta forma, há uma distribuição das tensões, dissipando a energia aplicada antes da geração de trinca catastrófica, que se iniciaria por meio de defeitos ou trincas já existentes ⁽⁴²⁾. A Figura 4 (a) ilustra esquematicamente a ocorrência desse mecanismo e a figura 4 (b) apresenta uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) do HIPS, que apresenta esse mecanismo.

Figura 4. (a) Esquema da indução de geração de trincas em materiais rígidos (centro); inibição da propagação das trincas (direita). Regiões onde cessou a propagação da trinca (seta vermelha). (b) Micrografia PSHI (escala 1 μ m) ⁽²³⁾.

Fonte: (a) Autor (2015); (b) Folkes M. J.; Hope P. S (1995) ⁽⁵⁶⁾

Collyer A. A. ⁽¹⁶⁾ resume esse comportamento relatando que o modificador de impacto atua como um *iniciador e terminador de microfibrilamentos*, pois além de dissipar energia por induzir a formação de várias pequenas trincas, as borrachas também inibem a propagação das trincas, que ao atingir outra partícula de borracha cessa sua propagação. As cargas rígidas também podem atuar como agentes tenacificantes, promovendo o mesmo mecanismo, com exceção de não apresentarem cavitação.

Outro mecanismo de deformação em polímeros é o *escoamento por cisalhamento (shear yielding)* ^(16,39,42,45). Valera T. S. ⁽⁴⁵⁾ descreve que o mecanismo de escoamento por cisalhamento é constituído por cavitação das partículas de borracha, seguido por extensivo escoamento da matriz, ambos são mecanismos de absorção de energia e apesar do escoamento da matriz absorver a maior parte da energia, a cavitação é um pré-requisito para que a tenacificação seja alcançada ^(16,48,49). A cavitação das partículas de borracha promove alívio local das tensões triaxiais, diminuindo a tensão de escoamento da mistura. Após a cavitação as tensões triaxiais desaparecem, e o escoamento por cisalhamento é favorecido, pois a matriz se comporta como se estivesse sujeita a tensões biaxiais, conforme representado esquematicamente na figura 5.

Figura 5. Escoamento por cisalhamento, à direita partículas de borracha já cavitadas e à esquerda escoamento da matriz.

(a) Esquema proposto para explicar a formação de cavitação na borracha.

(b) MET Cavitação da fase borrachosa, blenda PCV/MBS com SBR com tamanho de partícula de 244 nm ⁽⁵⁷⁾.

Fonte: (a) Dompas D.; Groeninckx G. (1994) ⁽⁵⁸⁾; (b) Dompas D. et. al. (1994) ⁽⁵⁷⁾

Shear yielding é muito comum em polímeros dúcteis como poliamidas. Neste tipo de polímero há ocorrência simultaneamente do mecanismo de microfibrilamento e *escoamento por cisalhamento* e, diferentemente do *crazing*, o *shear yielding* não é um mecanismo dilatacional, ou seja, não envolvendo variação de densidade durante a deformação. Geralmente *crazing* ocorre a temperaturas abaixo da transição vítrea do polímero, enquanto escoamento por cisalhamento pode ocorrer num amplo intervalo de temperatura se a tensão de cisalhamento crítica para escoamento for menor do que a tensão necessária para iniciar e propagar os microfibrilamentos. Caso as tensões sejam semelhantes, o polímero se deformará por ambos os mecanismos.

Rabelo M. ⁽⁴²⁾ menciona que a formação de zonas de embranquecimento por tensão (*stress whitening zone*) é um indicativo da tenacificação por microfibrilamento, no entanto, Armentano et al. ⁽⁸⁾ acrescentam que a presença de embranquecimento por tensão não é consequência exclusiva da deformação por microfibrilamento, a presença de cavitações também pode colaborar para esse fenômeno. O autor também cita que a formação de cavitação na fase borrachosa (*internal rubber cavitation*) é o mecanismo de tenacificação de muitas blendas super tenazes. Como será apresentado no capítulo 5, uma das composições do presente trabalho pode ser classificada

como super-tenaz, no entanto, em sua morfologia não foi identificada cavitação da fase borrachosa.

3.4 – Seleção do EMA-GMA como modificador de impacto.

Para um polímero atuar como modificador de impacto em termoplásticos desempenhando sua função com eficiência, os critérios que devem ser atendidos são:

- Apresentar uma T_g significativamente abaixo da temperatura de utilização ^(42,45);
- Formar uma blenda imiscível e compatível com a fase matriz;
- Apresentar adesão com a fase matriz;
- Dispersão homogênea na fase matríz.

Elastômeros termoplásticos, TPE (*thermoplastic elastomer*), normalmente atendem a esses critérios, que são discutidos em detalhes na sequencia do trabalho. TPE são materiais que apresentam as características de processamento dos termoplásticos com as propriedades físicas das borrachas vulcanizadas ⁽⁵⁹⁾.

Os TPEs são normalmente copolímeros em bloco ou graftizado. O EMA-GMA, que pertence a essa classificação de polímero, é um terpolímero em bloco randômico de etileno - éster acrílico - glicidil metacrilato, sua estrutura molecular é apresentada na Figura 6. O fato do EMA-GMA ser um termoplástico também atende necessidades industriais, como possibilidade de reproprocessamento e reciclagem de suas blendas com PLA.

Figura 6. Estrutura molecular do EMA-GMA.

Fonte: Autor (2015)

O EMA-GMA já é utilizado em conjunto com outros poliésteres, por exemplo, como compatibilizante em blendas de poliésteres/poliolefinas e modificador de impacto para blendas de PC (policarbonato)/ABS e PC/PBT, PBT e PET puros. Normalmente, como compatibilizante é adicionado em proporções de até 2% em massa e como modificador de impacto a concentração é variada ⁽²⁰⁾. A tabela 3.2 apresenta as propriedades do EMA-GMA, onde é possível verificar o comportamento típico de um elastômero, baixa resistência e elevado alongamento na ruptura.

Tabela 3.2 – Propriedades do EMA-GMA

Propriedade	Valor	Norma
Alongamento na ruptura (%)	1100	ASTM D638
Resistência à tração na ruptura (MPa)	4	ASTM D638
Módulo de flexão (MPa)	<30	ASTM D790
Índice de fluidez (190 °C/2,16 kg)	6	ASTM D1238
Dureza Shore D	18	ASTM D2240
Quantidade de éster acrílico (% mássica) - por FTIR	24	método interno
Quantidade de metacrilato de glicidila (% mássica) - por FTIR	8	método interno

Fonte: Autor (2015)

Outro fator que contribuiu na decisão de utilizar o EMA-GMA como modificador de impacto foram os resultados obtidos no trabalho de Oyama H. T.⁽⁸⁾, que utilizando como modificador de impacto o copolímero EGMA (copolímero de etileno-metacrilato de glicidila), cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 7, obteve uma blenda *super-tenaz* (resistência ao impacto > 500 J/m)⁽¹⁶⁾ para composição PLA/EGMA 80/20 em massa.

Figura 7. Estrutura molecular do EGMA.

Fonte: Autor (2015)

Ao observar a estrutura molecular do EGMA, nota-se nítida semelhança com a estrutura do EMA-GMA. A diferença, basicamente, é a ausência do comonômero éster acrílico em relação ao EMA-GMA. Os grupos funcionais de uma molécula orgânica possuem propriedades características que controlam sua reatividade⁽⁶⁰⁾, isso implica que moléculas diferentes, mas com grupamentos funcionais iguais, tendem a ter propriedades em comum. A partir desse raciocínio e com base nas aplicações indicadas pelo fabricante, é de se esperar que o EMA-GMA tenha performance semelhante ao EGMA podendo atuar como modificador de impacto do PLA.

3.5 – Blendas poliméricas em sistemas tenacificados

A IUPAC define blendas poliméricas como uma “*mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros*”⁽²⁴⁾. Microscopicamente as blendas podem ser *miscíveis*, apresentando uma única fase ou *imiscíveis*, apresentando duas ou mais fases.

Em termos termodinâmicos, *Utracki L. A.* ⁽⁶¹⁾ define misturas poliméricas miscíveis como aquelas que apresentam energia de mistura negativa, $\Delta G_m < 0$.

Além da definição de miscibilidade, há a definição quanto à *compatibilidade* (blendas compatíveis), definida pela IUPAC ⁽²⁴⁾ como “*blenda polimérica imiscível que exhibe propriedades físicas de modo macroscopicamente uniforme em toda a sua extensão*”. De forma mais clara *Souza A. M. C.* ⁽²¹⁾ descreve que *miscibilidade* é um termo termodinâmico enquanto *compatibilidade* é um termo tecnológico/comercial, que está relacionado ao fato das propriedades desejadas para blenda serem alcançadas, do contrário a blenda é denominada incompatível.

Para um sistema imiscível compatível, desejado para o presente trabalho, surge necessidade de avaliar a *morfologia* existente entre fase dispersa e fase matriz, morfologia essa que influenciará nas propriedades da blenda. Para blendas com dois componentes, existem quatro morfologias microscópicas possíveis ⁽²¹⁾:

- Dispersão de gotas de um polímero numa matriz de outro polímero;
- Dispersão de bastonetes de um polímero numa matriz de outro polímero;
- Lamelar (co-contínua);
- Fibrilar.

Todas as morfologias citadas são apresentadas na Figura 8. A primeira morfologia (dispersão de gotas) é a morfologia utilizada em produtos que necessitam de alta resistência mecânica, sendo também a morfologia adequada para tenacificar polímeros ^(16,41,42).

A dispersão de bastonetes se assemelhe à dispersão de gotas, apresentando bastonetes como fase dispersa. Na morfologia lamelar ou co-contínua as fases dos polímeros estão intercaladas na forma de lâminas, representa uma morfologia intermediária durante a inversão de fase. Na morfologia fibrilar a fase dispersa está alongada no sentido em que houve o escoamento forçado ^(21,45).

Figura 8 – Micrografias dos tipos de morfologia em blends poliméricos com dois componentes.

Fonte: (a) Oyama (2008) ⁽⁸⁾; (b) LI J.; Ma P. L.; Favis B. D (2002) ⁽⁶²⁾; (c) Drew C.; Bosselman S.; Ziegler D. ⁽⁶³⁾ (d) Shields R. J.; Bhattacharyya D.; Fakirov S (2008) ⁽⁶⁴⁾.

Quanto aos fatores que influenciam na morfologia, pode-se separar em quatro tópicos;

- *Aspectos de reologia*, como razão de viscosidade e a relação entre viscosidade e fração volumétrica dos componentes da blenda;
- *Processamento* (tipo e condições);
- *Dispersão, tamanho e concentração da fase dispersa*;
- *Interação entre as fases* (ou compatibilidade entre os componentes).

Quanto aos aspectos reológicos, existe uma ferramenta relativamente simples que permite prever a obtenção da morfologia de gotas dispersas, de acordo com as condições do processamento que a mistura será sujeita, que é a *razão de viscosidade* (λ):

$$\lambda = \eta_d/\eta_m \quad (1)$$

Sendo η_d a viscosidade da fase dispersa e η_m a viscosidade da fase matriz. Quanto à faixa ideal de razão de viscosidade para obtenção da morfologia desejada, não há uma definição clara por parte da literatura. *Walsh et al.* ⁽⁶⁵⁾ ressaltam que *H. J. Karan e J. C. Bellinger* ⁽⁶⁶⁾ estabelecem que para quebrar a fase dispersa em gotas é necessário obter uma razão de viscosidade dentro da faixa de 0,005 a 4, *S. Torzan et al.* ⁽⁶⁷⁾ definem que a faixa onde as gotículas são mais facilmente obtidas está entre 0,3 a 0,6, sendo que acima de 3 não há quebra da fase dispersa e obtenção de gotículas. Já *Utracki L. A. e Shi* ⁽⁵¹⁾, que são mencionados por *Folkes, M. J. e Hope, P. S.* ⁽²³⁾, estabelecem que o limite para obtenção de gotas é $\lambda < 3,5$. *Wu, S.H.* ⁽⁶⁸⁾ estabelece que uma “morfologia fina” é obtida quando a razão de viscosidade varia de 1/3 a 1, onde valores muito próximos a 1 não favorecem o processo de quebra da fase dispersa e a obtenção de gotas “finas”. Esta é a proposta que mostrou-se em conformidade com os resultados obtidos pelo presente trabalho, como será apresentado no capítulo 5.

Além da razão de viscosidade, *Jordhamo G. M. et al.* ⁽⁶⁹⁾ propõem outra ferramenta importante para previsão teórica da morfologia, levando em consideração a *concentração* dos componentes da blenda:

$$\frac{\phi_I}{\phi_{II}} \times \frac{\eta_{II}}{\eta_I} \cong X \quad (2)$$

Onde ϕ e η correspondem respectivamente à fração volumétrica e viscosidade dos componentes da blenda. O cálculo é realizado para cada composição da blenda, valores próximos de 1 indicam a formação de uma blenda co-contínua.

Ao tratar compatibilidade entre fase matriz (PLA) e fase dispersa (EMA-GMA), o que se deseja é boa afinidade entre as fases e dispersão uniforme das partículas de borracha ao longo da fase matriz, sem a formação de um sistema miscível ^(16,46,48,49,70). A *dispersão* da fase dispersa e o *grau de adesão entre as*

fases influenciam no aumento da tenacidade de polímeros. Anteriormente foi citado que o modificador de impacto atua como um iniciador e terminador de multimicrofibrilamento, uma dispersão homogênea colabora para eficiência desse mecanismo e bons resultados de *grau de adesão* entre as fases possibilita que as tensões sejam transferidas da fase matriz para fase dispersa, o que auxilia no processo de absorção de energia e consequente aumento na tenacidade.

Blendas imiscíveis apresentam, usualmente, alta tensão interfacial entre as fases, como consequência há separação das mesmas ⁽¹⁹⁾. A adesão entre as fases é regida pela tensão interfacial (γ) entre os polímeros formadores da blenda ⁽²¹⁾, que pode ser visualizada na equação 3 que define o trabalho de adesão (W), definido como uma medida da energia por unidade de área necessária para separar dois materiais sobre condições de equilíbrio ⁽⁷¹⁾.

$$W = \gamma_a + \gamma_b - \gamma \quad (3)$$

Sabendo que γ_a e γ_b são as tensões superficial (energia livre de superfície) dos componentes da blenda, a equação mostra que quanto maior a tensão interfacial, menor é o trabalho de adesão e consequentemente menor é a adesão entre as fases. Como não existem dados disponíveis na literatura para tensão interfacial do sistema PLA/EMA-GMA, não foi possível calcular esse propriedade, que é uma importante ferramenta teórica para prever se a propriedade para uma nova blenda pode ser atingida.

Não foi possível calcular o trabalho de adesão, mas foi levantada a possibilidade de adesão química entre as fases. *Rezende et al.* ⁽⁷²⁾, em seu trabalho sobre compósitos estruturais, relata que existem três tipos de mecanismos de adesão para sistemas que possuem interfaces distintas;

- Químico: Entre os componentes há ligações químicas na interface entre os componentes.
- Físico: Ocorre pela redução da energia livre do sistema, duas superfícies com tensões superficiais γ_f e γ_m se juntam para formar

uma interface com nova tensão interfacial γ_{im} , de valor menor que dos componentes iniciais.

- Mecânico: Quando a matriz ancora mecanicamente no reforço.

A fase dispersa do presente trabalho não é uma fase de reforço, mas necessita de transferência de tensão para absorver parte da energia. No trabalho de *Hashima K. et al.* ⁽¹³⁾ o EGMA foi utilizado como compatibilizante para blenda PLA/PC/SEBS/EGMA (40/40/5/5), sendo que sua eficiência nesta função possivelmente está relacionada com sua reação química com os grupos terminais ácido carboxílico e hidroxila do PLA, formando PLA-EGMA, copolímero graftizado. As reações são apresentadas na Figura 9. Essas reações ocorrem possivelmente na etapa de processamento em extrusora e injetora.

Figura 9 – Reações do grupo epóxi do GMA com os grupos terminais a) hidroxila e; b) carboxilas do PLA.

Os mesmos grupos funcionais presentes na molécula de EGMA estão presentes na molécula de EMA-GMA, e considerando o trabalho de *Brito et al.*⁽¹⁵⁾ (PLA/EMA-GMA em diferentes concentrações), que relatou a ocorrência das mesmas ligações químicas do trabalho de *Hashima K. et al.*⁽¹³⁾, identificadas por FTIR, espera-se que haja compatibilização entre as fases das blendas por ligações químicas.

Além das reações citadas na Figura 9 que sugerem boa adesão entre as fases, misturas poliméricas tenacificadas podem apresentar uma miscibilidade parcial, a qual pode ser alcançada pela interpenetração das moléculas dos polímeros na interface. Tanto o PLA quando o EMA-GMA são moléculas polares, possuindo grupamentos funcionais semelhantes, podendo perfeitamente apresentar essa miscibilidade parcial sem a necessidade da utilização de um compatibilizante.

A compatibilização das fases, quando não alcançada naturalmente pode ser obtida por *funcionalização* do polímero, através da adição de grupamentos funcionais à cadeia via reações químicas ou pela adição de *compatibilizantes*, que são copolímeros em bloco ou graftizado, que migram para a interface fase dispersa / matriz, promovendo a compatibilização^(16,23,41), redução e regularização no tamanho da fase dispersa⁽⁷³⁾. Como o EMA-GMA é naturalmente compatível com poliésteres, inicialmente foi descartada a utilização desse recurso.

Quanto à *concentração* do modificador de impacto na blenda, não existe um valor ou faixa de valores de concentração que garanta eficiência na função. Para diferentes matrizes o efeito do modificador de impacto em função da concentração é variado. Alguns autores trabalham com *faixas de concentração*, como *Zaman H. U. et al.*⁽¹¹⁾ que utilizou diferentes composições PLA/TPEE (*thermoplastic polyester elastomer* – poliéster elastômero termoplástico), 95/05; 90/10; 85/15; 80/20 e 70/30, assim como *Armentano I. et al.*⁽¹⁰⁾, que também variou suas composições PLA/PHBV (poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) – poli (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)), 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50.

Como não existe uma concentração “padrão” de modificador de impacto, os ensaios mecânicos são, sem dúvidas, o parâmetro principal para avaliar o desempenho desse aditivo em função de sua concentração ^(16,23). Normalmente, o acréscimo de modificador diminui módulo de elasticidade e limite de resistência à tração, e aumenta os valores de alongamento na ruptura e resistência ao impacto ⁽¹⁶⁾.

Outra análise morfológica importante é a obtenção de imagens no sentido longitudinal ao fluxo de injeção, necessária para comprovar se a morfologia final é realmente de gotas ou se houve a formação de fibras e/ou fase co-contínua. Também se sabe que a maneira como as moléculas se orientam durante sua fabricação, na etapa de transformação (injeção), influencia diretamente o comportamento mecânico do material polimérico ⁽⁷⁴⁾. Assim como o uso de compatibilizante, o *processamento* pode ser apontado como uma possível rota para controlar a dispersão e o tamanho das partículas do modificador de impacto ^(16,23). O processo de extrusão em extrusora dupla rosca, em média, possui taxa de cisalhamento suficiente para possibilitar alta dispersão do modificador de impacto, sendo o processo selecionado para mistura das composições do presente trabalho.

Tipicamente gotas menores promovem melhores efeitos de tenacificação. Através da diminuição do tamanho das gotas, melhores distribuições de tensão e aumento na área superficial das fissuras são alcançados. No entanto, gotas muito pequenas podem facilitar a formação de trincas, pois promovem menor distância entre as microfibrilações. Portanto, há um tamanho ideal de partícula para se obter eficiência no aumento da tenacidade. Esse tamanho ideal não depende da concentração, varia de acordo com o tipo de matriz, a adesão entre as fases e as condições do processo de mistura dos componentes ⁽⁴²⁾. *Miles I. S. e Rostami S* ⁽⁴¹⁾ estipulam que para termoplásticos comerciais tenacificados com borracha, esse tamanho de partícula esteja na faixa de 3,0 a 0,2 μm .

Embora *Miles I. S. e Rostami S* ⁽⁴¹⁾ defendam que nenhuma teoria unificada pode ser apresentada para caracterizar a morfologia de blendas de sistemas tenacificados pela adição de carga borrachosa, trabalhos na literatura mostram que uma blenda imiscível, com morfologia de gotas dispersas, de

preferencia com tamanho regular e que apresente boa adesão entre as fases, mostram-se eficientes para aumento em tenacidade^(11,8,26,35).

3.6 Parâmetros para processamento de sistemas tenacificados por adição de borracha.

Materiais higroscópicos como PLA e o EMA-GMA, se não forem previamente desumidificados durante o processamento podem apresentar efeitos indesejados. A própria etapa de processamento submete as composições a esforços termomecânicos (cisalhamento, pressão, temperatura) que além da degradação associada a esses esforços, também influencia em outras variáveis da estrutura do polímero, como grau de cristalinidade e orientação das cadeias poliméricas^(27,75). Todos esses efeitos contribuem para alterar as propriedades mecânicas e térmicas do polímero.

O não controle dessas variáveis pode comprometer a obtenção da verdadeira contribuição da adição do modificador de impacto no polímero matriz. A seguir são discutidas essas variáveis.

3.6.1 Presença de umidade

Uma das degradações características que ocorrem em poliésteres é quebra da ligação éster na presença de água⁽⁶⁰⁾. Trata-se de uma espécie de reação de despolimerização, que não envolve catalise⁽²⁷⁾, onde as ligações éster do polímero reagindo com a água geram ácidos carboxílicos e álcoois, conforme mecanismo proposto apresentado na Figura 10⁽⁷⁶⁾.

Em condições normais de pressão e temperatura a reação é lenta, em temperaturas elevadas, como utilizada durante o processamento (180 °C) é atingido condições necessárias para que a conversão da reação atinja velocidade apreciável e proporções significativas⁽⁶⁰⁾. Essa degradação implicaria na diminuição da massa molecular do polímero, provocando alteração nas propriedades mecânicas⁽³⁴⁾. *Fukushima et al.*⁽⁷⁷⁾ estudaram o efeito da degradação hidrolítica do PLA em duas diferentes temperaturas, 37 e 58 °C, os resultados mostraram que ao alcançar as temperaturas citadas, o

efeito de degradação é aumentado. Se à temperatura de 37 e 58 °C já houve significativa degradação do PLA, à temperatura de processamento (180 °C), aliada a degradação termomecânica envolvida no processo é de se esperar que esse efeito seja maximizado.

Figura 10. Mecanismo de reação hidrolítica para degradação do PLA na presença de umidade.

Fonte: Gorrasi G.; Pantani R. (2013) ⁽⁷⁶⁾.

Em polímeros polares a presença de umidade também pode provocar o efeito de *plasticização externa*, a água reage com a resina por meio das ligações de hidrogênio possibilitando que o volume livre da matriz seja aumentado, causando diminuição da T_g ⁽⁷²⁾, o que pode limitar a temperatura de uso do material e comprometer propriedades mecânicas como módulo e limite de resistência ⁽³⁴⁾, camuflando o real efeito de tenacificação alcançado pela presença da fase borrachosa.

Feng et al. ⁽²²⁾ comprovaram a necessidade da secagem prévia do PLA, em seu estudo, blendas de PLA/PES/ADR e PLA/PESL/ADR aumentavam a absorção de umidade a medida que aumentava-se a concentração de PES (copolímero etileno glicol-succinato) e PESL (copolímero etileno glicol-

succianato-L-láctico), o que colaborou para a degradação do PLA. Os grupos do seguimento PEG (etileno glicol) dos agentes tenacificantes PES e PESL, são os responsáveis por esse aumento na absorção de umidade ⁽²²⁾, resultados que estão de acordo com o trabalho de *Cairncross et al.* ⁽⁵⁾, que afirmam que a absorção de umidade está relacionada com grupos terminais hidrofílicos, produtos das reações de degradação hidrolítica.

Além de estudar o comportamento mecânico de blendas de PLA/PES e PLA/PESL, *Feng et al.* ⁽²²⁾ notaram que há aumento significativo da absorção de umidade com aumento da concentração do plastificante. O modificador de impacto do presente trabalho, EMA-GMA também é higroscópico, porém não foi encontrado na literatura qualquer estudo sobre degradação hidrolítica do mesmo ou seu efeito em conjunto com o PLA, no entanto, de acordo com os resultados citados nos parágrafos anteriores, recomenda-se desumidificação preventiva.

Aparentemente o grau de cristalinidade do PLA não influencia em sua absorção de umidade. *Cairncross et al.* ⁽⁵⁾, trabalharam com diferentes grades de PLA, semicristalino e amorfo, observaram que não há diferença significativa na absorção de umidade entre ambos.

Particularmente no processo de injeção, independente do polímero, a influência negativa de teores consideráveis de umidade em peças injetadas pode ser resumida em ⁽⁷⁵⁾:

- Variação das propriedades mecânicas;
- Alteração do brilho superficial;
- Oscilações das propriedades de isolamento elétrica à carga estática (por exemplo, produtos injetados para componentes eletroeletrônicos).
- Contrações indesejáveis da peça;
- Aparecimento de estrias na peça;
- Surgimento de inclusões de ar (bolhas de ar, vazios);
- Aparecimento de diferenças de tonalidade na peça;
- Variações na viscosidade ocasionando (1) dificuldade de desmoldagem da peça, (2) problemas no preenchimento das cavidades, (3) Rechupes.

3.6.2 Definição do processamento e seu efeito nas propriedades das composições.

Na etapa de processamento é definida a morfologia da blenda, e consequentemente suas propriedades. Basicamente existem dois processos que precisam ser definidos: (1) mistura dos componentes da blenda e (2) moldagem dos corpos de prova para caracterização das composições.

O processo de mistura de dois polímeros para obtenção de uma blenda é classificado como uma *mistura dispersiva*, onde há redução da fase dispersa em tamanho de partículas menores e homogeneamente distribuídas⁽⁷⁸⁾. Como ambos os polímeros são misturados no estado fundido, trata-se de uma mistura líquido-líquido, e para esse processo de mistura extrusoras de rosca única são satisfatórias para fusão e extrusão, mas possuem limitada capacidade de mistura⁽⁷⁹⁾, sendo a *extrusora dupla rosca* a mais recomendada, método utilizado por muitos trabalhos com blendas de PLA^(6,7,13,14) e também o selecionado para o presente trabalho.

Outras rotas de misturas também foram exploradas pela literatura, como no trabalho de *Zhao et al.*⁽⁹⁾ que, para garantir boa dispersão, primeiramente extrudaram *máster-batch* com concentração de 30% em massa de modificador de impacto, para posteriormente homogeneizá-lo na composição final, também por extrusão em dupla rosca. Apesar da produção de *máster-batch* apresentar a vantagem de promover uma pré-dispersão da fase dispersa, esse método se limita a trabalhos que utilizam baixa concentração de modificador de impacto (de 5 a 10% em massa). Outro método de mistura utilizado em muitos trabalhos é o *misturador interno*^(11,15, 22, 26, 30,), o qual apresenta a vantagem de possuir controle no tempo de residência da amostra e as desvantagens de não ser um processo contínuo e possuir baixas taxas de cisalhamento.

Para o processo de conformação (moldagem) dos corpos de prova, alguns autores optaram por prensagem^(11,15, 22, 26, 30,). O presente trabalho optou pelo processo de injeção, assim como outros trabalhos também citados pela literatura^(6, 7, 13, 14). A escolha de produzir os corpos de prova a partir de processos representativos de uma produção industrial (extrusão e injeção) é

fundamental para se obter um conjunto de propriedades representativas para condições reais de uso, de possíveis produtos criados a partir das composições estudadas. Seguindo esta metodologia, também é possível identificar possíveis erros no processo, que eventualmente prejudique a morfologia, as propriedades e, conseqüentemente, o desempenho das blendas.

As propriedades mecânicas são as que mais podem variar em função das condições do processo de injeção. Grau de orientação da peça, nível de tensões internas e cinética de cristalização são algumas das propriedades que podem ser influenciadas. Em resposta a essas alterações, as propriedades mecânicas de dureza, resistência ao impacto e tração podem apresentar alterações ⁽⁸⁰⁾, sendo as duas últimas de fundamental importância para avaliar o efeito de tenacificação alcançado.

3.7 Caracterização de blendas em sistemas tenacificados

Alterar a tenacidade de um polímero não implica apenas em promover alterações em suas propriedades mecânicas, outras propriedades como a estrutura da fração cristalina, grau de cristalinidade e diminuição da T_g podem ocorrer como consequência desse processo, auxiliando no aumento ou diminuição do efeito total de tenacidade alcançado. Dado o contexto, torna-se iminente a necessidade de definir quais análises serão utilizadas na caracterização, assim como quais os resultados esperados das respectivas análises.

Conforme levantado por *Marinch* ⁽⁸⁰⁾ e *Wiebeck H; Harada J.* ⁽¹⁹⁾ os ensaios mecânicos, microscopia e análise térmicas, são as principais análises utilizadas para avaliar a miscibilidade e compatibilidade de blendas poliméricas. Essa abordagem está de acordo com os resultados publicados na literatura, em que há muitas publicações nas quais os ensaios de resistência à tração, resistência ao impacto Izod e MEV (microscopia eletrônica de varredura), são utilizados para tal finalidade. Outros ensaios mecânicos também podem ser citados, como resistência a flexão e dureza Shore D. As análises térmicas TGA e DSC também são utilizadas e, como será apresentado, o DSC desempenha

um papel importante, confirmando os resultados obtidos dos ensaios mecânicos e da análise das micrografias, além de possibilitar o estudo do comportamento térmico do PLA, que apresenta propriedades térmicas características.

3.7.1 Ensaio mecânicos

A tenacidade é uma propriedade mecânica, o que torna os ensaios mecânicos particularmente importantes no estudo dessa propriedade. Dentro desse contexto, segundo a definição de *Canevarolo Jr.* ⁽⁷⁴⁾, tenacidade “é a propriedade que representa a capacidade de um material se deformar durante uma solicitação mecânica”. *Callister* ⁽⁸¹⁾ define tenacidade como “medida da habilidade de um material em absorver energia até a sua fratura”. A primeira definição é subjetiva, sendo passível de várias interpretações, já a segunda mostra-se mais clara e em conformidade com os resultados reportados em várias publicações, por esse motivo será a definição utilizada para o presente trabalho.

É importante ressaltar que a *tenacidade ao impacto* ⁽⁷⁴⁾ é diferente da *tenacidade em tração*. Na primeira há absorção de energia em um curto intervalo de tempo, em uma única direção, cuja unidade é J/m ou kJ/m². Na segunda há solicitação triaxial, em um intervalo de tempo maior, representada em unidade de MJ/m³. Ambas absorvem energia, mas em magnitudes diferentes, afinal, são solicitações diferentes.

Em relação ao ensaio de tração, a tenacidade corresponde à área abaixo da curva tensão versus deformação, podendo ser obtida integrando-se a área sob a curva tensão-deformação até a ruptura ⁽³⁴⁾. Tipicamente há três tipos de comportamento para materiais poliméricos em um ensaio de tração, o *frágil* (alta resistência e baixa deformação), *plástico ou dúctil* (deformação inicial elástica, seguida por escoamento e região de deformação plástica) e *elastômero* (grande deformação, sob baixa tensão aplicada, que pode ser recuperada quando cessada a tensão) ^(34,80,81). Todos eles possuem tenacidade, inclusive os frágeis, o que muda de um para o outro é a magnitude dessa propriedade.

A figura 11 apresenta um exemplo do perfil da curva de um material frágil (PLA 100%) e de materiais *dúcteis* com maior tenacidade, blendas PLA/TPEE ⁽¹¹⁾, onde é possível notar uma tendência na diminuição no limite de resistência à tração no escoamento com o aumento na concentração do modificador de impacto. Os resultados do presente trabalho também seguem essa tendência, conforme será apresentado no capítulo 5.

Figura 11. Exemplo de avaliação qualitativa do ensaio de tração para PLA que obteve aumento em tenacidade pela adição de fase borrachosa TPEE.

Fonte: Zaman et al. (2011) ⁽⁹⁾

Os diferentes comportamentos citados no parágrafo anterior para o ensaio de tração também são observados no ensaio de flexão. Resultados de trabalhos reportados pela literatura confirmam essa semelhança onde se observa a diminuição nos módulos de tração e flexão (em magnitudes diferentes) em função do aumento do modificador de impacto ⁽¹⁴⁾.

Assim como nos ensaios de resistência à tração e flexão, a resistência ao impacto, também denominado *tenacidade ao impacto*, apresenta aumento de sua magnitude em função do aumento de modificador de impacto. Diferentes tipos de polímeros não podem ser comparados por esse teste, pois cada polímero se comporta diferentemente ao entalhe e a preparação do corpo de

prova ⁽⁸⁰⁾. Para atender a essa solicitação, as composições do presente trabalho foram comparadas com resultados disponíveis na literatura apenas para fins de dimensionamento.

Quanto ao entalhe, erros podem ocorrer se o entalhe não estiver dentro das especificações ou, por ação da ferramenta de corte, induzir tensões no local ⁽⁸⁰⁾. O estudo do aumento em tenacidade também pode ser efetuado através da análise de amostras entalhadas e não entalhadas, é o que faz Collyer ⁽¹⁶⁾, que dimensiona o comportamento sobre impacto dos materiais estudados submetendo os mesmos a ensaios com entalhe e sem entalhe. O presente trabalho apenas trabalhará com corpos de prova entalhados.

Por fim, outra análise mecânica relativamente fácil e rápida de se realizar, mas nem por isso menos importante, é a dureza Shore D. A dureza é definida como *“medida da resistência de um material a deformação plástica localizada”* ⁽⁸¹⁾, isso significa que na medida em que se aumenta a tenacidade do material, há uma tendência de diminuição da dureza, pois a dureza é dependente do módulo de elasticidade e do comportamento viscoelástico, sendo o último muitas vezes analisado por essa técnica, pois a dureza é dependente da carga o do tempo em que a solicitação é mantida.

Pode-se concluir que as análises mecânicas apresentam semelhante comportamento de perda em resistência a tração na medida em que se ganha tenacidade e embora individualmente cada análise seja suficiente para descrever o efeito de ganho em tenacidade, a comparação de diferentes análises do mesmo material possibilita identificar possíveis erros sistemáticos e/ou aleatórios ocorridos durante os ensaios, dando maior confiabilidade aos resultados obtidos. Diferentes ensaios mecânicos apresentam mesma tendência com acréscimo do elastômero, no entanto, é necessário tomar cuidado ao comparar valores obtidos em ensaios instantâneos, como resistência ao impacto, com ensaios estáticos, como os ensaios de tração e flexão, pois diferentes mecanismos de aumento em tenacidade atuam nessas diferentes solicitações ⁽⁷⁾.

3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia pode ser caracterizada por MEV através de sua observação direta em escala micrométrica. A análise direta possibilita determinar a miscibilidade da blenda (miscível ou imiscível), a morfologia existente entre fase matriz e dispersa (lamelar ou co-contínuo, bastonete e esfera) e a força de adesão entre as fases (presença ou ausência de desligamento entre as fases). Também é possível determinar os mecanismos responsáveis por auxiliar no aumento da tenacidade, através de análise de fratura criogênica de corpo de prova pós-ensaio de tração na direção longitudinal, conforme representação esquemática da figura 12.

Figura 12 – Exemplo de preparação de corpo de prova para análise do mecanismo de tenacificação. As micrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Blenda PLA/EVA.

Fonte: Ma (2012) ⁽²³⁾.

São citados três tipos de mecanismos, cada qual podendo atuar individualmente ou em conjunto com os demais ⁽²⁶⁾:

- Desligamento interfacial (*interfacial debonding*);
- Cavitação (*cavitation*);
- Fibrilas (*fibril*).

Para exemplificar como avaliar o mecanismo que auxiliam no aumento da tenacidade, na Figura 13 é apresentado micrografias do trabalho de *Ma et al.* ⁽³⁰⁾, nas quais pode-se visualizar os mecanismos atuando isoladamente ou simultaneamente em diferentes composições de blendas de PLA com PHBV.

Figura 13 – Mecanismos de tenacificação (desligamento, cavitação e fibrilas) atuando individualmente e simultaneamente em blendas de PLA/PHBV.

Fonte: Ma (2013) ⁽³⁰⁾.

Armentano et al. ⁽¹⁰⁾, *Rathi et al.* ⁽⁶⁾ e *Zhao et al.* ⁽⁹⁾ assim como *Ma et al.* ⁽³⁰⁾, também observaram os diferentes mecanismos atuando em diferentes composições. Portanto, é possível verificar que a variação da concentração do modificador de impacto influenciará não somente na morfologia, mas também nos mecanismos de aumento da tenacidade atuantes nas composições. Nenhum dos autores explica quantitativamente a contribuição desses mecanismos no efeito total da tenacidade adquirida pelas respectivas composições.

As cavitações são muito comuns em polímeros de matriz dúctil, sendo um pré-requisito para o escoamento por cisalhamento, conforme já discutido, no entanto, não é exclusividade dessa classe de polímeros. O PLA é um polímero rígido, que se deforma predominantemente por *crazing*, e dependendo da fase dispersa, apresenta pequenos traços desse mecanismo que colabora para o aumento do efeito total da tenacidade.

Outras consequências desses mecanismos são citadas por *Miles e Rostami*⁽⁴¹⁾, que ao estudarem misturas de PP e PMMA (poli(metil-metacrilato)) com borracha, ressaltam que *desligamentos* e *cavitações* nas partículas de borracha são os responsáveis pela baixa variação volumétrica das respectivas blendas.

A microscopia eletrônica de varredura também permite realizar *análises de fractografia* dos corpos de prova de resistência ao impacto e tração pós-ensaio. Como o material de partida (PLA) é rígido, apresentará fratura frágil, com partículas de formato retangular. Já para as blendas, a expectativa é alcançar uma fratura dúctil, caracterizada por elevado alongamento⁽⁸²⁾. Essa análise assume fundamental importância para confrontar os resultados da morfologia com as análises mecânicas.

3.7.3 – Análises térmicas

A análise termogravimétrica (TGA) será utilizada para estudos da presença de umidade e decomposição térmica do PLA, EMA-GMA e das blendas⁽⁸³⁾. Mesmo tomando todos os cuidados que são citados no *capítulo 4*, é necessário avaliar se há presença de umidade nas composições, que possa promover o efeito de plasticização⁽³⁴⁾ e/ou degradação⁽²⁷⁾ das blendas e do PLA puro. Esses efeitos promovem alterações nas propriedades mecânicas, podendo mascarar os resultados de aumento em tenacidade alcançados pela ação exclusiva do elastômero.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) é comumente empregada para caracterizar sistemas tenacificados. Através dessa análise é possível identificar o deslocamento da T_g dos dois componentes da blenda, que caracteriza a obtenção de um sistema imiscível compatível^(27, 83). Também é possível identificar possíveis alterações no grau de cristalinidade da fase matriz em função da presença do modificador de impacto, o que pode influenciar no seu comportamento mecânico. Utilizar DSC como coadjuvante para sustentar os efeitos de tenacidade alcançados é uma prática utilizada por muitos trabalhos da literatura revisada.

A análise térmica de DSC pode ser utilizada para sustentar dados obtidos da morfologia, como, por exemplo, para determinar a adesão entre as fases. Para esse caso, na curva de DSC pode ser notado deslocamento da T_g de cada componente da blenda para temperaturas intermediárias entre ambos.

Conforme apresentado na figura 14, o PLA é um material que apresenta muitos eventos térmicos, como transição vítrea (T_g), pico de relaxação molecular após T_g , cristalização a frio e (T_{cc}) fusão cristalina (T_m). Todas essas características podem ser influenciadas pela presença do elastômero, influenciando nas propriedades finais da Blenda.

Figura 14. Eventos térmicos do PLLA para taxa de 10 °C/min.

Fonte: Adaptado de Auras F. et al. (2010) ⁽²⁵⁾

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

O polímero termoplástico poli(ácido láctico) (PLA), foi fornecido pela empresa NatureWorks LLC, grade Ingeo™ Biopolymer 3251D, grade recomendado para conformação por injeção, fornecido na forma de pellets. Suas principais propriedades são apresentadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Principais propriedades do PLA, dados retirados da ficha técnica fornecida pela NatureWorks LLC.

Propriedades	Valor	Método ASTM
Índice de fluidez a 210 °C e 2,16 kg (g/10min)	80	D1238
Índice de fluidez a 190 °C e 2,16 kg (g/10min)	35	D1238
Temperatura de fusão cristalina (°C)	155-170	D3418
Temperatura de transição vítrea (°C)	55-60	D3418
Resistência à tração no escoamento (MPa)	62	D638
Alongamento (%)	3,5	D638
Resistência ao impacto Izod entalhado (J/m)	16	D256
Resistência à flexão (MPa)	108	D790

O terpolímero randômico de etileno/éster acrílico/glicidil metacrilato (EMA-GMA), elastômero termoplástico, foi fornecido pela empresa Arkema, grade LOTADER® AX8900, na forma de pellets. Suas principais propriedades são apresentadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Principais propriedades do EMA-GMA, dados retirados da ficha técnica fornecida pela Arkema Functional Polyolefins (poliolefinas funcionais).

Propriedades	Valor	Método / Teste
Quantidade de metil metacrilato (% mássica)	24	FTIR (método interno)
Quantidade de glicidil metacrilato (% mássica)	8	FTIR (método interno)
Índice de fluidez a 190 °C e 2,16 kg (g/10min)	6	ISO 1133 / ASTM D1238
Ponto de melt (°C)	65	ISO 11357-3
Densidade (g/cm³)	0,94	ISO 1183 / ASTM D1505
Dureza Shore D	18	ISO 868 / ASTM D2240

Foram estudadas três diferentes blendas de PLA/EMA-GMA, pesadas em balança de precisão MARTE, modelo A1000, carga máxima de 1Kg, misturadas através de agitação manual por 1 minuto em embalagem selada. As composições estudadas são apresentadas na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Composição das blendas estudadas.

Composição	PLA (% mássica)	EMA-GMA (% mássica)
PLA puro processado	100	0
Blenda	90	10
Blenda	80	20
Blenda	70	30
EMA-GMA puro processado	0	100

As blendas foram obtidas via extrusão em extrusora de dupla rosca Haake, modelo Rheomex PTW16, acoplada ao Reômetro de Torque – PolyLab 900, com perfil de aquecimento T1= 160°C e T2=T3=T4= 180 °C, velocidade da rosca em 100 rpm, dosagem de 8 rpm e auxílio de bomba de vácuo para retirada de voláteis. A fim de evitar contato com umidade, para resfriamento utilizou-se sistema adaptado de esteira com *ar comprimido*, SCHULZ, modelo

Rothy 80851. O filamento extrudado foi cortado em pellets com peletizador Primotécnica modelo PGS50.

Corpos de prova para testes de resistência ao impacto Izod, flexão e tração foram moldadas por injeção, utilizando a máquina injetora Demag Ergotech (diâmetro de rosca de 25 mm e L/D 20) com perfil de aquecimento T1= 160°C, T2= 165 °C, T3= 170°C e T4 (bico de injeção) = 180 °C. Os demais parâmetros de injeção são apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.4 – Parâmetros do processo de moldagem por injeção para os corpos de prova de tração, flexão e resistência ao impacto.

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

Todas as composições foram previamente desumidificadas por 24 horas à 40 °C em estufa à vácuo, antes da mistura em extrusora e antes da conformação por injeção. Para execução dos ensaios, os corpos de prova foram acondicionados por 48 horas à temperatura ambiente de 23 °C. Conforme orientado pela NatureWorks, os parâmetros de processamento foram determinados experimentalmente, utilizando como ponto de partida os parâmetros do PP.

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em máquina universal INSTRON 3369, seguindo a norma ASTM (*American Society for Testing and Materials* – sociedade americana para testes e materiais) D638, corpo de prova tipo I, velocidade de 1 mm/min no regime elástico, com deformação medida por extensômetro de infravermelho e velocidade de 5 mm/min até ruptura, com

deformação medida pelo deslocamento da cruzeta, que possui erro de $\pm 0,05\%$. Todos os ensaios foram conduzidos à temperatura de 23 °C com 7 corpos de prova para cada composição.

Os ensaios de resistência à flexão também foram realizados em máquina universal INSTRON 3369, seguindo a norma ASTM D790, corpo de prova com dimensões médias de 127 x 12,7 x 6,2 mm, distância entre os apoios de 50 mm, velocidade de 2 mm/min, à temperatura de 23 °C, 7 corpos de prova para cada composição. O cálculo do módulo foi feito de acordo com a equação 4 (Chord modulu).

$$Ef = \frac{L^3 m}{4bd} \quad (4)$$

Onde:

Ef: Módulo de flexão;

L = Distância entre os suportes;

m = Momento fletor;

b = Largura do corpo de prova;

d = profundidade do corpo de prova.

Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados na máquina Tinius Olsen, modelo Impact 104, seguindo a norma ASTM D256, método A, corpo de prova com dimensões 63,5 x 12,7 x 3,17 mm, com entalhe de 45 °, pêndulo de 25,0 J, à temperatura de 23 °C. Utilizaram-se 5 corpos de prova para cada composição.

Os valores de dureza Shore D foram obtidos de acordo com a norma ASTM D2240, utilizando durômetro manual HOMIS, modelo HT6510D, 10 medições para cada composição em corpos de prova de flexão, a temperatura ambiente de 23 °C.

As análises de reometria capilar foram realizadas em um reometro capilar marca Instron CEAST, modelo SR20. A viscosidade foi medida a temperatura de 180 °C, que corresponde a temperatura de processamento dos materiais, utilizando um capilar com diâmetro de 1 mm e comprimento de 20 mm com taxa de cisalhamento variando de 500 a 15.000s⁻¹, valores tipicamente

encontrados em processos de extrusão e injeção de polímeros. Os dados de viscosidade foram corrigidos aplicando as correções de Bagley.

As análises de MFI (*melt flow index* - índice de fluidez) foram realizadas de acordo com norma ASTM D1238, método A, no equipamento CEAST, modelo modular line 7023000, à temperatura de 190 °C com peso de 2,16 kg, pré-aquecimento sem carga de 300 s e pré-aquecimento com carga de 60 s, barril com diâmetro de 8 mm e diâmetro do orifício da matriz de 2,095 mm. As amostras foram analisadas não desumidificadas e desumidificadas nas mesmas condições para processamento.

Os ensaios de TGA foram realizados em equipamento DTA/TG marca Netzsch modelo STA 449F1, com gás de arraste inerte (N₂) com fluxo de 20 mL/min, programação de temperatura de 25 até 1000 °C, velocidade de aquecimento de 10 °C/min mantida constante para todas as composições, utilizando cadinho de alumínio com aproximadamente 10 mg de amostra sendo todos os testes realizados em duplicata.

Os ensaios de DSC foram realizados em equipamento DSC modelo Q2000 da TA Instruments. Todas as amostras foram seladas em cadinho de alumínio e tinham em média 10 mg, obedecendo o seguinte procedimento: 1º ciclo com aquecimento de 30 a 200 °C, repouso por 5 minutos a temperatura de 200 °C, resfriamento de 200 à -90 °C. No 2º ciclo, aquecimento de -90 a 200 °C. Todas as corridas foram realizadas com taxa de 10 °C/min. As temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização à frio (T_{cc}) e fusão cristalina (T_m) das diferentes composições foram determinadas para o 1º e 2º ciclo de aquecimento. O grau de cristalinidade foi calculado de acordo com a equação 5, adotando valor de 93 J/g para PLA 100% cristalino (H^o_{Tm PLA 100% cristalino})⁽²⁵⁾:

$$X_C = \frac{H_{Tm} - H_{Tcc}}{(\%PLA) \cdot (H_{Tm \text{ PLA } 100\% \text{ cristalino}})} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

H_{Tm} = Entalpia de fusão (J/g);

H_{Tcc} = Entalpia de cristalização (J/g);

%PLA = percentual de PLA na blenda;

$H_{Tm \text{ PLA } 100\% \text{ cristalino}}$ = Entalpia de fusão para o PLA 100% cristalino.

A morfologia foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), equipamento AMETEK, modelo EDAX TSL, em diferentes ampliações e a 10kV. Os corpos de prova foram produzidos a partir da seção reduzida de corpo de prova de tração, fratura criogênica, sem ataque por solvente, em duas direções para cada composição, longitudinal e transversal ao sentido do fluxo de injeção, recobertas com uma fina camada de ouro. A seção reduzida do corpo de prova de tração pós-ensaio também foi avaliada, seguindo o mesmo procedimento de preparo do corpo de prova. Para obtenção de cada micrografia, utilizou-se dois corpos de prova de cada composição, realizou-se varredura ao longo de sua extensão, no intuito de obter micrografias representativas de toda extensão da composição.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS

O presente capítulo foi separado em duas partes. A primeira, *Resultados e Discussões*, apresenta e discute intrinsecamente os resultados obtidos nas diferentes análises realizadas. A segunda parte, *Balanço das Propriedades Adquiridas*, resume os principais resultados de cada tópico, proporcionando uma visão ampla dos ganhos e perdas em propriedades do PLA em função da adição do elastômero.

5.1 Resultados e discussão

A seguinte ordem foi adotada para apresentação dos resultados;

- *Ensaio mecânicos*: São os principais ensaios no processo de tenacificação de polímeros, são correlacionados, se cabível, com os resultados obtidos nas demais análises.
- *Viscosímetro capilar e Índice de fluidez*: No primeiro é definida a razão de viscosidade e a relação entre a viscosidade e a fração volumétrica para cada composição, a fim de prever a morfologia obtida. O segundo avalia se o índice de fluidez das diferentes composições permanece na faixa adequada para peças injetadas.
- *Morfologia*: Verifica-se se a morfologia prevista pela *razão de viscosidade* foi alcançada. São discutidas variáveis como tamanho, distribuição e concentração da fase dispersa, adesão entre as fases, evolução da morfologia durante ensaio de tração e avaliação da superfície de fratura dos ensaios de tração e resistência ao impacto.
- *Análises Térmicas*: Determina-se a influência da adição da fase dispersa na temperatura de degradação das composições (TGA), grau de cristalinidade, temperaturas de transição vítrea, temperatura de cristalização a frio e fusão cristalina (DSC).

5.1.4 Ensaios mecânicos

5.1.4.1 Resistência à Tração

O ensaio de resistência à tração, assim como o ensaio de resistência ao impacto, é um dos mais representativos para ilustrar o aumento em tenacidade. Através de uma simples observação na alteração do perfil da curva tensão de tração x deformação, em função do acréscimo de elastômero na composição, já é possível dimensionar qualitativamente a magnitude do efeito no aumento da tenacidade. O gráfico da Figura 15 apresenta o comportamento do PLA e EMA-GMA puros e das diferentes blendas no ensaio de resistência à tração.

Figura 15 – Gráfico tensão x deformação de engenharia para todas as composições.

Um material como o PLA, que apresenta alta resistência à tração e baixa deformação, tende a romper de forma frágil durante o uso ⁽⁸⁰⁾. Este comportamento foi observado no gráfico da Figura 15. Macroscopicamente, o comportamento frágil do PLA pode ser observado nas fotografias dos corpos de prova, após o ensaio de tração, apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Fotografias dos corpos de prova de tração fraturados após ensaio. A seta ilustra a direção do fluxo de injeção nos corpos de prova.

A fratura frágil ocorre sem redução na área transversal do corpo de prova de tração, com pouco ou nenhuma deformação plástica, ocorrendo de forma abrupta ⁽¹⁹⁾, como apresentado pelo PLA puro na Figura 16.

Todas as blendas apresentaram comportamento dúctil, tanto no desenvolvimento da fratura quanto no gráfico tensão x deformação. Na fratura dúctil há redução na área transversal do corpo de prova, acompanhada de apreciável deformação plástica até ruptura ⁽¹⁹⁾. Apesar da maioria dos corpos de prova apresentarem fratura fora da área de medição do extensômetro, o mesmo foi utilizado apenas para medir o módulo de elasticidade até deformação de 1%, deformações posteriores foram calculadas com base no deslocamento da cruzeta.

Ao comparar o comportamento das diferentes composições, apresentadas no gráfico da Figura 15, com suas respectivas fotografias apresentadas na Figura 16, observa-se que o comportamento macroscópico apresentado nas imagens está de acordo com os resultados obtidos pelo ensaio. Os valores de tenacidade, calculados integrando-se a área sob a curva tensão-deformação, são apresentados na Tabela 5.1, juntamente com as principais propriedades obtidas no ensaio de tração.

Tabela 5.1 – Propriedades obtidas no ensaio de resistência à tração, para as diferentes composições.

Composição	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração no ponto de escoamento (MPa)	Deformação no ponto de escoamento (%)	Deformação na ruptura (%)	Tenacidade (MJ/m ³)
PLA puro	4,3 ± 0,7	56 ± 1	1,9	2,5 ± 0,3	0,9 ± 0,1
Blenda 90/10	2,8 ± 0,4	44 ± 1	2,9	12 ± 1	3,8 ± 0,3
Blenda 80/20	2,3 ± 0,3	37 ± 1	3,3	43 ± 3	10,7 ± 0,9
Blenda 70/30	1,8 ± 0,2	29 ± 1	3,3	113 ± 15	23,4 ± 2,9
EMA-GMA puro	0,002 ± 0,000	2,4 ± 0,1	-	424 ± 10	8,1 ± 0,3

Para a composição 90/10, houve aumento significativo de aproximadamente 290% na tenacidade, mais que o triplo do valor apresentado pelo PLA puro. As blendas 80/20 e 70/30 apresentaram aumentos de aproximadamente 1015% e 2550%, respectivamente, evidenciando o efeito de tenacificação alcançado. O EMA-GMA também possui tenacidade elevada quando comparado ao PLA, acrescentando a esse fato a forte adesão observada nos resultados da morfologia, é possível concluir que o elastômero desempenha um importante papel na absorção de energia das blendas.

A tenacidade é uma propriedade fundamental de ser avaliada em materiais onde foi incorporado modificador de impacto, mas para fins de projeto, deve-se considerar que a maior parte da curva tensão x deformação das blendas está além da tensão máxima (resistência a tração no ponto de escoamento, Figura 15), propriedade utilizada como parâmetros de resistência em seleção de materiais, ou seja, a maior parte da capacidade de absorver energia está além desse limite, na região de deformação plástica até a fratura catastrófica.

Para o módulo de elasticidade observa-se a mesma tendência apresentada para os valores de resistência a tração no ponto de escoamento, redução da propriedade à medida que se aumenta a concentração do elastômero, o que já era esperado. Apesar dos valores de módulo apresentarem essa queda, para as blendas 90/10 e 80/20, o valor ainda pode ser considerado elevado, pois polímeros rígidos concorrentes de mercado do PLA como o PS, por exemplo, apresentam valores de módulo inferior ao do

PLA e próximo ao das blendas, conforme dados apresentados na Tabela 5.2. Destaque para a blenda 90/10, que apresentou mesma magnitude que o PS para esta propriedade.

Tabela 5.2 – Propriedades dos diferentes polímeros comerciais concorrentes do PLA. Dados para peças injetadas, com índice de fluidez na faixa de 30-36 g/10 (190 °C/2,16 kg) poliolefinas e 4,3 g/10 min para o PS (190 °C/2,16 kg).

Polímero	Fabricante/ Grade	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração no ponto de escoamento (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PLA	NatureWorks / 3251D	3,0	9,0*	3,5
PP	Braskem / EP 448S	Dado indisponível	29,0*	Dado indisponível
PEAD	Braskem / IB58	Dado indisponível	28,0*	250
PEBD	Braskem / PB608	Dado indisponível	8,0*	390
PS	Unigel / U288	2,8	46,0	2,0

Todas as blendas apresentaram aumento nos valores de alongamento total (deformação na ruptura). Ao comparar essa propriedade com os valores obtidos para os polímeros *commodities* PEAD e PEBD, que também são concorrentes do PLA no mercado de embalagens, observa-se que o alongamento das blendas são inferiores aos obtidos para os polietilenos, mas superiores aos obtidos para PS e PLA puro, que são polímeros frágeis.

A obtenção de um material *tenaz*, que mantém *elevados valores de rigidez (módulo de elasticidade)* e *resistência à tração* é uma combinação de propriedades interessante. Apesar das blendas apresentarem redução em módulo e resistência à tração em função do aumento da concentração do modificador de impacto, os valores obtidos podem ser considerados elevados quando comparados aos polímeros PP, PEAD e PEBD.

É importante ressaltar que os dados da Tabela 5.2 são referentes às fichas técnicas dos respectivos polímeros, sendo que os mesmos não foram submetidos às mesmas etapas de processamento que os polímeros do presente trabalho, o que também pode provocar alterações em suas propriedades, assim como aconteceu com o PLA.

5.1.4.2 Resistência ao Impacto Izod

De acordo com a literatura o PLA é um polímero rígido e frágil, apresentando baixa mobilidade molecular, o que dificulta o mecanismo de deformação. Como pode ser observado nos resultados reportados na Tabela 5.3, o PLA puro apresenta valores de resistência ao impacto Izod com entalhe inferiores aos obtidos para polímeros commodities PP_{Braskem / EP 448S} (55 J/m).

Tabela 5.3 – Resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe, para as diferentes blendas e PLA puro.

Composição	Resistência ao impacto (J/m)
PLA puro	33 ± 5
Blenda 90/10	50 ± 6
Blenda 80/20	101 ± 8
Blenda 70/30	599 ± 31

O valor de resistência ao impacto fornecido pelo fabricante do PLA é de 16 J/m, já o obtido experimentalmente é de 33 J/m (uma discrepância de 106%). O processamento, principalmente a etapa de resfriamento do material no molde de injeção, pode ser uma das possíveis causas dessa diferença⁽⁷⁴⁾. Como será apresentado nas *análises térmicas*, o PLA possui T_g acima da temperatura ambiente ($\approx 60\text{ }^{\circ}\text{C}$), sendo, portanto, uma material rígido a temperatura ambiente.

Não foi possível obter experimentalmente a resistência ao impacto para a amostra de EMA-GMA, o material é muito flexível, somente em um ensaio criogênico seria possível calcular essa propriedade.

Quanto às blendas da Tabela 5.3, para composição 90/10, observou-se aumento de 50% de resistência ao impacto em relação ao PLA puro. Trata-se de um ganho expressivo, mas não incoerente, visto que *Zhao et al.*⁽⁹⁾, utilizando EA-UFPR como modificador de impacto do PLA, obteve aumentos de 25% em resistência ao impacto, utilizando quantidades tão baixas de modificador quanto 0,5% em massa.

A blenda 80/20 apresentou aumento da resistência ao impacto de 300%, em relação ao PLA puro. A magnitude do valor alcançado (101 J/m) é superior ao valor de resistência ao impacto do HIPS (poliestireno de alto impacto), que possui valor de 90 J/m. A blenda 70/30 obteve resultado superior a 500 J/m, podendo ser classificada como um material supertenaz ⁽¹⁶⁾ e conforme dados apresentados na Tabela 3.1 (revisão da literatura), essa mesma blenda apresenta valores de resistência ao impacto superiores ao ABS de extra alto impacto (360 a 480 J/m), material que é utilizado em aplicações sujeitas à elevada solicitação mecânica, tais como eletrodomésticos e automobilística ⁽¹⁹⁾.

Os resultados são expressivos, considerando que estes valores foram obtidos para espécies ensaiadas com entalhe. Nem todos os trabalhos que reportam a tenacificação do PLA apresentam melhoras significativas de resistência ao impacto, sendo necessário agregar outras etapas ao processo de preparo e conformação, como por exemplo, o recozimento dos corpos de prova. *Oyama H. T.* ⁽⁸⁾ trabalhou com EGMA como modificador de impacto, obtendo aumentos expressivos em resistência ao impacto apenas para espécies recozidas à temperatura de 90 °C por 2,5 horas, diferentemente do presente trabalho, que obteve resultados significativos para todas as composições sem a necessidade de recozimento das mesmas.

5.1.4.3 Flexão

A análise das propriedades de flexão é de fundamental importância para caracterização das composições do presente trabalho, principalmente por dois motivos; (1) não existem registros na literatura sobre as propriedades de resistência à flexão desta blenda, (2) o ensaio de flexão testa o material sob tensão perpendicular à orientação do fluxo de injeção, assim como ocorre nos ensaios de resistência ao impacto Izod, com a diferença que a velocidade é muito mais lenta no ensaio de flexão.

A Figura 17 apresenta curvas de tensão de flexão versus deformação para o PLA puro e para as blendas. Não foi possível determinar as propriedades de flexão para o EMA-GMA pelo mesmo motivo que não foi possível determinar para o ensaio de resistência ao impacto. A ficha técnica

desse produto apresenta valores de resistência a flexão menor do que 30 MPa (ASTM D790), mas não descreve como o ensaio foi realizado.

Figura 17 – Comportamento em flexão para as diferentes composições. A linha tracejada em 5% de deformação indica o limite de representatividade da norma ASTM D790.

O comportamento das curvas da Figura 17 é o mesmo observado nos ensaios de tração, à medida que se aumenta a concentração do elastômero, aumenta-se a tenacidade e diminui-se a máxima tensão de flexão.

Ao ultrapassar o limite de 5% de deformação, a norma ASTM D790 descreve que os valores obtidos deixam de ser representativa. Embora todas as composições tenham ultrapassado esse limite, a região de comportamento elástico permanece anterior à mesma, tornando possível calcular o módulo de flexão e a resistência à flexão, que é apresentado na Tabela 5.4.

O teste evidencia que, à medida que se aumenta a concentração de EMA-GMA, observa-se aumento da deformação e diminuição da resistência à flexão. Todas as blendas apresentaram reduções significativas no módulo em flexão, com relação ao PLA puro, da ordem de 19, 31 e 46% para as blendas 90/10, 80/20 e 70/30, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado para a propriedade de resistência à flexão, com redução de 15, 34 e 45%, para as misturas 90/10, 80/20 e 70/30, respectivamente. Tanto para o

módulo quanto para resistência à flexão, as blendas 80/20 e 70/30 apresentaram as maiores perdas de propriedade.

Tabela 5.4 – Módulo de elasticidade e resistência à flexão para as diferentes composições.

Composição	Módulo em flexão (GPa)	Resistência à flexão (MPa)	Resistência à flexão em 5% de deformação (MPa)
PLA puro	$1,3 \pm 0,0$	91 ± 7	-
Blenda 90/10	1 ± 0	77 ± 1	74 ± 1
Blenda 80/20	$0,9 \pm 0,1$	62 ± 1	62 ± 1
Blenda 70/30	$0,7 \pm 0,0$	49 ± 1	48 ± 0

Os resultados do presente ensaio corroboram com os resultados de resistência à tração e ao impacto. No entanto, a magnitude da redução dos valores das propriedades é bastante divergente (como por exemplo, módulo de tração e flexão), conforme será apresentado no item 5.2 *Balanço das Propriedades*.

A *tensão de flexão na ruptura* para o PLA é de 90 MPa, para as blendas não foi possível calcular esse valor, pois todas ultrapassaram os 5% de deformação mas, nesse percentual de deformação é possível observar que todas as blendas seguem a mesma tendência do módulo em flexão e resistência à flexão, diminuição da propriedade em função do aumento da concentração do elastômero.

O efeito de tenacificação também foi observado no comportamento durante a fratura dos corpos de prova de flexão. O PLA apresentou fratura tipicamente frágil enquanto as demais composições apresentaram fratura incompleta.

Infelizmente não foi possível comparar o resultado do módulo de flexão do presente trabalho com os valores obtidos para materiais comercialmente concorrentes do PLA. O motivo é que o módulo calculado para os materiais disponíveis no mercado é o *módulo secante*, com o ponto definido para deformação de 1%. No presente trabalho, as blendas apresentam um

comportamento Hookeano, permitindo que o módulo de flexão fosse calculado a partir do *Chord modulu*, baseado na norma ASTM D790.

5.1.4.4 Dureza Shore D

Os valores médios de Dureza Shore D obtidos para as composições estudadas são apresentados na Figura 18.

Figura 18 – Medida de dureza para as diferentes blendas e para o PLA puro. Todas as composições apresentaram baixos valores de desvio padrão.

Diferentemente dos demais ensaios mecânicos, a dureza não apresentou grandes variações em função da adição de modificador de impacto, sendo a maior perda atribuída à blenda 70/30, cuja redução foi de 18% em relação ao PLA puro.

Todas as composições mantiveram seus valores de dureza superiores aos valores do UHMWPE (polietileno de ultra alto peso molecular), cuja dureza Shore D está na faixa 60-70 ⁽¹⁹⁾. O UHMWPE é utilizado em aplicações mecânica/estrutural que requerem elevada dureza, tais como roscas, curvas e guias de corrente. Composições que apresentem valores superiores ao mesmo podem despertar grande interesse comercial.

5.1.1 Reometria capilar e Índice de fluidez

A viscosidade dos polímeros que formam as misturas, PLA e EMA-GMA, foram avaliadas através de ensaios de reometria capilar e os resultados são apresentados no gráfico da Figura 19. A razão de viscosidade entre as fases dispersa e matriz é uma propriedade reológica que afeta a morfologia de misturas poliméricas, os dados para calcular essa propriedade foram obtidos do gráfico da Figura 19 e reportados na Tabela 5.5. A razão de viscosidade (λ) foi obtida para valores de taxas de cisalhamento aos quais as misturas foram submetidas durante o processo de extrusão (1000 s^{-1}) e durante o processo de injeção (10000 s^{-1}).

Figura 19 – Gráfico da viscosidade em função da taxa de cisalhamento à 180°C .

Tabela 5.5 – Viscosidade dos componentes da blenda e razão de viscosidade em diferentes taxas de cisalhamento.

Composição	Viscosidade em 1000 s^{-1} (Pa.s)	Viscosidade em 10000 s^{-1} (Pa.s)
EMA-GMA	118,2	51,8
PLA	112,6	55,5
Razão de viscosidade (λ):	1,0	0,9

Conforme discutido no capítulo 3, não há um consenso por parte da literatura quanto ao valor exato de λ para se obter uma morfologia de gotas, sendo que os limites citados estão entre 3 e 4. Os valores obtidos para razão de viscosidade para o sistema PLA/EMA-GMA estão significativamente abaixo dos limites estabelecidos pela literatura, portanto, é de se esperar a predominância da *morfologia de gotas*.

A Tabela 5.6 apresenta os dados do parâmetro X ⁽⁶⁹⁾, onde se observa que para todas as composições o valor se mantém abaixo de 1 e longe da tendência para formação de um sistema co-contínuo, estando de acordo com as morfologia das blendas, que serão apresentadas na sequência.

Tabela 5.6 – Valores de X para as diferentes composições. (ϕ) fração volumétrica e (η) viscosidade.

Composição	$\phi_{\text{EMA-GMA}}$	ϕ_{PLA}	η_{PLA} (Pa.s)	$\eta_{\text{EMA-GMA}}$ (Pa.s)	X
Blenda 90/10	0,13	0,87			0,16
Blenda 80/20	0,25	0,75	55,5	51,8	0,36
Blenda 70/30	0,36	0,64			0,6

A Tabela 5.7 apresenta os dados de índice de fluidez do PLA puro e das blendas, desumidificados ou não. Há uma tendência de diminuição dessa propriedade em função da adição de EMA-GMA.

Tabela 5.7 – Índice de Fluidez (MFI: *Melt Flow Index*) das diferentes composições. Amostras não desumidificadas e desumidificadas.

Composição	Índice de fluidez (g/10 min)	
	Não desumidificada	Desumidificada
PLA virgem	98,4 ± 8,5	73,6 ± 8,7
PLA puro extrudado	99,0 ± 9,7	76,5 ± 2,6
Blenda 90/10	74,0 ± 4,8	63,6 ± 1,7
Blenda 80/20	60,0 ± 2,0	49,0 ± 1,7
Blenda 70/30	34,0 ± 2,4	27,3 ± 2,2
EMA-GMA virgem	4,6 ± 0,5	5,6 ± 1,4
EMA-GMA puro extrudado	4,0 ± 0,5	4,1 ± 0,5

Em todas as blendas, as *não desumidificadas* apresentam índice de fluidez superior às amostras *desumidificadas*. Esse comportamento possivelmente está associado a reações de degradação das cadeias de PLA pela presença de umidade, descritas no capítulo 3, que diminuem a massa molar médio das composições contribuindo para maior mobilidade e consequente maior fluidez das moléculas de PLA. Também podem estar relacionadas com o efeito plastificante da água em poliésteres.

Ao comparar o índice de fluidez do PLA virgem com o PLA puro extrudado, desumidificados ou não, levando em consideração o desvio padrão pode-se considerar que não houve alterações significativas nessa propriedade por ação do processo de extrusão. A presença de umidade caracteriza-se como o principal fator capaz de alterar essa propriedade, seja por degradação das cadeias de PLA ou por efeito plastificante. Já EMA-GMA mostrou-se mais sensível ao processamento por extrusão e, ao contrário do PLA, apresentou diminuição da fluidez. Esse comportamento está possivelmente associado à formação de ligações cruzadas, assim como ocorre no processo de degradação do LDPE (*low density polyethylene* – polietileno de baixa densidade) em blendas de PP/LDPE ⁽²⁷⁾, as cadeias do material sofrem cisão, mas, simultaneamente, são formadas ligações cruzadas entre moléculas distintas, obtendo como resultante aumento da massa molar média que, por sua vez, diminui a fluidez do material.

Para o processo de moldagem por injeção, recomendam-se *grades* de polímeros com índice de fluidez maior do que 10 g/min (IF > 10g/min) ⁽⁶⁹⁾. Todas as composições apresentaram valores superiores, mostrando-se adequadas para conformação por esse processo.

5.1.2 Morfologia

Há processos de conformação que não orientam a fase dispersa de blendas poliméricas, como por exemplo a prensagem ⁽⁷⁵⁾. No entanto, na conformação por injeção, a fase dispersa pode ser orientada (ou alongada) no sentido do fluxo de injeção, o que pode colaborar para o aumento do caráter anisotrópico das propriedades mecânicas. Para verificar qual o comportamento das blendas do presente trabalho em resposta ao processamento utilizado, foi

realizada uma análise sistemática de suas respectivas morfologias, que será apresentado a seguir.

A Figura 20 apresenta micrografias da superfície de fratura criogênica de corpos de prova de ensaios de resistência à tração não ensaiados (corte transversal). Pode-se observar a obtenção de um sistema imiscível para todas as misturas estudadas.

Figura 20 – Micrografias das blendas estudadas obtidas a partir de corpos de prova de tração não ensaiados, fratura criogênica, corte na direção transversal ao eixo principal do corpo de prova.

Blenda 90/10 – (x5000)

Blenda 90/10 – (x10000)

Blenda 80/20 – (x5000)

Blenda 80/20 – (x10000)

Blenda 70/30 – (x5000)

Blenda 70/30 – (x10000)

Aparentemente, as blendas 90/10 e 80/20 apresentam morfologia na forma de gotas. Em particular, a blenda 80/20 possui morfologia mais fina e uma melhor dispersão da fase dispersa, quando comparada com a blenda 90/10.

A blenda 70/30 apresenta fase dispersa com morfologia irregular, não é nítida a distinção entre fase matriz e fase dispersa. Para melhora elucidar a morfologia das blendas, a Figura 21 apresenta micrografias da superfície de fratura criogênica de corpos de prova de tração não ensaiados, na direção longitudinal, em relação ao eixo principal do corpo de prova.

Figura 21 – Micrografias das blendas estudadas obtidas a partir de corpos de prova de tração não ensaiados, fratura criogênica, corte na direção longitudinal ao eixo principal dos corpos de prova.

Blenda 90/10 – (x5000)

Blenda 90/10 – (x10000)

Blenda 80/20 – (x5000)

Blenda 80/20 – (x10000)

Blenda 70/30 – (x5000)

Blenda 70/30 – (x10000)

As micrografias da Figura 21 indicam a presença de gotas alongadas nas blendas 90/10 e 80/20, mas com predominância da morfologia de gotas regulares. A blenda 70/30 possui predominância da morfologia fibrilar, com fibras da fase dispersa direcionadas no sentido do escoamento ⁽²¹⁾, com algumas gotas coalescendo. Esta mistura também apresenta gotas pequenas distribuídas entre as fibras, que podem ter contribuído para o aumento total na tenacidade. Para composições com concentração de EMA-GMA superior a 30% em massa, a eventual formação de uma morfologia fibrilar não inibe, necessariamente, a tendência de aumento na resistência ao impacto da fase matriz ⁽⁸⁴⁾.

Comparando as micrografias das Figuras 20 e 21, pode-se concluir que a blenda 80/20 apresentou morfologia mais homogênea, a fase dispersa é mais fina, as gotas apresentam formatos mais regulares e estão melhor distribuídas ao longo da fase matriz, mas há a presença de gotas alongadas. Independente da composição, alterar os parâmetros de processamento como temperatura, configuração da rosca da extrusora (obtendo-se uma configuração com maior taxa de cisalhamento) e/ou processar duas vezes na etapa de mistura (duplo passe) podem contribuir para obtenção de uma morfologia mais fina e regular.

A Figura 22 apresenta a evolução da morfologia ao longo da seção reduzida do corpo de prova de tração pós-ensaio.

Figura 22. Evolução da microestrutura ao longo do corpo de prova, pós ensaio (x5000), corte longitudinal. Utilizou-se um corpo de prova representativo do comportamento médio das amostras, para cada composição.

(seção reduzida)

Blenda 90/10 (seção reduzida)

(início do empescoamento)

Blenda 90/10 (início do empescoamento)

(empescoamento/fratura)

Blenda 90/10 (empescoamento/fratura)

Figura 22. Evolução da microestrutura ao longo do ensaio de tração pós ensaio (x5000), corte longitudinal. Utilizou-se um corpo de prova representativo do comportamento médio para cada composição.

Blenda 80/20 (seção reduzida)

Blenda 70/30 (seção reduzida)

Blenda 80/20 (início do empescoçamento)

Blenda 70/30 (início do empescoçamento)

Blenda 80/20 (empescoçamento/fratura)

Blenda 70/30 (empescoçamento/fratura)

Na região da *seção reduzida*, a blenda 90/10 não apresentou alongamento da fase dispersa tão significativo quanto o observado para as blendas 80/20 e 70/30. O processo de alongamento da fase dispersa na blenda 90/10 é mais significativo na região de estricção, nesta mesma região as blendas 80/20 e 70/30 já apresentam deformação plástica acentuada, identificada pelo elevado alongamento da fase dispersa, o que está de acordo com o comportamento do corpo de prova de tração durante o ensaio. As blendas 80/20 e 70/30 apresentaram zona de embranquecimento por tensão (*stress whitening zone*) ao longo de toda a seção reduzida do corpo de prova, diferentemente da blenda 90/10, que apresenta essa característica apenas na região da fratura.

Na região da fratura, as blendas apresentaram comportamentos distintos. A blenda 90/10 apresentou notável destacamento da fase dispersa e algumas regiões de deformação plástica. A blenda 80/20 apresentou menos destacamento da fase dispersa e a fratura é marcada por extensiva deformação plástica. Já a blenda 70/30 apresenta extensivo alongamento uniforme da fase dispersa, sendo difícil distinguir fase matriz e fase dispersa. Mesmo na região da fratura as composições apresentam forte aderência entre fase matriz e dispersa, o que comprova a presença de forte adesão entre as fases, possivelmente por ação das ligações primárias citadas no Capítulo 3.

A Figura 23 apresenta as micrografias obtidas da superfície de fratura de corpos de prova pós-ensaio de resistência à tração. No ensaio de tração o PLA apresenta típica fratura frágil, já as blendas apresentaram morfologia com elevado alongamento da fase dispersa, característica de materiais dúcteis⁽⁸²⁾.

Figura 23 – Superfície de fratura dos corpos de prova de tração.

PLA puro (22x)

PLA puro (100x)

Blenda 90/10 (22x)

Blenda 90/10 (100x)

Blenda 80/20 (22x)

Blenda 80/20 (100x)

Figura 23 – Superfície de fratura dos corpos de prova de tração.

Blenda 70/30 (22x)

Blenda 70/30 (100x)

EMA-GMA (22x)

EMA-GMA (100x)

Os ensaios de resistência ao impacto corroboram com os resultados anteriormente citados. As Figuras 24 e 25 apresentam superfície de fratura dos corpos de prova de resistência ao impacto Izod. Na Figura 24 é possível observar gradativo aumento do comportamento dúctil das blendas a medida que se aumenta a concentração de elastômero. O PLA apresenta fratura típica de material frágil (1) origem; (2) região de espelho, (3) região de névoa (mist region) e (4) região de franja (hackle region).

Figura 24. Ampliação da superfície de fratura dos corpos de resistência ao impacto pós ensaio.
O entalhe está posicionado à direita.

PLA (22x)

PLA (80x)

Blenda 90/10 (22x)

Blenda 90/10 (80x)

Blenda 80/20 (22x)

Blenda 80/20 (80x)

Figura 24. Ampliação da superfície de fratura dos corpos de resistência ao impacto pós ensaio. O entalhe está posicionado à direita.

Blenda 70/30 (22x)

Blenda 70/30 (80x)

Na Figura 25, para as blendas 90/10 e 80/20, pode-se observar com maior nitidez o destacamento da fase dispersa e a presença de gotas. Há muitas gotas, alongadas ou não, ainda aderidas a fase matriz, o que indica como já descrito, que a adesão entre as fases não é fraca.

Figura 25. Ampliação de 2500x da superfície de fratura dos corpos de resistência ao impacto pós ensaio. Análise do grau de adesão entre as fases.

PLA puro (2500x)

Blenda 90/10 (2500x)

Blenda 80/20 (2500x)

A blenda 70/30 também apresentou boa adesão entre as fases. Nota-se também destacamento da fase dispersa, porém esse comportamento não é tão nítido quando observado para as blendas com 10 e 20% de EMA-GMA. Próximo ao entalhe do corpo de prova de resistência ao impacto, Figura 26 (a), é difícil a distinção entre fase matriz e dispersa. No centro do corpo de prova de resistência ao impacto, Figura 26 (b), nota-se extensivo *escoamento* e *estiramento* da fase dispersa, o que contribui para absorção da energia durante a solicitação, justificando os expressivos ganhos em resistência ao impacto.

Figura 26. Ampliação de 2500x da superfície de fratura dos corpos de resistência ao impacto pós ensaio, blenda 70/30.

Blenda 70/30 (2500x)

Próximo ao entalhe

Blenda 70/30 (2500x)

Centro e à esquerda

5.1.3 Análises Térmicas

5.1.3.1 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para verificar se a condição de desumidificação foi adequada para eliminar a água dos componentes, se a presença do elastômero aumenta ou diminui a absorção de água das composições, o efeito do elastômero na temperatura de degradação do PLA e se a concentração de EMA-GMA está dentro da faixa em que as composições foram preparadas.

A Figura 27 apresenta as curvas de TGA do PLA e EMA-GMA virgens, mantidos expostos ao ambiente durante uma semana, submetidos e não à desumidificação por 24 horas, 40 °C, sob vácuo.

Figura 27 – Curva de TGA para (a) PLA e EMA-GMA submetidos ou não à desumidificação e (b) curva DTGA dos componentes.

No gráfico “a” da Figura 27 não foi possível determinar com exatidão se houve degradação pela presença de umidade, já pela derivada da curva, gráfico “b”, é possível notar que o EMA-GMA apresentou diminuição na temperatura de degradação de 15 °C, os valores exatos são apresentados na Tabela 5.8. O valor pode ser considerado aceitável, visto que o PLA além de não sofrer alterações significativas, é o componente com menor temperatura de degradação, o que o torna o limitante para determinar a temperatura de processamento das composições. Ambas as amostras de EMA-GMA, mesmo com a diminuição na temperatura de degradação, ainda mantêm as temperaturas de degradação superiores às respectivas temperaturas do PLA.

Tabela 5.8 – Temperaturas de degradação (temperatura no ponto máximo da curva DTGA) das amostras apresentadas nos gráficos da figura 27.

Composição	Perda de massa até 120 °C	Temperatura de degradação (°C)
EMA-GMA desumidificado	0	455
EMA-GMA não desumidificado	0	440
PLA desumidificado	0	360
PLA não desumidificado	0	366

Os dados da Tabela 5.8 também mostraram que não há perda de massa atribuída à presença de umidade. Esse resultado é inesperado, visto que ambos os polímeros são higroscópicos e o índice de fluidez das composições não desumidificadas apresentam resultados típicos de polímeros higroscópicos com presença de umidade. Esse resultado pode estar associado à pequena quantidade de amostra que é utilizada no ensaio de TGA (≈ 10 mg), não sendo suficiente para identificar a variação atribuída à presença de umidade. *Harada J. e Ueki M. M.* ⁽⁷⁵⁾ estimam que teores de umidade superiores à 0,3% em massa podem provocar problemas de aparência na peça moldada (manchas, perdas de brilho e outras imperfeições), problemas esses que não foram encontrados nos corpos de prova injetados.

Na Figura 28 são apresentadas as curvas de TGA e DTGA de amostras retiradas dos corpos de prova de resistência ao impacto (após o processo de mistura e conformação), após as condições de estocagem citadas em materiais e métodos.

Figura 28 – Gráfico TGA e da 1ª derivada para o PLA e para as blendas, (a) TGA e (b) DTGA.

Os principais eventos associados às curvas TGA e DTGA da Figura 28 são apresentados na Tabela 5.9, onde se observa que não há perda de massa atribuída à presença de umidade e as diferentes concentrações de EMA-GMA não alteram a temperatura de degradação do PLA (1º evento). A temperatura de máxima conversão da degradação do EMA-GMA deslocou-se para temperaturas mais altas, no entanto essa alteração pode ser considerada insignificante, pois a faixa em que o evento ocorre permanece a mesma (*onset-offset*), conforme observado na Figura 28 b. A perda de massa no segundo evento revela que a concentração de EMA-GMA está dentro da faixa das composições preparadas.

Tabela 5.9 – Eventos térmicos associados às composições estudadas. Todas as análises foram realizadas em duplicata, a resolução do equipamento é de 0,025µg.

Composição	Perda de massa por umidade (%)	1º Evento Degradação do PLA (°C)	2º Evento Degradação do EMA-GMA (°C)	Massa da amostra no 2º evento (%)
PLA puro	0 ± 0	360 ± 0	-	-
EMA-GMA puro	0 ± 0	-	447	-
Blenda 90/10	0 ± 0	360	449 ± 1	12 ± 0
Blenda 80/20	0 ± 0	360 ± 3	455 ± 11	19 ± 1
Blenda 70/30	0 ± 0	364 ± 5	449 ± 12	30 ± 1

Nos resultados de TGA obtidos por *Nyambo et al.* ⁽¹⁴⁾, o qual trabalhando com blendas de PLA/HBP e PLA/HBP/ITPB, obteve diminuição da temperatura de degradação para todas as composições, quando comparadas à temperatura de degradação do PLA puro, caracterizando perda de propriedade. A blenda do presente trabalho não apresentou esse comportamento, não alterando a temperatura de degradação do PLA, independente da concentração de EMA-GMA utilizada.

5.1.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 29 apresenta as curvas de DSC para as diferentes composições estudadas. O aquecimento no 1º ciclo (item a) fornece dados que possuem o histórico térmico do processamento. No resfriamento do 1º ciclo (item c), já sem o histórico de processamento, é apresentado o comportamento de cristalização a quente das composições. No aquecimento do 2º ciclo (item c) é possível identificar a T_g do EMA-GMA.

Figura 29 – Curvas de DSC para as diferentes composições: (a) aquecimento de 30 a 210 °C; (b) resfriamento de 210 à -90°C e (c) aquecimento de -90 a 210 °C.

No primeiro ciclo de aquecimento, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.10, observa-se que o PLA puro e as blendas se comportam de forma semelhante, todos apresentam pico de relaxação molecular logo após a T_g , cristalização a frio (T_{cc}) por volta de 90 °C, pequeno pico endotérmico antes da fusão, idêntica temperatura de transição vítrea e temperaturas de fusão muito próximas, variando em torno de 168 e 169 °C. A única diferença de destaque é que o PLA possui um pico de cristalização a frio mais alto e estreito, sugerindo a formação de cristais com tamanho mais regular em comparação aos cristais das blendas.

Tabela 5.10 – Dados das composições obtidos a partir das curvas de DSC do 1º ciclo de aquecimento.

Composição	T _g (°C)	T _m (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
PLA puro	62 ± 1	169 ± 0	95 ± 0	32 ± 1	46 ± 1	16 ± 2
EMA-GMA puro	-	-	-	-	-	-
Blenda 90/10	61 ± 1	169 ± 0	93 ± 1	27 ± 0	41 ± 1	16 ± 1
Blenda 80/20	61 ± 0	168 ± 0	90 ± 0	22 ± 0	35 ± 0	17 ± 0
Blenda 70/30	61 ± 0	168 ± 0	88 ± 1	18 ± 0	32 ± 2	20 ± 3

Levando-se em consideração o desvio padrão, verifica-se que a presença do elastômero não altera o grau de cristalinidade das composições no 1º ciclo de aquecimento. Essa pode ser uma possível explicação para o comportamento das blendas nos ensaios mecânicos, onde se observa acentuado ganho em alongamento e tenacidade, mantendo o módulo relativamente alto, em relação ao PLA puro. Esse comportamento também pode ser um indicativo da obtenção de um sistema imiscível / compatível, pois o elastômero não promoveu alterações significativas nas propriedades físicas do PLA, ao mesmo tempo as propriedades de interesse foram alcançadas, conforme resultados dos ensaios mecânicos.

No item (b) da Figura 29, nota-se que o PLA possui dificuldade para cristalizar no resfriamento dentro das condições estabelecidas para análise, comportamento também observado nos resultados de *Cao X. et al.* ⁽⁸⁵⁾ e *Suryanegara L. et al.* ⁽⁸⁶⁾. Não há um nítido pico de cristalização, apenas deslocamento da linha base, o que reflete na obtenção de um baixo grau de cristalinidade para todas as composições, estando de acordo com os dados de cristalinidade descritos na tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Dados das composições obtidos a partir das curvas de DSC 2º ciclo de aquecimento.

Composição	T _g (°C)	T _m (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
PLA puro	60 ± 0	168 ± 0	96 ± 0	32 ± 0	45 ± 0	13 ± 0
EMA-GMA puro	-33 ± 2	-	-	-	-	-
Blenda 90/10	61 ± 0	169 ± 0	105 ± 0	31 ± 0	35 ± 0	5 ± 0
Blenda 80/20	61 ± 0	169 ± 0	106 ± 0	28 ± 1	30 ± 0	3 ± 1
Blenda 70/30	61 ± 0	170 ± 0	112 ± 0	25 ± 1	28 ± 2	4 ± 2

A Tabela 5.10 apresenta o grau de cristalinidade obtido no processo de injeção (1º ciclo de aquecimento) e na Tabela 5.11 o mesmo parâmetro para condições após apagar o histórico térmico do processamento (2º ciclo). Verifica-se que nas condições de injeção a cristalização é favorecida e não há interferência nessa propriedade pela presença do EMA-GMA. Nas condições da análise de DSC ocorre comportamento contrário, o elastômero diminui o grau de cristalinidade e desloca o pico de cristalização a frio das composições para temperaturas superiores, mostrando interferir no comportamento de cristalização a frio das composições. *Pereira R. B. e Morales A. R.* ⁽⁸⁷⁾ ao estudar a cristalização do PLA na presença de *modificador de impacto* (Biostrength 280) constataram que o mesmo inibiu completamente a cristalização do PLA, já *Huang Y. et al.* ⁽⁸⁸⁾, estudando o efeito da borracha natural na degradação hidrolítica do PLA, constataram que as composições com modificador de impacto promoveram diminuição da temperatura de cristalização a frio (T_{cc}), comportamento contrário do observado no presente trabalho, podendo-se constatar que o efeito do modificador de impacto nas propriedades térmicas do PLA (particularmente na cristalização à frio) depende do sistema PLA/modificador.

Na Figura 29 (c), aquecimento do 2º ciclo, nota-se que a medida que se aumenta a concentração do elastômero há diminuição da intensidade do pequeno pico endotérmico antes da fusão, até completo desaparecimento na composição 70/30. A blenda 70/30 também apresenta dois picos de cristalização característicos que a distingue das demais composições. Sabe-se que o PLA apresenta polimorfismo na fração cristalina, podendo apresentar

três diferentes estruturas cuja formação depende das condições de cristalização, *fase α* de célula unitária ortorrômbica que, alterando-se as condições de cristalização pode transformar-se em uma estrutura α irregular, denominada α' , *fase β* de estrutura trigonal, e *fase γ* , também de estrutura ortorrômbica, mas com diferentes parâmetros de rede que a estrutura α ^(25,87). Não foram encontradas na literatura informações sobre quais picos de fusão são atribuídos a quais estruturas. Há autores que, trabalhando com a mesma taxa de aquecimento do presente trabalho, defendem a existência de um processo de cristalização de estruturas não tão organizadas (1º pico de fusão) que se rearranjam em estruturas mais organizadas (2º pico de fusão), em um processo de fusão seguido por recristalização ⁽⁸⁷⁾.

Também durante o 2º ciclo não foi observado deslocamento da T_g do PLA (60 °C) para temperaturas inferiores. Já para o EMA-GMA, o valor de T_g segunda a literatura é de -40 °C, porém nesse trabalho foi determinado o valor de -33 °C.

5.2 Balanço das propriedades mecânicas

O objetivo desse tópico é apresentar uma visão geral da resposta do PLA nas propriedades mecânicas em função da adição do elastômero. Como será apresentado, as blendas possuem comportamento previsível, tanto na redução quanto no aumento em propriedades, característica essa não apresentada por outros trabalhos que estudam o aumento da tenacidade do PLA por adição de modificador de impacto. Esse comportamento possui a vantagem de prever, com certa segurança, as possíveis propriedades de composições intermediárias às estudadas no presente trabalho.

5.2.1 Redução em propriedades

Os gráficos apresentados nas figuras 30 e 31 são *reduções percentuais* das propriedades em questão, tendo como referência o PLA puro processado.

Figura 30 – Variação da perda em módulo para os testes de tração e flexão.

A Figura 30 indica que os módulos para os ensaios de tração e flexão seguem a mesma tendência, redução à medida que se aumenta a concentração de modificador de impacto. No entanto, o ensaio de tração é mais sensível à presença do elastômero, apresentando maiores variações que o ensaio de flexão, independente da composição.

A Figura 31 apresenta variações nas propriedades de dureza e de resistência à tração e à flexão no ponto de escoamento do PLA, em função da adição do elastômero. Novamente todas as propriedades apresentaram a mesma tendência, redução de propriedades à medida que se aumenta a concentração de modificador de impacto.

Figura 31 – Variação da perda de propriedades do PLA por adição do elastômero, para valores de resistência e dureza para as diferentes composições.

Com exceção da dureza, as blendas 80/20 e 70/30 apresentaram considerável redução nas propriedades, a blenda 80/20 apresentou redução superior a 30% e a blenda 70/30 quase atingiu 50% de redução. A resistência é um parâmetro relevante na seleção de materiais, grandes perdas nessa propriedade podem comprometer a aplicação dessas blendas.

Novamente, a propriedade de resistência à tração, descrita na Figura 31, apresentou maior perda em função do aumento da concentração de EMA-GMA, quando comparadas às propriedades de flexão e dureza, o que evidencia que para aplicações onde solicitações por tração são críticas, essas blendas podem apresentar limitações. Mesmo com diminuições significativas, as propriedades citadas permanecem superiores aos polímeros *commodities* para as blendas 90/10 e 80/20, a blenda 70/30 apresenta propriedades equivalentes a essa classe de polímeros.

5.2.2 Ganho de propriedades

Como já mencionado, na medida em que se aumenta a concentração do modificador de impacto, perde-se em módulo e resistência à tração ⁽¹⁶⁾, com isso, a área correspondente da curva *tensão de tração x deformação* sofre alterações no intervalo entre a origem e a tensão no ponto de escoamento, pois a tensão máxima tende a diminuir em função do aumento do alongamento na ruptura das composições.

A participação na absorção de energia das diferentes composições até a tensão no ponto de escoamento é apresentado na Figura 32, adotando como 100% o valor total da tenacidade (da origem até o ponto de fratura). A tensão no ponto de escoamento, por vezes, é adotada como um parâmetro de resistência à tração do material, o que torna um importante parâmetro de projeto saber o quanto o material consegue absorver de energia até atingir esse valor de tensão. Observa-se que a energia absorvida até o ponto de escoamento não aumento proporcionalmente com a tenacidade, no entanto, todas as composições adquiriram maior capacidade de absorver energia nessa

região quando comparadas ao PLA puro, como pode ser observado no gráfico (a) da Figura 33.

Figura 32 – Percentual de energia absorvida até tensão no ponto de escoamento, em relação à tenacidade total (100%) das composições.

A figura 33, gráfico (b), apresenta o aumento em tenacidade ao impacto para as diferentes composições que, quando comparado ao gráfico (a), apresenta mesma tendência de aumento de propriedade em função do aumento na concentração do elastômero.

Figura 33 – Tendência do aumento da tenacidade (a) e resistência ao impacto (b) em função da concentração de modificador de impacto no PLA. Adicionado reta de tendência.

Os ganhos nas propriedades citadas na Figura 3 são particularmente importantes, indicam que o principal objetivo do presente trabalho, que é tenacificar o PLA por aumento em ductilidade, foi alcançado, por à adição da

fase borrachosa. Em relação à resistência ao impacto, vale ressaltar que o PLA puro, por definição, já é considerado um material tenaz, pois apresenta resistência ao impacto superior à 5 J/m (resistência à tração do PLA = 27 J/m)⁽¹⁶⁾.

A incorporação de elastômero, além de melhorar a resistência ao impacto e a tenacidade do PLA, possibilita explorar novas aplicações e propriedades do polímero em questão ⁽⁴¹⁾, pois as diferentes composições, com diferentes concentrações de elastômero, apresentam um conjunto de propriedades diferentes. Cada composição é um novo material, com características próprias, podendo ser direcionado para aplicações específicas.

CAPÍTULO 6 – RELAÇÃO CUSTO/BENEFÍCIO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES

Conforme levantado por *Franchetti S. M. M.* ⁽¹⁾, os plásticos mais utilizados no desde 1940, têm sido PE, PP, PS, PET e PVC. Segundo dados da ABRE (Associação Brasileira de Embalagens) ⁽⁸⁹⁾, em 2013 a produção de embalagens plásticas atingiu R\$ 19,6 bilhões, correspondendo à um aumento de 11% em relação ao ano anterior. A ABIEF (Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis) também reporta aumento no setor de 3,5% ⁽⁹⁰⁾ para o mesmo período, onde maior parte do faturamento se deve a diferentes grades de PE e PP.

De acordo com a *Nature Works* ⁽¹²⁾, fabricante do PLA, o principal mercado para atuação desse polímero é o de embalagens. Tendo em vista que boa parte dos materiais citados no parágrafo anterior pode ser substituída pelo PLA (tenacificado ou não) e que o mercado está em crescimento, estudar as possibilidades de alteração no comportamento mecânico desse polímero é fundamental para explorar ao máximo seu potencial de uso dentro desse setor, que se mostra promissor.

Como já dito no capítulo 3, o custo do PLA é considerado alto por muitos autores, o que acaba restringindo sua aplicação. No entanto, o EMA-GMA possui custo e densidade inferiores ao PLA, ou seja, a medida que aumenta-se a concentração de elastômero na composição da blenda há uma diminuição no custo e densidade do material. Dependendo da aplicação, a diminuição da densidade é desejada, como por exemplo, na indústria automobilística e aeroespacial ⁽⁷²⁾, onde a diminuição no peso total do veículo aumenta o rendimento (menor consumo de combustível) e desempenho (potência) do motor.

Adotando o valor de densidade de 1,25 g/cm³ ⁽⁹¹⁾ para o PLA e 0,94 g/cm³ para o EMA-GMA é possível estimar a densidade para as diferentes composições. Também é possível estimar o custo de matéria prima para cada composição, adotando-se U\$ 1,00 = R\$ 3,98 (valor de mercado em 28 de setembro de 2015) ⁽⁵⁶⁾, o preço do kg do PLA e do EMA-GMA ficariam em R\$

53,28 e R\$ 28,02 respectivamente. A tabela 6.1 apresenta os valores de densidade e custo de matéria prima para cada composição.

Tabela 6.1 – Densidade e custo das diferentes composições do trabalho.

Composição	Densidade (g/cm³)	Custo (R\$/kg)
PLA puro	1,25	53,28
Blenda 90/10	1,22	50,75
Blenda 80/20	1,19	48,23
Blenda 70/30	1,16	45,70

Quanto ao custo, mesmo para blenda que apresentou menor custo (70/30) o valor ainda é excessivamente alto quando comparado aos polímeros commodities disponíveis no mercado nacional, que são os principais concorrentes de mercado do PLA, cujo preço do kg está em torno de R\$ 8,00.

É lamentável que o custo do PLA limite sua aplicação, pois o mesmo atende a normalização da FDA (Food and Drug Association - Associação de Alimentos e Medicamentos) dos Estados Unidos e as normalizações europeias vigentes ⁽¹⁰⁾ e como a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), órgão nacional responsável pela fiscalização de produtos que entram em contato com alimentos também segue essas normalizações ⁽⁹²⁾, o PLA pode ser perfeitamente utilizado em contato com alimentos e cosméticos no mercado nacional, assim como o EMA-GMA (segundo informações de seu fabricante).

Ao mesmo tempo em que a produção de polímeros para o mercado de embalagens mostra-se com um crescimento promissor, esse crescimento produtivo também é acompanhado de crescimento na geração de resíduos para descarte. Segundo estatísticas realizadas em 2006, de todo o lixo produzido no Brasil, 60% corresponde à lixo domiciliar e 17% correspondem à lixo industrial, sendo que os materiais plástico correspondem à 2% do lixo doméstico e 31% do lixo industrial ⁽⁹³⁾. Ou seja, a maior parte dos resíduos plásticos produzidos é de origem industrial, e não doméstica. Talvez seja mais adequado direcionar o PLA para aplicações industriais, como sacarias e embalagens de reagentes, pois qualquer aumento da participação do PLA neste mercado implica em

maior diminuição percentual da geração de RSU (Resíduo Sólido Urbano) polimérico não biodegradável disposto em aterro.

Conforme levantado por *Grippi S.* ⁽⁹⁴⁾, acredita-se que dos 13 mil toneladas/dia de resíduo gerado na cidade de São Paulo, 700 toneladas são embalagens plásticas oriundas de PET, PEBD, PEAD, PVC, PP e PS. Todos esses polímeros podem ser substituídos pelo PLA, tenacificado ou não, dependendo da aplicação. No entanto, devido ao elevado custo do PLA (conforme Tabela 6.1) ainda é difícil direcioná-lo para substituir qualquer um desses polímeros.

Também se deve levar em consideração o estudo da degradação do PLA em ambiente de aterro, que não alcançou taxas significativas de deterioração ⁽²⁸⁾, conforme citado no capítulo 3. Esse resultado, aliado aos dados estatísticos apresentados no parágrafo anterior, sustentam a ideia de que deve ser repensada para qual mercado a aplicação do PLA será realmente útil para nossa sociedade. Como se trata de um material biodegradável, a compostagem seria a forma de descarte mais adequada, mas, visto que a *política nacional de resíduos sólidos* ⁽⁹⁵⁾ atualmente definiu que reciclagem, reutilização e descarte em aterros sanitários serão as formas de descarte utilizadas pela união, para nenhuma delas o PLA poderá apresentar mudanças consideráveis em relação aos demais polímeros não biodegradáveis. As metas para 2015 contemplam o incentivo a compostagem, no entanto, não há registro nos meios de comunicação da execução de qualquer projeto concreto que vise alcançar essa meta.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES

O PLA foi tenacificado por adição de um modificador de impacto, EMA-GMA. Foram preparadas três composições de blenda PLA/EMA-GMA: 90/10, 80/20 e 70/30 (fração ,ássica). As misturas foram homogeneizadas em extrusora dupla-rosca, e corpos de prova foram moldados por injeção. As principais conclusões desse trabalho podem ser assim resumidas:

- Nas micrografias obtidas por MEV, a partir de corpo de prova de fraturas criogênicas de corpos de prova de tração, com plano de observação transversal e longitudinal ao sentido do eixo principal dos corpos de prova, observou-se a predominância da morfologia de gotas dispersas, para as blendas 90/10 e 80/20, com pequena formação de gotas alongadas no sentido longitudinal ao fluxo de injeção no caso da mistura 80/20. A morfologia da blenda 70/30 é predominantemente fibrilar, com gotas finas dispersas entre as fibras.
- O índice de fluidez das composições desumidificadas e não desumidificadas provou que a umidade influencia no comportamento do PLA fundido.
- As análises de TGA indicaram que a temperatura de degradação do PLA não sofreu alteração em função da adição de EMA-GMA. O ensaio de DSC revelou que a presença de elastômero, dependendo das condições de resfriamento e aquecimento, pode alterar o grau de cristalinidade das blendas. O ensaio de resistência à tração das blendas indicou duas tendências distintas: ganhos nos valores de alongamento na ruptura e tenacidade e perdas nos valores de módulo e resistência à tração no ponto de escoamento, em função do aumento da concentração de EMA-GMA.
- O ensaio de flexão acompanhou o comportamento do ensaio de tração, com redução nos valores de módulo e resistência à flexão em função do aumento da concentração de elastômero no PLA. Já a dureza Shore D do PLA apresentou menores reduções em função da adição do modificador de impacto. A resistência ao impacto aumenta

com o aumento na concentração de EMA-GMA ao PLA, destaque para as blendas 80/20, que apresentaram resistência ao impacto superiores ao HIPS e 70/30, que apresentaram resistência ao impacto superior à 500 J/m, caracterizando-se como um material super-tenaz.

CAPÍTULO 8 – SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A sugestão para trabalhos futuros está focada em dois pontos; (1) recuperar as propriedades perdidas pelo PLA em virtude da presença de EMA-GMA e (2) Avaliar a afinidade entre fase matriz e fase dispersa. A seguir são apresentadas as sugestões:

- **Adicionar carga inorgânica:** O objetivo é recuperar parte do módulo e da resistência à tração, perdidos em consequência da adição de elastômero. Existem muitos trabalhos na literatura com informações de cargas inorgânicas adicionadas em PLA, como argilas e carbonato de cálcio, alguns deles com excelentes ganhos em módulo e limite de resistência à tração no ponto de escoamento.
- **Recozimento das composições:** Caracterizar as composições após recozimento com auxílio de microscópio óptico acoplado a um estágio a quente, também é uma forma de avaliar o comportamento de cristalização do PLA, das blendas e de possíveis composições com carga. Pode-se também determinar qual a condição de resfriamento mais adequada, principalmente para a etapa de conformação do material (resfriamento no molde da injetora). Também é possível determinar qual a faixa de temperatura e o tempo ideal para recozimento das diferentes composições para obtenção de propriedades mecânicas otimizadas.
- **Infravermelho *in-situ*:** Essa técnica pode ser utilizada para avaliar possíveis ligações químicas na região de interfase.

Referências bibliográficas

- (1) FRANCHETTI S. M. M.; MARCONATO J.C. Polímeros biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Quim. Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.
- (2) *ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico*. Disponível em <www.abiplast.org.br> Acessado em: 25 nov. 2014.
- (3) FOLLIAN N.; JOLY C.; DOLE P.; BLIARD C. Mechanical properties of starch-based materials. I. Short review and complementary experimental analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 97, p.1783–1794 (2005).
- (4) NAMPOOTHIRI K. M.; NAIR N. R.; JOHN R. P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, Thiruvananthapuram, n. 101, p. 8493–8501, 2010.
- (5) CAIRNCROSS R. A. et al. Moisture Sorption, Transport, and Hydrolytic Degradation in Polylactide. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 129–132, 2006.
- (6) RATHI S. et al. Toughening semicrystalline poly(lactic acid) by morphology alteration. Northborough, **Polymer**, n. 52, p. 4184-4188, 2011.
- (7) BRITO G. F. et al. 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.
- (8) OYAMA H. T. Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer. **Polymer**, n. 50, p. 747–751, 2009.
- (9) ZHAO Q. et al. Highly efficient toughening effect of ultrafine full-vulcanized powdered rubber on poly(lactic acid)(PLA). **Polymer Testing**, n. 32, p. 299–305, 2013.
- (10) ARMENTANO I. et al. Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. **Progress in Polymer Science**, n. 38, p. 1720–1747, 2013.
- (11) ZAMAN H. U. et al. Poly(lactic acid) blends with desired end-use properties by addition of thermoplastic polyester elastomer and MDI. **Polymer Bulletin**, n. 67, p. 187-198, 2009.

- (12) NATURE WORKS LLC. Minnetonka. Product & Applications. Disponível em: <<http://www.natureworksllc.com>>. Acesso em: 21 mai. 2014.
- (13) HASHIMA K.; NISHITSUJI S.; INOUE T. Structure-properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance. **Polymer**, Yamagata, n. 51, p. 3934-3939, 2010.
- (14) NYAMBO C.; MISRA M.; MOHANTY A. K. Toughening of brittle poly(lactide) with hyperbranched poly(ester-amide) and isocyanate-terminated prepolymer of polybutadiene. **J Mater Sci**, n. 47, p. 5158–5168, 2012.
- (15) MENG B. et al. Toughening of polylactide with higher loading of nanotitania particles coated by poly(ϵ -caprolactone). Chengdu, **Materials Letters**, n. 65, p. 729–732, 2011.
- (16) COLLYER A. A. Rubber toughened engineering plastics. New Delhi: Champman & Hall, 1994.
- (17) ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.96860.html?rid=27b79ed4-dcf6-4449-9fdc-dc678d46e983>> Acessado em: 18 ago. 2014.
- (18) STEVENS E.S. Green Plastics: An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics. Princeton: Princeton and Oxford, 2002. 83-103.
- (19) WIEBECK H.; HARADA J. Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicação. São Paulo, Artliber, 2005.
- (20) ULTRACKI L. A. Commercial Polymer Blends. London: Cahpman & Hall, 1998.
- (21) SOUZA A.M.C. Avaliação da tensão interfacial entre poliolefinas. 2002. 179 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- (22) FENG L. et al. Mechanical, aging, optical and rheological properties of toughening polylactide by melt blending with poly(ethylene glycol) based copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, n. 98, p. 1591-1600, 2013.
- (23) FOLKES, M. J.; HOPE, P. S. Polymer Blends and Alloys. London: Blackie Academic & Professional. 1995. p. 75-100; 163-191.

(24) IUPAC - (International Union of Pure and Applied Chemistry) Disponível em: < http://media.iupac.org/reports/IV/list_bf1996.html > Acessado em: 10 set. 2014.

(25) RAFAEL AURAS, LOONG-TAK LIM, SUSAN E. M. SELKE, HIDETO TSUJI. POLY(LACTIC ACID): Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications. Ed. John Wiley & Sons, 2010. p. 141 – 152.

(26) MA P. et al. Toughening of poly(lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents. **European Polymer Journal**, n. 48, p. 146–154, 2012.

(27) DE PAOLI M. Degradação e Estabilização de Polímeros. São Paulo: Artliber, 2009. p.155-182, 257-267.

(28) JEFFREY J. K. et al. Assessment of anaerobic degradation of Ingeo_ polylactides under accelerated landfill conditions. **Polymer Degradation and Stability**, n.97, p. 1131-1141, (2012).

(29) ODENT J. et al. Toughening of polylactide by tailoring phase-morphology with P[CL-co-LA] random copolyesters as biodegradable impact Modifiers. **European Polymer Journal**, n. 49, p. 914–922, 2013.

(30) MA P. et al. Toughening of poly (lactic acid) by poly (b-hydroxybutyrateco-b-hydroxyvalerate) with high b-hydroxyvalerate content. **European Polymer Journal**, n. 49, p. 1523–1531, 2013.

(31) NEKHAMANURAK B.; PATANATHABUTR P.; HONGSRIPHAN N. Thermal–mechanical property and fracture behaviour of plasticised PLA–CaCO₃ nanocomposite. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 41, n. 4/5, p. 175-179, 2012.

(32) JACOBSEN S.; FRITZ, H.G. Plasticizing polylactide: The effect of different plasticizers on the mechanical properties. **Polym. Eng. Sci.** 1999, 39 (7), p.1303–1310.

(33) BAIARDO, M.; FRISONI, G.; SCANDOLA, M.; RIMELEN, M.; LIPS, D.; RUFFIEUX, K.; WINTERMANTEL E. Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid). **J. Appl. Polym. Sci.** 2003, 90, p.1731–1738.

- (34) CANEVAROLO S. V. Ciência dos Polímeros. 2ª ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- (35) QI R., LUO M., HUANG M. Synthesis of Styrene–Ethylene–Butylene–Styrene Triblock Copolymer-g-Polylactic Acid Copolymer and Its Potential Application as a Toughener for Polylactic Acid. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 120, 2699–2706 (2011)
- (36) ALUTHGE D. C. et al. PLA–PHB–PLA Triblock Copolymers: Synthesis by Sequential Addition and Investigation of Mechanical and Rheological Properties. **Macromolecules** 2013, 46, 3965–3974
- (37) LEE I., PANTHANI T, R, BATES F. S. Sustainable Poly(lactide-b-butadiene) Multiblock Copolymers with Enhanced Mechanical Properties. **Macromolecules** 2013, 46, 7387–7398.
- (38) RATHI S. et al. Toughening semicrystalline poly(lactic acid) by morphology alteration. *Polymer* 52 (2011) 4184 e 4188.
- (39) MORAIS D. **Análise estrutural e mecânica de blendas tenacificadas com borracha e nanocargas**. 2012. 148p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- (40) BARONI E.; MORAIS D.; VALERA T. S. Influencia da adição de argilas organofílicas e sódica nas propriedades de nanocompósitos de matriz biodegradável. CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICAS (CBC), 58., 2004, Bento Gonçalves, **Resumos**.
- (41) MILES I. S.; ROSTAMI S. Multicomponent Polymer System. New York: Longan Scientific & Technical, 1992.
- (42) RABELLO M. Aditivação de Polímeros. São Paulo: Artliber, 2007. p. 211-217.
- (43) ZHANG J. et al. Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly(l-lactic acid) Revealed by Infrared Spectroscopy. **Macromolecules**, 38 (19), pp 8012–8021 (2005).

- (44) CARRASCO F. et al. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, v.95, p.116-125 (2010).
- (45) VALERA T.S. **Reaproveitamento de vidros laminados provenientes de rejeitos industriais e pós-consumo**. 2005. 152p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- (46) WU, S. A generalized criterion for rubber toughening: the critical matrix ligament thickness. **Journal of Applied Polymer Science**, v.35, p.549-561.
- (47) WU, S. Chains structure, phase morphology, and toughness relationship in polymers and blends. **Polymer Engineering and Science**, v.30, n.13, p.753-761.
- (48) PERKINS, W. G. Polymer Toughness na Impact Resistance. **Polymer Engineering and Science**, v.39, n.12, p.2445-60, 1999.
- (49) GALESKI A. Strength and toughness of crystalline polymer system. **Progress in Polymer Science**, v.28, n.12, p.1643-99, 2003.
- (50) ARGON A. S. et al. **Novel Mechanisms of Toughening Semi-Crystalline Polymers**. *Toughening of Plastics*, Chapter 7, 2000, p. 98-124.
- (51) PLUMMER C. J. G.; DONALD A. M. Disentanglement and crazing in glassy polymers. **Macromolecules**, v.23 (17), p. 3929–3937 (1990).
- (52) CHUN B. C.; GIBALA R. Microstructural deformation behaviour in polystyrene-based compatible polymer blend systems. **Polymer**, Vol. 35, 2256-2264. 1994.
- (53) BUCKNALL, C. B. Toughed plastics. Londres, Applied Science, 1977.
- (54) WU, S. Impact fracture mechanisms in polymer blends: rubber-toughened nylon. **Journal of Polymer Science**, v.21, n.5, p.699-719, 1983.
- (55) BORGGREVE, R.J.M.; GAYMANS, R. J.; SCHUIJER, J.; INGEN HOUSZ, J.F. Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effect of rubber concentration and particle size. **Polymer**, v.26, p.1489-96, (1987).
- (56) UOL ECONOMIA. Disponível em: <<http://economia.uol.com.br/cotacoes/>>

Acessado em: 28 set. 2015.

- (57) Dompas D. ; Groeninckx G.; M. Isogawa; Hasegawa T.; M. Kadokura. Toughening behaviour of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles: 2. Rubber cavitation behaviour in poly(vinyl chloride)/methyl methacrylate-butadiene styrene graft copolymer blends. **POLYMER**, Volume 35, n. 22, 1994.
- (58) DOMPAS D.; GROENINCKX G. Toughening behaviour of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles: 1. A criterion for internal rubber cavitation. **Polymer**, Volume 35, n.22, 1994.
- (59) HOLDEN G. et al. Thermoplastic Elastomers. 2.ed. Ohio: Hanser, 1996. p. 101-119 e 573-599.
- (60) VOLLHARDT K. P. C.; SCHORE N. E. Química Orgânica: Estrutura e Função. 4.ed. Porto Alegre, Bookman, 2003.
- (61) UTRACKI L. A. Encyclopaedic Dictionary of Commercial Polymer Blends. Toronto, ChemTec Publishing: Pag. 7 (1994).
- (62) LI J., MA P. L.; FAVIS B. D. The Role of the Blend Interface Type on Morphology in Cocontinuous Polymer Blends. **Macromolecules**. Vol. 35, 2005-2016. (2002)
- (63) DREW C.; BOSSELMAN S.; ZIEGLER D. Mixed Morphology by the Extrusion of Phase-Separated Blends of a Melt-Processed Polymer and Polymer Solution. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol. 110, 2841–2848. (2008)
- (64) SHIELDSR. J.; BHATTACHARYYA D.; FAKIROV S. Fibrillar polymer–polymer composites: morphology, properties and applications. **J Mater Sci**. 43:6758–6770. (2008)
- (65) WALSH D. J.; HIGGINS J. S.; MACONNACHIE A. Polymer Blends and Mixture. London: ASI, 1985.p. 419-425.
- (66) K A R A M A N D H. J.; B E L L I N G E R J. C. Deformation and breakup of liquid droplets in simple shear field. **Plastics Fundamental Research**. Vol. 7 No. 4 November 1968.

- (67) TORZA S., COX R. G., MASON D. S. G. Particle Motions in Sheared Suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 38, Nº. 2: February 1972.
- (68) WU, S.H. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects. **Polymer Engineering and Science**, v. 27, n.5, p. 335-43, 1987.
- (69) JORDHAMO G. M.; J. A. MANSON, SPERLING L. H., Phase continuity and inversion in polymer blends and simultaneous interpenetrating networks. **Polym. Eng. Sci.**, 26, 517-524 (1986).
- (70) VAN DER SANDEN, M.C.M.; MEIJER, H.E.H.; LEMSTRAN, P.J. Deformation and toughness of polymeric systems: 1. The concept of a critical thinckness. **Polymer**, v.34, p.2148-54, 1993.
- (71) PAUL R. D. POLYMER BLENDS, Volume 1. Newman: Seymour, 1978.
- (72) REZENDE M. C.; COSTA M. L.; BOTELHO E. C. Compósitos Estruturais: Tecnologia e Prática. São Paulo: Artliber, 2011.
- (73) MELO T. J. A. et al. Propriedades Mecânicas e Morfologia de uma Blenda Polimérica de PP/HIPS Compatibilizada com SEBS. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 10, nº 2, p. 82-89, 2000.
- (74) CANEVAROLO S. V. Jr. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 2003.
- (75) HARADA J.; UEKI M. M. Injeção de termoplásticos: produtividade com qualidade. São Paulo: Artliber, 2012. p.211-220.
- (76) GIULIANA G., ROBERTO P. Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters. **Polymer Degradation and Stability**. 98 (2013) 1006 e1014.
- (77) FUKUSHIMA K. et. Al. Effect of temperature and nanoparticle type on hydrolytic degradation of poly(lactic acid) nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, n. 96, p. 2120-2129, 2011.
- (78) RAUWENDAAL C. Polymer Mixing: A Self-Study Guide. New York: Hanser, 1998.

- (79) CHEREMISINOFF N. P. An Introduction to Polymer Rheology and Processing. Florida: CRC, 2000.
- (80) MARINCH S. Processamento de Termoplásticos. São Paulo: Artliber, 2013.
- (81) CALLISTER JR W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. Tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- (82) SAWYER L. C.; GRUBB D. T. Polymer Microscopy. London: Chapman and Hall, 1987.
- (83) LUCAS E. F.; SOARES B. G.; MONTEIRO E. E. C. *Caracterização de Polímeros*. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.
- (84) MOREIRA A. C. F.; CARIO Jr F. O. C.; SOARES B. G. Morfologia Co-Contínua na Mistura Poliestireno/Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº 3, p. 136-146, 2002.
- (85) CAO X. et al. DSC study of biodegradable poly(lactic acid) and poly(hydroxy ester ether) blends. **Thermochimica Acta**, 406, p.115–127, apr. 2003.
- (86) SURYANEGARA L.; NAKAGAITO A. N.; YANO H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. **Composites Science and Technology**, 69, p.1187–1192, feb. 2009.
- (87) PEREIRA R. B.; MORALES A. R. Estudo do Comportamento Térmico e Mecânico do PLA Modificado com Aditivo Nucleante e Modificador de Impacto. **Polímeros**, vol. 24, n. 2, p. 198-202, 2014.
- (88) HUANG Y. et al. Effect of NR on the hydrolytic degradation of PLA. **Polymer Degradation and Stability**, 98 (2013) 943 e 950.
- (89) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGENS. São Paulo. Dados de Mercado. Disponível em: <<http://www.abre.org.br>>. Acessado em: 21 mai. 2014.
- (90) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS PLÁSTICAS FLEXÍVEIS. São Paulo. Disponível em: <<http://www.abief.com.br>>. Acessado em: 21 mai. 2014.

- (91) BRANDRUP J.; IMMERGUT E. H.; GRULKE E. A. Polymer Handbook. 4.ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1999. P. V/163.
- (92) AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Brasília. Alimentos / Assuntos de Interesse / Embalagens. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acessado em: 21 mai. 2014.
- (93) GRIPPI S. Lixo: Reciclagem e sua história, guia para as prefeituras brasileiras. 2ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.
- (94) PIVA A. M.; WIEBECK H. Reciclagem do Plástico: Como fazer da reciclagem um negócio lucrativo. São Paulo: Artliber, 2004.
- (95) MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/política-de-resíduos-sólidos>> Acessado em: 09 set. 2014.