

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

PAULA PESSINI

**BLENDAS POLIMÉRICAS BIODEGRADÁVEIS DE PLA/PHB
COMPATIBILIZADAS COM ARGILAS ORGANOFÍLICAS**

Porto Alegre
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

PAULA PESSINI

**BLENDAS POLIMÉRICAS BIODEGRADÁVEIS DE PLA/PHB
COMPATIBILIZADAS COM ARGILAS ORGANOFÍLICAS**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Química Industrial.

Prof(a). Dr(a) Raquel Santos Mauler
Orientadora

Porto Alegre
2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos aqueles que não mediram esforços para me dar suporte ao longo dessa trajetória. Agradeço pelo incentivo, pela força e pelo amor que recebi.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, que apesar de já terem partido me deixaram bem atendida. Agradeço a minha família, que sempre que necessário me deram assistência, suporte para seguir em frente e confiaram no meu potencial desde o início, muitas vezes mais que eu mesma. Agradeço principalmente aquelas que acompanharam de perto minha trajetória no curso de Química Industrial e me auxiliaram em todas as minhas crises com muita paciência, Caroline, Clarice, Júlia e Luciana.

Agradeço aos meus amigos por deixarem a minha vida ainda mais leve e divertida mesmo no período de provas.

A todos do Laboratório de Polímeros Avançados, que sempre estiveram dispostos a solucionar minhas dúvidas e me apoiar.

Agradeço especialmente ao Tales que sempre esteve disponível para me auxiliar a elaborar este trabalho.

A minha orientadora, Prof. Dra. Raquel, pela oportunidade, pelos ensinamentos e apoio na elaboração deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos que participaram diretamente ou indiretamente desta etapa da minha vida.

RESUMO

O trabalho tem como objetivo descrever e analisar o efeito da adição da argila organofílica Cloisite 30B na compatibilização e propriedades de blendas poliméricas biodegradáveis de poli(ácido láctico)/poli(hidroxibutirato) (PLA/PHB) aplicadas à área tecnológica, obtidas por meio de processamento no estado fundido. As blendas foram obtidas através de mistura no estado fundido utilizando um misturador interno do tipo Haake a 50 rpm e 180 °C, durante 7 min. Primeiramente, foi usado como variável a ordem de adição da argila nas diferentes fases para estabelecer sua influência na microestrutura das blendas e estabelecer a melhor rota de mistura. O PLA constituiu a fase majoritária dos sistemas, sendo que a razão entre as fases PLA/PHB foi de 70/30 (m/m). A argila Cloisite 30B foi escolhida como compatibilizante, sendo utilizada com as proporções de 1%, 3% e 5% para avaliação do melhor teor a ser utilizado. Após a obtenção, as blendas foram caracterizadas quanto as suas propriedades térmicas e mecânicas. Foi possível observar que, independente da rota de mistura, as blendas apresentaram boa estabilidade térmica e os resultados de calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostram que a adição da argila auxilia na miscibilidade entre os polímeros quando utilizados teores de 3% e 5%. Além disso, é possível observar uma maior afinidade da argila com a fase de PHB através da análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Por fim, foi visto que a argila auxiliou a compatibilização das blendas PLA/PHB pelo método de mistura direta proporcionando uma boa distribuição dos domínios e garantindo propriedades interessantes nesses materiais.

Palavras-Chave: Cloisite 30B. Blendas Poliméricas. Poli(ácido láctico). Poli(hidroxibutirato). Compatibilização.

ABSTRACT

The aim of this work is to describe and analyze the effect of the addition of Cloisite 30B, organophilic clay, on the compatibilization and properties of biodegradable poly (lactic acid) / poly (hydroxybutyrate) blend (PLA/PHB) applied to the technological area. The blends were obtained by processing in the molten state using an internal Haake type mixer at 50 rpm and 180°C for 7 min. Firstly, the order of addition of the clay was varied in the different phases to establish its influence on the microstructure of the blends and establish the best mixing route. PLA constituted the majority phase of the systems, and the ratio between PLA/PHB phases was 70/30 (m/m). Cloisite 30B clay was chosen as a compatibilizer, and it was used in the proportions of 1%, 3% and 5% in order to evaluate the best content to be used. After the processing, the blends were characterized as their thermal and mechanical properties. It was possible to observe that, regardless of the mixing route, the blends presented good thermal stability and the results of differential scanning calorimetry (DSC) showed that the addition of the clay helps in the miscibility between the polymers when using 3% and 5% contents. In addition, it was possible to observe a higher affinity of the clay with the PHB phase through transmission electron microscopy (TEM) analysis. Finally, it was observed that the clay helped the compatibilization of the PLA / PHB blends by the direct mixing method, providing a good distribution of the domains and guaranteeing interesting properties in these materials.

Keywords: Cloisite 30B. Polymer Blends. Poly(lactic acid). Poly(hydroxybutyrate). Compatibilization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas químicas dos enantiômeros do ácido lático. (a) D-ácido lático (b) L-ácido lático.....	6
Figura 2 – Estrutura química do poli(ácido lático).....	7
Figura 3 – Estrutura do poli(hidroxibutirato).....	8
Figura 4 – Esquema da organofilização por troca iônica da argila.....	10
Figura 5 – Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis.....	11
Figura 6 – Fermentação microbiótica do PHB.....	12
Figura 7 – Estrutura da argila montmorolinita organomodificada.....	16
Figura 8 – Resultados da análise termogravimétrica sendo (a) Curvas de TGA e DTG das amostras sem argila (b) Curvas de TGA e DTG das blendas com argila preparadas por diferentes rotas de mistura.....	23
Figura 9 – Curvas do primeiro ciclo de aquecimento sendo (a) As curvas referentes aos polímeros puros e com argila e (b) As curvas referentes a blenda pura e as blendas dos sistemas obtidos a partir de diferentes rotas de mistura contendo argila.....	24
Figura 10 – Curvas dos sistemas obtidos a partir de diferentes rotas de mistura sendo (a) As curvas referentes aos polímeros puros e com argila e (b) As curvas referentes a blenda pura e as blendas dos sistemas obtidos a partir de diferentes rotas de mistura contendo argila.....	25
Figura 11 – Curvas do segundo ciclo de aquecimento sendo (a) As curvas referentes aos polímeros puros e com argila e (b) As curvas referentes a blenda pura e as blendas dos sistemas obtidos a partir de diferentes rotas de mistura contendo argila.....	26
Figura 12 – Curvas do PHB e PLA com argila e suas misturas obtidas através de DMA, sendo (a) a curva que representa o E' e (b) as curvas que representam a Tan delta.....	27
Figura 13 – Curvas de Tan delta do PHB e PLA com argila e suas misturas obtidas através de DMA.....	27
Figura 14. MEV das blendas preparadas em diferentes rotas sendo:(a) PLA+PHB (b) (PLA+C30B)+PHB (c) (PHB+C30B)+PLA (d) PLA+PHB+C30B.....	29
Figura 15 – Resultados obtidos através de Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para (PLA+C30B)+PHB.....	30
Figura 16 – Resultados obtidos através de Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para (PHB+C30B)+PLA.....	30
Figura 17 – Resultados obtidos através de Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para PLA+PHB+C30B.....	31
Figura 18 – Curvas de torque obtidas durante processamento.....	32
Figura 19 – Curvas de TGA (a) e DTG (b) das blendas com diferentes teores de argila.....	33
Figura 20 – DSC das blendas preparadas com diferentes teores de argila (1° Aquecimento).....	35

Figura 21 – DSC das blendas preparadas com diferentes teores de argila.	35
Figura 22 – DSC das blendas preparadas com diferentes teores de argila (2° Aquecimento).	36
Figura 23 – Ensaio de tração das blendas sem argila e com 5% realizado no DMA.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados de TGA dos sistemas obtidos a partir de diferentes rotas de mistura.	23
Tabela 2 - Temperatura de cristalização a frio (T_{cc}), temperatura de cristalização (T_c) e fusão (T_m) e variação da entalpia de fusão (ΔH_m) das blendas preparadas a partir de diferentes rotas de mistura.	26
Tabela 3 - Temperatura de transição vítrea e módulo de armazenamento das blendas preparadas por diferentes rotas de mistura.	28
Tabela 4 - Temperaturas de 10%, 50% de degradação e pico máximo por TGA.	34
Tabela 5 - Temperatura de cristalização a frio, de fusão de cristalização das blendas com diferentes teores de argila obtidas através do DSC.	36
Tabela 6. Resultados do ensaio de tração.	37
Tabela 7 - Variação de massa em miligramas dos sistemas submetidos ao ensaio de biodegradação em um período de 60 dias em solo natural.	38
Tabela 8 - Custos de produção das blendas.	39
Tabela 9 - Margem de contribuição, preços de venda e custos de produção das blendas de PLA/PHB+3%C30B e PLA/PHB+5%C30B.	39

LISTA DE SIGLAS

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG – Derivada da análise termogravimétrica

E' – Módulo de armazenamento

MC – Margem de Contribuição

MEV – Microscopia Eletrônica De Varredura

PLA – Poli(ácido láctico)

PHB – Poli(hidroxibutirato)

C30B – Argila Cloisite 30B

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão

Mont – Montomorilonita

MET – Microscopia Eletrônica De Transmissão

T_{0%} – Temperatura de degradação de 50% de massa

T_{10%} – Temperatura de degradação de 10% de massa

T_{cc} – Temperatura de cristalização a frio

T_c – Temperatura de cristalização

DMA – Análise dinâmico mecânica

TGA – Análise termogravimétrica

T_p – Temperatura máxima de degradação

SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO	1
2 ESTADO DA ARTE	2
2.1 BLENDA POLIMÉRICAS	2
2.1.1 Blandas poliméricas biodegradáveis	4
2.2 POLI(ÁCIDO LÁTICO).....	6
2.3 POLI(HIDROXIBUTIRATO).....	7
2.4 ARGILA ORGANOFÍLICA	8
3 SITUAÇÃO ATUAL	11
4 OBJETIVOS	14
5 PROPOSTA TECNOLÓGICA	15
6 METODOLOGIA	16
6.1 MATERIAIS	16
6.2 OBTENÇÃO DAS BLENDA	16
6.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	17
6.3.1 Preparação das amostras	17
6.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	18
6.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	18
6.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)	19
6.3.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	19
6.3.6 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	20
6.3.7 Ensaio de tração	20
6.3.8 Torque	20
6.3.9 Biodegradação em solo real	21
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
7.1 ESTUDO DE MIGRAÇÃO DA ARGILA	22
7.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)	22
7.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	23
7.1.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	26
7.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
7.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	29
7.2 O EFEITO DE DIFERENTES TEORES DE ARGILA NA BLENDA	31

7.2.1 Características de processamento	32
7.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)	32
7.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	34
7.2.4 Ensaio de tração.....	36
7.2.5 Ensaio de biodegradabilidade.....	37
7.2.6 Análise de custos	38
8 CONCLUSÃO	40
REFERÊNCIAS.....	41

1 APRESENTAÇÃO

As questões ambientais são hoje tema relevante em qualquer empreendimento que pretende melhorar sistemas, processos e produtos. A sustentabilidade fomenta a preocupação em se buscar alternativas para produtos prejudiciais ao meio ambiente e estimula as pesquisas que aliam qualidade, modernização e desenvolvimento sustentável.

Substituir produtos derivados do petróleo tem na sustentabilidade um dos elementos significativos e justificadores das atividades de pesquisa e desenvolvimento. Entre os polímeros mais promissores atualmente, encontram-se o poli(ácido láctico) (PLA) e o poli(hidroxibutirato) (PHB). Assim, a melhora nas propriedades desses materiais e sua biodegradabilidade, causará um impacto positivo para o ambiente, pois os novos materiais obtidos são potenciais substitutos para os produtos atualmente comercializados e de grande impacto ambiental.

Tanto o reaproveitamento de produtos, quanto a utilização de matrizes poliméricas de origem natural e/ou biodegradáveis buscando uma maior sustentabilidade, tem sido alternativas relevantes e amplamente pesquisadas. Essas opções possibilitam tanto benefícios econômicos, sociais e ambientais frente a materiais comumente utilizados, como também a otimização de processos e produtos.

Tendo em vista que os polímeros biodegradáveis, por vezes, apresentam propriedades inferiores aos polímeros de origem fóssil faz-se necessário o aprimoramento das suas propriedades. Portanto, o presente projeto visa descrever e analisar o efeito da adição de argila organofílica Cloisite 30B nas propriedades de blendas poliméricas biodegradáveis de PLA/PHB aplicadas à área tecnológica, através de processamento no estado fundido.

A descrição do estudo está dividida em capítulos, iniciando com a revisão da literatura sobre o tema, seguido da situação atual, objetivos, proposta tecnológica, metodologia e apresentação dos resultados e discussão dos mesmos, finalizando com a conclusão obtida a partir dos resultados adquiridos.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 BLENDS POLIMÉRICAS

Polímeros podem ser definidos simplificadaamente como macromoléculas em que há uma unidade que se repete, chamada monômero (CALLISTER, 2002). Eles são materiais orgânicos ou inorgânicos, naturais ou sintéticos e de alto peso molecular (LUNA *et al.*, 2015). Os polímeros podem ter origem tanto natural, como os derivados de plantas e animais (celulose, proteínas e polissacarídeos) quanto sintética, como por exemplo o poliestireno, polietileno, policloreto de polivinila, politetrafluoretileno. Os polímeros naturais são utilizados há muitos séculos, já os sintéticos são uma das importantes revoluções do pós-Guerra (CALLISTER, 2002).

A importância dos polímeros é significativa no desenvolvimento das mais diversas áreas científicas pois, são desenvolvidos para serem economicamente mais rentáveis e competitivos e com propriedades capazes de substituir materiais convencionais. Ainda assim, a busca por novas propriedades ainda mais rentáveis e úteis tem sido buscada, especialmente com foco nas questões ambientais. Araújo (2011) explica que a demanda por produtos poliméricos cresceu muito nas últimas décadas, atuando como substitutos de muitos materiais mais pesados e caros, o que traz diversos benefícios econômicos, de versatilidade, desempenho e de usabilidade. Entretanto, o descarte tornou-se um sério problema, visto que não se decompõem facilmente.

Mesmo atrativas frente a versatilidade e benefícios econômicos, os materiais poliméricos possuem limitações em algumas propriedades e por consequência em aplicabilidade (CIVIERO, E., 2006). Deste modo, pesquisadores vem desenvolvendo diversas técnicas que aumentam a aplicabilidade destes materiais, sendo que a formação de nanocompósitos poliméricos e blends ganham destaque (MIGNONI, 2008; SANTOS *et. al.*, 2015).

As blends poliméricas são obtidas através da mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros que não produzam elevado grau de reações químicas entre eles. Para ser considerada uma blend, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente (PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR, A., 2006).

As blendas poliméricas trazem diversos benefícios que justificam o interesse nas pesquisas e em seu desenvolvimento, entre elas Fernandes *et al.* (2012) destacam:

- a) Tecnológica: possuem a capacidade de combinar as propriedades de diferentes componentes, de modo a obter excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas.
- b) Financeira: o custo de desenvolvimento de uma blenda é menor que o custo da síntese de um novo polímero.
- c) Ambiental: possuem possibilidade de reciclagem industrial e maior reaproveitamento de descartes.
- d) Mercadológico: possuem possibilidade de ajuste da composição de acordo com as especificações do cliente

Apesar de possuírem como vantagem a união de propriedades características de cada fase separadamente, a manutenção das boas propriedades está relacionada a compatibilidade entre as diferentes fases. Assim, a miscibilidade entre as fases apresenta um papel importante para um bom desempenho do material. A interação entre as fases pode ser classificada como miscibilidade total ou parcial, sendo a mesma determinada por vários fatores, por exemplo, concentração das diferentes fases, método de obtenção, características químicas, entre outros (KONING *et al.*, 1998).

Segundo Olabis (1979), blendas miscíveis apresentam propriedades superiores em relação aos componentes individuais. Por outro lado, as blendas totalmente imiscíveis possuem problemas em relação ao ganho de propriedades. Esses problemas estão relacionados com a microestrutura do material que devido a baixa interação entre as fases a adesão entre elas se torna fraca. Conseqüentemente, a microestrutura final se apresenta frágil acarretando em propriedades inferiores, por exemplo, baixa resistência mecânica ao impacto (PAUL, 1980).

Entre as soluções utilizadas pelos pesquisadores está a utilização de compatibilizante de fases (JIANG *et al.*, 1991; XI *et al.*, 2014). Os compatibilizantes empregados normalmente são moléculas que possui regiões hidrofóbicas e hidrofílicas e atuam na redução da tensão interfacial, pois se alinham ao longo da interface e assim, causam o aumento da miscibilidade e melhora nas propriedades (BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L., 2009).

Entre os compatibilizantes que podem ser utilizados, pode-se citar a argila que possui alguns mecanismos de compatibilização: i) modificação da tensão interfacial, ii) inibição da coalescência devido a presença de argila localizada entre as fases agindo como uma barreira, iii) mudanças da viscosidade das fases devido a presença da argila, iv) imobilização das moléculas da fase dispersa, ou da matriz, pela criação de redes físicas quando a concentração de argila é superior ao limite de percolação, v) redução da mobilidade das moléculas da fase dispersa, ou da matriz, devido a fortes interações químicas com as nanopartículas e vi) miscibilidade do sal utilizado na modificação da argila com um dos dois componentes da blenda (FENOUILLOT, F.; CASSAGNAU, P.; MAJESTÉ, J. C, 2009).

2.1.1 Blendas poliméricas biodegradáveis

Por biodegradável compreende-se todos os materiais que em suas propriedades está a capacidade de decomposição da estrutura em dióxido de carbono, água, metano, compostos inorgânicos ou biomassa, sendo a ação enzimática de microrganismos o mecanismo predominante de decomposição (ASTM D5488-94, 1994).

Inicialmente o desenvolvimento desses materiais foi para utilização na área da saúde, especialmente no campo médico e em cirurgias. A aplicação desses polímeros no setor médico ocorreu devido a biocompatibilidade e as propriedades mecânicas que possibilitam o uso desses materiais como reforço ou complementação de estruturas orgânicas faltantes, fios de sutura ou acondicionamento de fármacos (DOMB; KUMAR, 2011).

A biodegradabilidade chamou atenção da ciência e da tecnologia que buscam ampliar a utilização desses materiais em outras áreas, promovendo assim a compatibilidade econômica com a minimização dos efeitos ambientais danosos. Dessa forma, a produção de embalagens e o setor agrícola são potenciais e importantes candidatos aos seus usos, já estando em desenvolvimento diversos produtos, por exemplo, sistemas de liberação controlada de fertilizantes utilizando poli(hidroxibutirato) (PHB) (DAITX, T. S.; CARLI, L. N.; MAULER, R. S, 2015).

Os polímeros biodegradáveis podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico ou

serem derivados de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas (MOHANTY, 2005).

Os principais polímeros biodegradáveis destacam-se os derivados do amido e dos poliésteres. Os produtos derivados de amido são atrativos devido ao baixo custo, enquanto os poliésteres são interessantes por serem produzidos por fermentação ou rotas sintéticas acessíveis (BEMILLER; WHISTLER, 2010). Entre os polímeros biodegradáveis derivados de poliéster estão o poli(ácido láctico) (PLA) e o poli(hidroxibutirato) (PHB), ambos interesse deste estudo.

A associação de polímeros biodegradáveis é mais uma possibilidade de desenvolvimento que alia a viabilidade técnica com a sustentabilidade, isto é, quando a atenção é voltada para questões econômicas, de usabilidade, mas também ambientais.

Uma mistura polimérica precisa ser eficaz e compatível. Assim, os polímeros escolhidos para formar uma blenda compatível precisam ser termodinamicamente miscíveis, ou seja, apresentarem apenas uma temperatura de transição vítrea ou mecanicamente compatíveis apresentando uma estrutura resistente. Polímeros termodinamicamente miscíveis são homogêneos em nível molecular, porém, poucas combinações de polímeros permitem a obtenção desse tipo de característica e, na sua grande maioria, os polímeros produzem misturas imiscíveis (SHANKS; YU; LI *et al.*, 2000).

Os polímeros PLA/PHB tem sido alvo de diversos estudos acerca de sua associação. Objetivando verificar as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas das blendas de PLA e PHB, Abdelwahab *et al.* (2012) realizaram a mistura de blendas de PLA/PHB nas proporções de 0/100, 75/25, 25/75 e 100/0, respectivamente. O resultando indicou a interação entre os polímeros pela ausência de separação de fases. A estabilidade térmica da mistura não foi afetada pela cristalinidade dos polímeros, monitorado por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Já na análise das propriedades mecânicas, observou-se baixos percentuais de deformação devido às características vítreas do PLA e à baixa viscosidade do PHB.

Em outro estudo foram analisadas diferentes composições de blendas nas proporções (m/m): 75% de PHB e 25% de PLA (75/25), 50% de PHB e 50% de PLA (50/50), e 25% de PHB e 75% de PLA (25/75). Assim, foram avaliadas as propriedades e características destes polímeros e suas misturas poliméricas, objetivando verificar a possibilidade do uso na preparação de filmes finos por extrusão

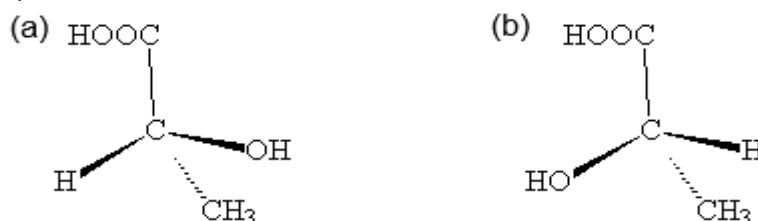
para embalagens, levantou-se que há viabilidade de produção de filmes finos de misturas PHB/PLA, através das técnicas de extrusão de filmes, planos e tubulares soprados. No entanto, é necessário modificações no processo de preparação ou mistura polimérica, realizando-se a aditivação, para que se reduza a adesividade durante o processamento (PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J.A.M., 2014).

2.2 POLI(ÁCIDO LÁTICO)

O PLA consiste-se em um biopoliéster linear com alto potencial renovável, biodegradabilidade e termoplaticidade. Ele é um polímero semicristalino e pode ser sintetizado a partir do ácido lático obtido da biomassa derivada de diversas fontes como o amido de milho, de trigo, de batata.

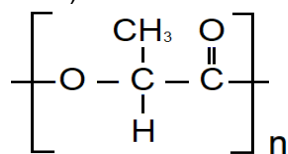
A natureza quiral do ácido lático resulta em formas distintas de PLA, o amorfo poli(D-ácido lático) (PDLA) e o polímero isotático semicristalino poli(L-ácido lático) (PLLA) que são sintetizados pelos D-, e L- ácido lático respectivamente (Figura 1) (REDDY et al., 2013).

Figura 1 –Estruturas químicas dos enantiômeros do ácido lático. (a) D-ácido lático (b) L-ácido lático. Fonte: Soq.com.br (2018).



O PLA (Figura 2) apresenta boas características de processamento com temperaturas características de transição vítrea (T_g), que varia de entre 50 a 80 °C, e temperatura de fusão cristalina (T_m), entre 130 a 180 °C (FORTUNATI *et al.*, 2010). O grau de cristalinidade do PLA pode variar de 0 a 40% o que influencia diretamente no tempo de degradação, quando exposto a diferentes meios (GARLOTTA, 2002).

Figura 2 – Estrutura química do poli(ácido láctico).



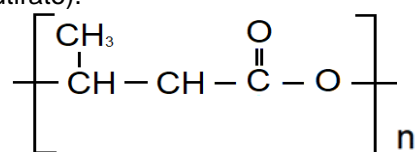
Uma das principais características do PLA é a sua atoxicidade, sendo muito utilizado na área biomédica com diversas aplicações como material para sutura, implantes, dispositivos de liberação controlada de fármacos, engenharia de tecidos, na ortopedia, entre outras. Atualmente tem sido ampliada sua gama de aplicação em função da sua capacidade de absorção e não toxicidade após sua degradação. Assim, a aplicação do PLA em indústrias tem se ampliado na fabricação de embalagens alimentícias, automotiva, química, cosmética, hospitalar e de utensílios domésticos, principalmente os descartáveis, no setor de fibras têxteis e filmes para agricultura (HUGHES *et al.*, 2012).

Para aumentar a aplicabilidade do PLA a mistura com outros polímeros é uma condição possível e viável para aperfeiçoar suas propriedades, sejam elétricas, mecânicas e térmicas. Essas misturas possibilitam o aumento na resistência à fratura e na tenacidade, assim como na estabilidade térmica e na processabilidade do polímero (LIU *et al.*, 2010). Com a finalidade aumentar a tenacidade do PLA, pesquisadores adicionaram o terpolímero (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila) -EMA-GMA ao PLA em diferentes concentrações. A adição do EMA-GMA tornou o PLA mais estável durante o processamento e também se observou uma resistência ao impacto três vezes superior à do PLA puro (BRITO *et al.*, 2012).

2.3 POLI(HIDROXIBUTIRATO)

O PHB (Figura 3) é um biopoliéster semicristalino de cadeia linear obtido a partir de síntese biótica de microrganismos. Uma das principais características do PHB é que além de sua termoplasticidade, sua estrutura é completamente biodegradável e biocompatível, porém por ser altamente duro e quebradiço, sua aplicação possui algumas limitações.

Figura 3 – Estrutura do poli(hidroxiobutirato).



O PHB apresenta temperatura de fusão (T_m) igual a 175 °C e temperatura de transição vítrea (T_g) aproximadamente 5 °C e apresenta boa resistência a solventes orgânicos. É pouco permeável a O_2 , H_2O e CO_2 , característica que o torna bastante promissor no setor de embalagens de alimentos. Entretanto, possui baixa estabilidade térmica e uma janela de processamento pequena, pois análises termogravimétricas mostraram degradação total em uma única etapa entre 225 e 300 °C. Sua estrutura é totalmente isotática, uma vez que possui distribuição organizada dos grupos laterais, por isso é capaz de cristalizar com cristalinidade na faixa de 55-80%, sendo o polímero mais estudado na classe dos poli(hidroxiálcanoatos) (PHAs) (MACHADO *et al.*, 2010).

É reconhecida a ampla gama de possibilidades de utilização do PHB (ambientes marítimos, agricultura, área médica e farmacêutica), pois é significativamente biocompatível e biodegradável, entretanto, uma de suas limitações é o custo, quando comparado ao custo dos polímeros petroquímicos (PENLOGLOU *et al.*, 2010, POLEY *et al.* 2005). Outra limitação é sua fragilidade mecânica e alta cristalinidade (MACHADO *et al.* 2010), por isso a mistura com outros polímeros formando blendas tem sido viabilizada e vem trazendo resultados promissores nos últimos anos (ROA *et al.* 2010).

2.4 ARGILA ORGANOFÍLICA

As argilas organofílicas são argilas nanoestruturadas que possuem em sua estrutura grupamentos orgânicos que tem a função de aumentar a compatibilidade com algum sistema e/ou agregar alguma característica ao sistema em que ela está presente.

Entre as argilas mais utilizadas em sistemas poliméricos, as argilas do tipo lamelar são uma das espécies mais empregadas. A intercalação de espécies orgânicas nessas argilas ocorre entre as camadas estruturais e gera conjuntos inorgânico-orgânicos, mudando a natureza da argila para organofílica e assim proporcionando várias possibilidades de aplicações (PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V., 2008). Entre as argilas mais utilizadas para preparação de argilas

organofílicas pode-se citar as bentonitas, que são argilas com granulação muito fina e compostas majoritariamente por minerais pertencentes à família das esmectita.

O mercado de bentonita está muito concentrado nos Estados Unidos, maior produtor mundial e que conta com elevados investimentos aplicados nessa indústria, os quais vêm proporcionando diversificação no seu uso e aplicação (SILVA, A.R.V.; FERREIRA, H.C., 2008). Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, no Brasil, as reservas de bentonita nacionais em 2014 totalizaram 34,9 Mt, com as seguintes participações estaduais: Paraná com 45,6% do total, São Paulo 24,5%, Paraíba 21,8% e Bahia 8,1%.

Dentre as bentonitas, a montmorilonita (Mont) é a classe mais utilizada em sistemas poliméricos, podendo ser encontrada com grande facilidade e possuindo um importante destaque no desenvolvimento de materiais (PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V., 2008).

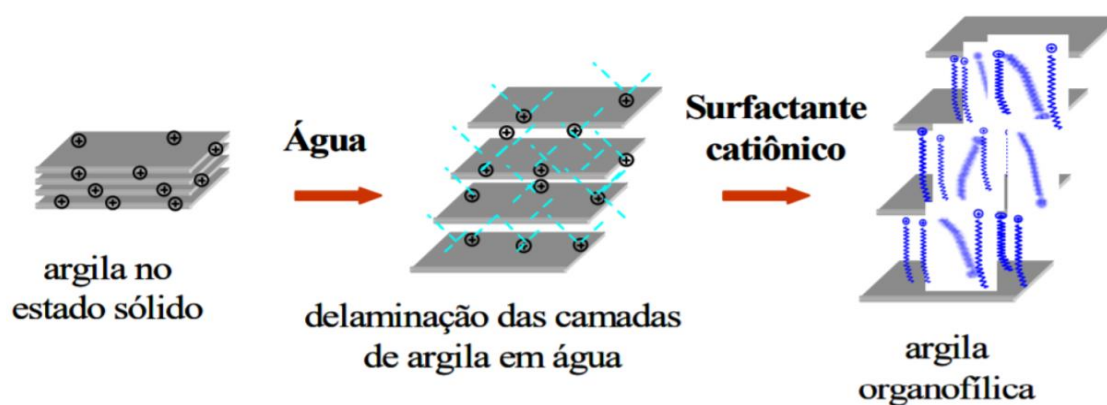
A Mont, cuja fórmula química geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, é um argilomineral que apresenta partículas de tamanhos que podem variar de 0,1 μm até 2 μm e formato de placas ou lâminas. As lamelas das Mont, são muito finas, possuem perfil irregular e tem tendência de se agregarem no processo de secagem. O diâmetro é de aproximadamente 100nm e a espessura pode chegar até 1 nm, as dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários micrometros. Essas argilas apresentam variadas aplicações sendo empregadas em fertilizantes, clarificantes de óleos e gorduras e tintas. Atualmente argilas do tipo Mont tem se destacado na área de matérias poliméricos como, por exemplo, a argila Cloisite 30B (SILVA; FERREIRA, 2008).

A popularização da utilização de bentonitas organofílicas na área dos polímeros se deve ao fato de serem de origem natural, possuírem baixo custo, a elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura), boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila na matriz polimérica), elevada resistência das partículas a solventes, às temperaturas empregadas em polimerização e às temperaturas e atrito do processo de extrusão (PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V., 2008).

Nesse trabalho a nanoargila foi utilizada como carga e para essa aplicação é necessária a modificação orgânica da mesma. Este processo, esquematizado na Figura 4, é geralmente realizado pela troca de íons, onde ocorre a substituição de cátions presentes na distância interlamelar da argila como o Na^+ , por cátions

orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) (SILVA; FERREIRA, 2008).

Figura 4 – Esquema da organofilização por troca iônica da argila.
Fonte: A. R. V. Silva e H. C. Ferreira (2008)



Deste modo segue o estudo com a apresentação do método de pesquisa e dos resultados do uso de argila como componente para melhorar a compatibilidade dos polímeros PLA e PHB em formação de blendas poliméricas biodegradáveis.

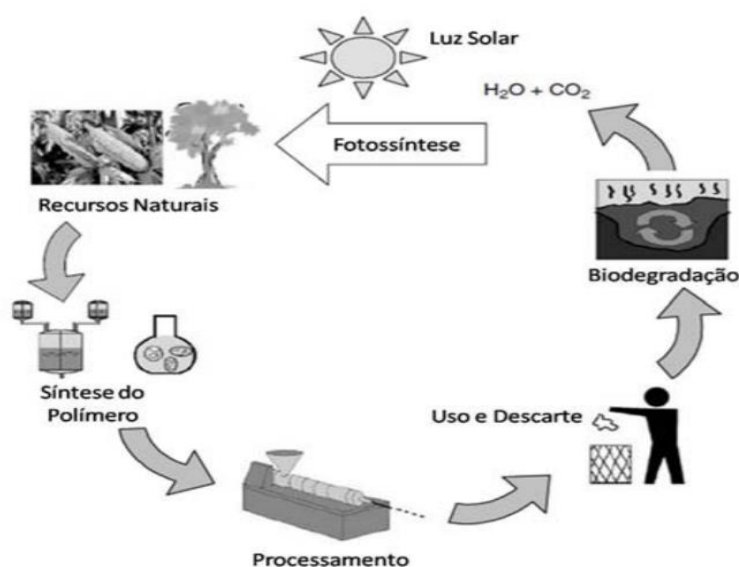
3 SITUAÇÃO ATUAL

A utilização de produtos plásticos tem produzido alta quantidade de resíduos, os quais se acumulam nos aterros e geram problemas ambientais. Os plásticos ou polímeros não biodegradáveis apresentam baixo custo, facilidade de moldagem e versatilidade de aplicação. Desde 1940, os polímeros mais utilizados na vida diária, tem sido o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno) (PET) e poli(cloreto de vinila) (PVC) provenientes de fontes não renováveis. Entretanto, possuem elevada resistência à degradação, alguns levam mais de 100 anos para serem totalmente degradados por serem inertes ao ataque imediato de microrganismos (FRANCHETTI S. M. M.; MARCONATO J. C., 2006).

O crescente aumento da preocupação com o meio ambiente também aumentou a busca por alternativas que possam minimizar os impactos causados pelo descarte de produtos plásticos não biodegradáveis. Entre essas alternativas, além de reciclagem e aproveitamento dos materiais não biodegradáveis, os polímeros biodegradáveis apresentam grande potencial de expansão (BRITO et. al.,2011).

Dentre os polímeros biodegradáveis, aqueles que tem atraído maior interesse são os obtidos a partir de fontes renováveis, como PLA e PHB. Isto é devido a origem renovável e são ainda menos prejudiciais ao ambiente visto que possuem um ciclo de vida fechado como pode ser visualizado na Figura 5 (BRITO et. al.,2011). Algumas empresas comercializam os polímeros puros individualmente.

Figura 5 - Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis. Fonte: Adaptado de MOHANTY et. Al, 2005.

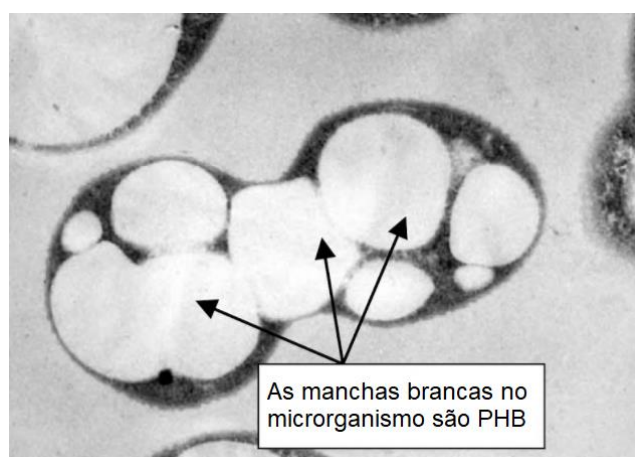


O PLA não é um polímero novo, foi produzido em 1932 por Carothers e posteriormente desenvolvido pela Dupont e Ethicon. Entretanto, o alto custo de produção restringiu a aplicação desse material à área médica até o final da década de 1980. Posteriormente, com a obtenção do PLA a partir de produtos agrícolas, o interesse por este material ascendeu (MOHANTY et. Al, 2005).

A NatureWorks® LLC, líder atual da tecnologia PLA, possui uma *joint venture* de 50 a 50 entre a Cargill e a Dow Chemical Co. e foi formada em novembro de 1997. Em 2002, eles iniciaram a primeira planta PLA em escala completa em Blair, Nebraska, EUA, capaz de produzir 140 mil toneladas métricas por ano. Essa empresa produz ácido láctico exclusivamente a partir do amido de milho via fermentação láctica (JAMSHIDIAN et. Al., 2010).

O PHB é um polímero que possui potencial para substituição do polipropileno (PP) pois possuem propriedades físicas semelhantes (CARLI, L., 2012). Ele foi o primeiro poli(hidroxicanoato) descoberto e sua comercialização iniciou ao fim da década de 1980, produzido pela ICI Zeneca por fermentação microbiana. A Figura 6 mostra uma foto da formação do poliéster durante a fermentação. No Brasil, PHB Industrial S/A é uma das empresas fornecedoras de PHB com o nome comercial de Biocycle®, sendo que a fonte para produção desse material é a cana de açúcar.

Figura 6 - Fermentação microbiótica do PHB.
Fonte: Adaptado de MOHANTY et. Al, 2005.



Blendas de PLA com PHB, assim como sua associação com a nanotecnologia pela adição de cargas inorgânicas visa a melhoria das propriedades intrínsecas dos polímeros individuais, para uma aplicação mais eficiente em diferentes áreas tecnológicas. A argila Cloisite 30B é uma carga que pode ser utilizada para reforço de polímeros e blendas poliméricas.

Jandas, Mohanty, Nayak (2014) estudaram a utilização de anidrido maleico (MA) como compatibilizante para blendas de PLA/PHB e ainda, analisaram a adição de argila C30B nas blendas de PLA/PHB/MA. A adição de C30B apresentou um aumento na resistência à tração e no módulo de tração, valores 49% e 5% melhor que os valores correspondentes a mistura PLA/PHB/MA. Eles concluíram que o incremento no módulo de tração e resistência à tração pode ser atribuído principalmente às características de nucleação de camadas de nanoargila bem dispersas que aumentam a cristalinidade da mistura.

A partir de uma análise dos artigos publicados através do Web Of Science, utilizando como base de dados a principal coleção do Web of Science e refinando a busca por artigos, utilizando “PLA PHB BLEND*”, para as áreas de ciência de polímeros, química e ciência dos materiais, foram encontrados 72 artigos publicados desde 2008.

O número de patentes, a partir da mesma ferramenta de pesquisa (Web of Science), a base de dados Derwent Innovations Index, realizando a pesquisa por tópicos utilizando “PLA and PHB and Blend*” e refinando a busca para as áreas de conhecimento ciência de polímeros, química e ciência dos materiais em um período de 10 anos foi igual a 23. Já a busca por patentes que tivessem apenas o tópico “PLA”, apresentou um total de 594 resultados e aquelas com apenas “PHB” apresentou 507.

4 OBJETIVOS

Este projeto tem como objetivo geral obtenção de blendas poliméricas biodegradáveis de PLA/PHB compatibilizadas com argila organofílica Cloisite 30B, com propriedades mecânicas e térmicas otimizadas e que possuíssem permeação adequada para aplicação em embalagens descartáveis e biodegradabilidade.

São objetivos específicos deste projeto:

- 1) Obter blendas poliméricas utilizando argila como agente compatibilizante;
- 2) Analisar o efeito da variação na rota de mistura na morfologia e nas propriedades das blendas;
- 3) Estudar o efeito do teor da carga nas propriedades das blendas com estes polímeros biodegradáveis, assim como a sua compatibilização;

5 PROPOSTA TECNOLÓGICA

A proposta deste projeto é a utilização de argila Cloisite 30B como agente compatibilizante de blendas poliméricas biodegradáveis de PLA/PHB, com finalidade de aplicação na indústria de embalagens. Este setor é de grande interesse visto que é responsável por mais de um terço do total de resinas transformadas no Brasil (CARLI L. N., 2012).

Para a indústria de embalagens, a principal desvantagem do PHB é a sua baixa resistência à degradação térmica, pois apresenta uma pequena janela de processamento visto que a sua temperatura de fusão (170-180°C) é próxima da temperatura de degradação (270 °C). Além disso, seu uso se torna limitado devido ao seu alto custo, alta fragilidade e baixa tensão de ruptura. Entretanto, espera-se que o custo deste polímero diminua nos próximos anos devido a uma aceleração nas capacidades de produção na Ásia e nos EUA. Uma maneira de reduzir a alta cristalinidade do PHB e melhorar seu desempenho mecânico é mistura-lo com outros polímeros, sendo uma maneira fácil e econômica (ARRIETA et. al., 2017).

O PLA é, atualmente, processado a nível industrial com tecnologia de processamento similar aos polímeros tradicionais de fontes fósseis. Porém, este polímero possui baixa cristalinidade e o aumento da mesma pode melhorar o seu desempenho para aplicações de embalagens pois impactaria positivamente na sua propriedade relacionada à permeação de gases (ARRIETA et. al., 2017).

Portanto, a combinação dos dois polímeros representa uma alternativa para aumentar a competitividade dos materiais biodegradáveis no mercado. As propriedades das blendas dependem da miscibilidade entre os polímeros utilizados. Estudos sugerem que há uma miscibilidade parcial entre o PLA e o PHB quando a blenda é realizada através da mistura em estado fundido e para que as propriedades sejam ainda melhores é necessária uma maior compatibilização interfacial (JANDAS, P. J.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K, 2014).

Assim, a argila Cloisite 30B foi escolhida como um possível agente compatibilizante para a mistura visando melhores interações entre os polímeros e consequentemente aumento no desempenho da blenda. Dessa maneira, o material poderá se tornar competitivo no mercado de embalagens.

6 METODOLOGIA

6.1 MATERIAIS

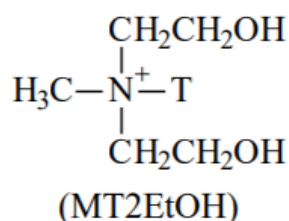
Para o desenvolvimento desse trabalho foram utilizados os seguintes materiais.

- Poli(L-ácido láctico): polímero isotático semicristalino da PURAC, na forma de pellets com massa molar de 140-200 kg/mol .

- Poli(hidroxi-butirato) fornecido por Biomer Biopolyesters, na forma de pellets com densidade de 1,25 g cm⁻³ sob nome comercial Biomer® P226.

- Argila montmorolinita organomodificada com sal de amônio quaternário (30% em peso) e densidade de 1,98 g/cm³, fornecida pela Southern Clay Products, comercializada com o nome Cloisite 30B (Figura 7). Esta argila possui um surfactante polar bis-2-hidroxietil metil estearina (MT2EtOH) onde T representa um grupo alquila com aproximadamente 65% de C₁₈H₃₆, 30% de C₁₆H₃₃ e 5% de C₁₄H₂₉ (LEITE, I.F.; RAPOSO, C.M.O; SILVA, S.M.L., 2008).

Figura 7 – Estrutura da argila montmorolinita organomodificada. Fonte: SCHULZ et al. (2006)



6.2 OBTENÇÃO DAS BLENDA

Todos os materiais utilizados foram previamente secos em estufa a vácuo a 80°C por 24h a fim de evitar a degradação hidrolítica destes materiais durante o processamento. As diferentes formulações foram preparadas por processamento no estado fundido em um misturador interno do tipo Haake a 50 rpm e 180°C, durante 7 minutos. O PLA constituiu a fase majoritária, sendo a razão entre as fases 70:30 (m/m) (PLA/PHB). A razão entre as fases é 70:30 e utilizou-se 50g de material em todos os processamentos, que correspondem a 100%. Da porcentagem total, subtraiu-se os valores de 1%, 3% e 5% referentes ao teor de argila e calculou-se a quantidade de massa necessária para obter uma razão 70:30 entre os polímeros.

Primeiramente foram realizados testes para avaliar a melhor rota de mistura e estudar a migração da argila entre as fases utilizando a blenda com 5% de C30B. Para esta etapa do projeto o processamento aconteceu da seguinte maneira: uma amostra foi processada com todos os componentes e em duas amostras a argila foi misturada com uma das fases e, em seguida, essa mistura foi diluída na outra fase obtendo as seguintes amostras:

1. PLA + PHB + C30B
2. (PLA+C30B) + PHB
3. (PHB+C30B) + PLA

Após a definição da melhor rota de mistura, foram obtidas blendas com diferentes teores de argila utilizada com as proporções de 1%, 3% e 5%, nas mesmas condições que a primeira fase do projeto. Neste momento as seguintes amostras foram obtidas:

4. PLAPHB
5. PLAPHB+1%C30B
6. PLAPHB+3%C30B
7. PLAPHB+5%C30B

Além disso, foram obtidas amostras dos polímeros puros (PLA e PHB) também preparadas por processamento, nas mesmas condições das outras amostras para termos de comparação.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

6.3.1 Preparação das amostras

Para a microscopia eletrônica de transmissão (MET) cortes com espessura de aproximadamente 70 nm foram obtidos utilizando-se um ultramicrotomo (RMC CXL) com câmara criogênica acoplada. Primeiramente, as amostras foram polidas com navalha de vidro e então cortadas com uma lâmina de diamante.

Para microscopia eletrônica de varredura (MEV) as amostras foram fraturadas criogenicamente e polidas em um ultramicrotomo (RMC CXL) para garantir uma superfície plana e com baixíssima rugosidade. Posteriormente, foram recobertas com

ouro de modo a aumentar a condutividade elétrica (DEDAVID B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G, 2007)

Para as análises térmicas as amostras foram anteriormente prensadas em uma prensa hidráulica (Caver, série Monarch, modelo 3710) a 190 °C durante 3 minutos utilizando uma pressão de 5 lbf/pol².

6.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Neste tipo de microscopia, um feixe de elétrons é acelerado em uma coluna sob alto vácuo em direção à amostra, através de um potencial elétrico positivo. A partir do momento que esses elétrons chegam a amostra, diferentes interações são produzidas, onde algumas acontecem acima da amostra enquanto outras são transmitidas e ocorrem abaixo da amostra. As interações transmitidas (feixe transmitido e elétrons elasticamente espalhados) são analisadas na microscopia eletrônica de transmissão. Os elétrons transmitidos são projetados em uma tela fosforescente, onde as partes escuras da imagem correspondem a regiões em que poucos elétrons foram transmitidos, ou seja, regiões mais densas ou espessas (CORREA, 2007).

A partir desta análise é possível observar a dispersão de cargas e aditivos em compostos poliméricos, bem como a separação de fases em sistemas poliméricos multifásicos (CORREA, 2007). O MET possui um alto poder de resolução e permite a observação de detalhes microestruturais em nível atômico (0,1 nm - 0,3 nm) com uma capacidade de aumento de 100 a 500 000 vezes.

As imagens das blendas foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200 ExII, do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

6.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em empregar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está sincronizada com aquela do feixe incidente. O sinal de imagem resulta

da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (DEDAVID B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G, 2007).

A imagem obtida a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados (DEDAVID B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G, 2007).

As imagens das blendas foram realizadas utilizando uma aceleração de 5 kV no Microscópio Eletrônico de Varredura JSM 6060, do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

6.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica onde a variação de massa da amostra é determinada em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada e linear de temperatura. A instrumentação consiste em uma termobalança acoplada a um forno com temperatura programável e controle de atmosfera (O_2 ou N_2) (MATOS; MACHADO, 2007).

As informações que podem ser obtidas pelas curvas do TGA, em se tratando de polímeros, incluem a estabilidade térmica, o efeito de aditivos sobre a cinética de degradação e a determinação dos conteúdos de umidade.

Essa técnica foi realizada em um aparelho TA modelo Q50, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando em torno de $10,0 \pm 3,0$ mg de amostra, as quais foram submetidas a uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 800°C . A partir das curvas, obteve-se as temperaturas de degradação a 10% ($T_{10\%}$) e a 50% ($T_{50\%}$) de perda de massa.

6.3.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica baseada na variação de entalpia de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. Ela permite a obtenção das características do material como a temperatura de

transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e a variação da entalpia de fusão (ΔH_m).

As análises térmicas por DSC foram realizadas em aparelho TA modelo Q20. Para a realização das análises foram utilizadas entre $8,0 \pm 3,0$ mg de amostra. As amostras foram submetidas a uma faixa de temperatura de -20°C a 200°C sob taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. A T_c foi obtida no primeiro resfriamento (ciclo 2) e a T_m e a ΔH_m foram obtidas no segundo aquecimento (ciclo 3).

6.3.6 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As propriedades dinâmico-mecânicas foram determinadas por DMA, em um equipamento TA Instrument QA800 operando no modo “*tension film*”, utilizando uma amplitude de 0,1% e uma frequência de 1 Hz. As amostras foram analisadas em um intervalo de temperatura de -30°C até 120°C , com uma taxa de aquecimento de 3°C min^{-1} .

6.3.7 Ensaio de tração

O ensaio de tração é utilizado para determinar o comportamento do material quando submetido a diferentes tensões e deformações, permitindo a levantamento de informações referentes a resistência dos mesmos.

Esta análise consiste na aplicação de uma força longitudinal crescente a um corpo de prova até o seu rompimento, ao mesmo tempo em que são medidas as variações no comprimento.

Para os ensaios de tração utilizou-se uma Máquina de Ensaio modelo Q800 da TA Instruments, método Stress/Strain, de 1.0000 N/min até 18.0000 N.

6.3.8 Torque

O ensaio de reometria de torque foi realizado em um misturador interno Rheomix 600, acoplado a um reômetro de torque HAAKE PolyLab OS System, operando com rotores do tipo *roller*, velocidade de rotação de 50 rpm sob temperatura de 189°C , durante 7 minutos. A resposta do material ao cisalhamento foi registrada pelo equipamento como torque e exibida em função do tempo, sendo que a massa

total dentro da câmara de mistura foi mantida constante em 50 g para todas as composições.

As curvas de torque fornecem informações sobre a condição do polímero ou da blenda durante o processamento. Assim, é possível verificar se houve ou não a degradação do material.

6.3.9 Biodegradação em solo real

O estudo da biodegradação foi realizado em solo real (natural), fértil de área florestal e não cultivado, representativo da área de Porto Alegre, região sul do Brasil, e caracteriza-se por um clima subtropical úmido, com uma precipitação média anual de 1400 mm e temperatura média anual de 19,5 °C. Este solo apresentou um pH de 5,6 e 7,6% de umidade.

Os testes foram realizados com as amostras com 0%, 3% e 5% de argila em triplicata. Os filmes foram cortados com dimensões de 2 x 2 cm e enterrados em recipientes contendo o solo. Após intervalos de 15, 30, 45 e 60 dias as amostras foram lavadas, secas e pesadas para analisar a influência do sistema na degradação do material.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões serão abordados em duas partes conforme apresentado no item 6.2. Em um primeiro momento serão discutidos os resultados de migração da argila referentes à avaliação das rotas de mistura. Posteriormente, serão discutidos os resultados de variação da quantidade de argila incorporada nas blendas biodegradáveis.

7.1 ESTUDO DE MIGRAÇÃO DA ARGILA

7.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

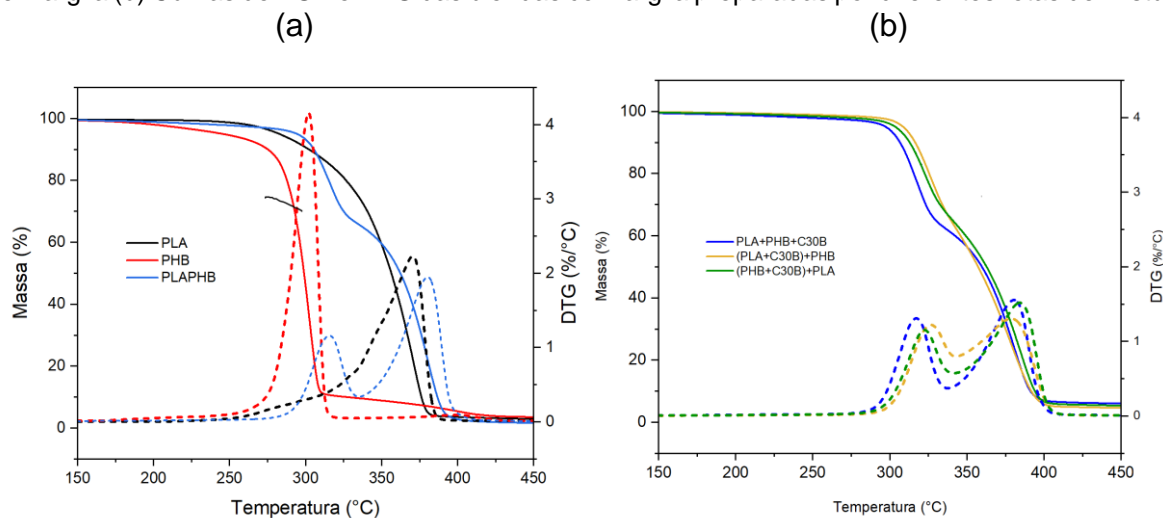
A análise de TGA foi utilizada para verificar o comportamento térmico dos sistemas obtidos por diferentes rotas de mistura. As curvas de perda de massa e DTG vs. temperatura são apresentadas na Figura 8 e os valores obtidos estão contidos na Tabela 1. Na Figura 8 (a), pode-se observar as curvas referentes aos polímeros puros e a blenda sem argila, enquanto na Figura 8 (b) as curvas referentes às blendas com argila preparadas por diferentes rotas de mistura.

Ao analisar curvas da Figura 8 (a), percebe-se que adição de PHB ao PLA desloca a temperatura inicial de degradação para temperaturas superiores, assim como a temperatura de degradação de 50% do material.

A partir dos resultados na Figura 8 (b), é possível verificar que a adição de argila na blenda aumentou a temperatura inicial de degradação ($T_{10\%}$) quando comparada com a blenda pura (Figura 8a), proporcionando maior estabilidade térmica, mais notável nas amostras (PLA+C30B)+PHB e (PHB+C30B)+PLA.

Na Figura 8 (b), verifica-se que as curvas de degradação não são significativamente influenciadas pela ordem de adição dos componentes na mistura. O perfil de perda de massa é semelhante para todas as amostras, sendo possível observar duas perdas de massa bem características e separadas, ou seja, um processo de degradação térmica em duas etapas: a primeira em temperaturas mais baixas relacionada à decomposição do PHB e a segunda em temperaturas mais altas à degradação do PLA.

Figura 8 – Resultados da análise termogravimétrica sendo (a) Curvas de TGA e DTG das amostras sem argila (b) Curvas de TGA e DTG das blends com argila preparadas por diferentes rotas de mistura.



Na Tabela 1, observa-se que embora o perfil das curvas seja semelhante, a blenda preparada através da mistura direta de todos os componentes apresenta uma temperatura inicial de degradação ($T_{10\%}$), aproximadamente 10°C inferior às amostras onde a argila foi misturada primeiramente com um dos polímeros. Porém, a temperatura de perda de 50% apresentou comportamento similar em todas as rotas. Deste modo, pode-se concluir que independentemente da rota de mistura, os sistemas possuem bom comportamento térmico.

Tabela 1 - Resultados de TGA dos sistemas obtidos a partir de diferentes rotas de mistura.

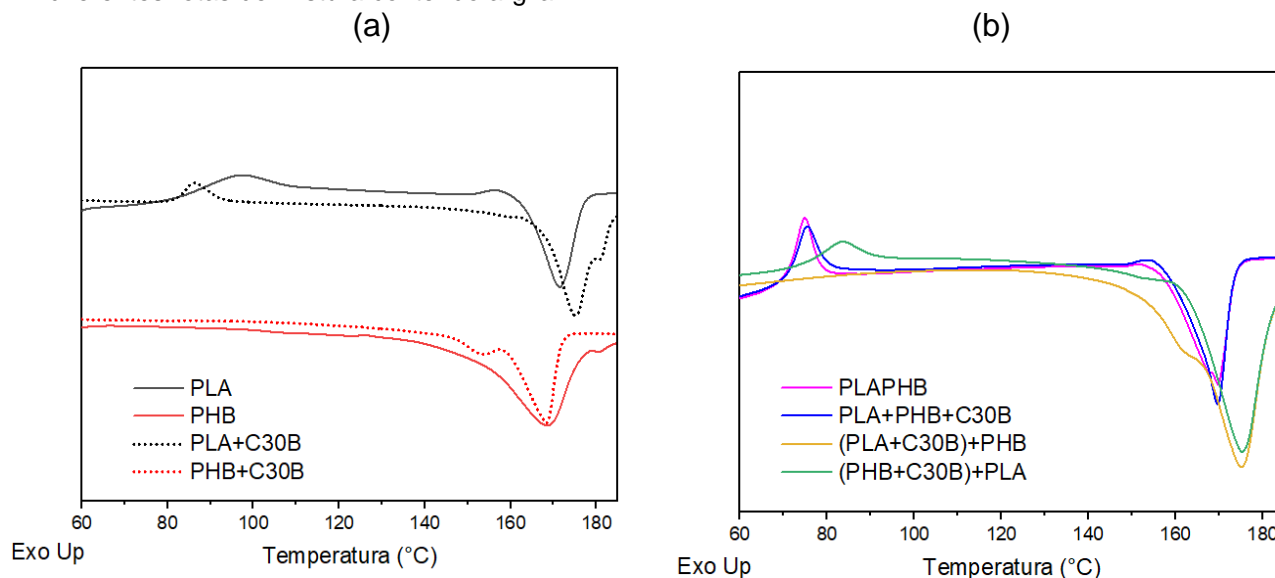
Amostra	$T_{10\%} (^{\circ}\text{C})$	$T_{50\%} (^{\circ}\text{C})$	Pico máximo (T_p) PHB/PLA	Resíduo (%)
PLA	302	356	370	0,9
PHB	275	299	302	2,5
PLAPHB	305	362	315/380	0,9
PLA+PHB+C30B	307	360	317/381	5
(PLA+C30B)+PHB	316	357	327/378	4,1
(PHB+C30B)+PLA	312	362	322/384	4,8

7.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de DSC foi utilizada para investigar a influência dos componentes da mistura nas características de cristalização e fusão das diferentes rotas de mistura da blenda e C30B. Na Figura 9 encontram-se os termogramas referentes ao primeiro ciclo de aquecimento onde é possível observar a cristalização a frio do PLA. Já os termogramas representados nas Figuras 10 e 11 mostram as regiões de cristalização

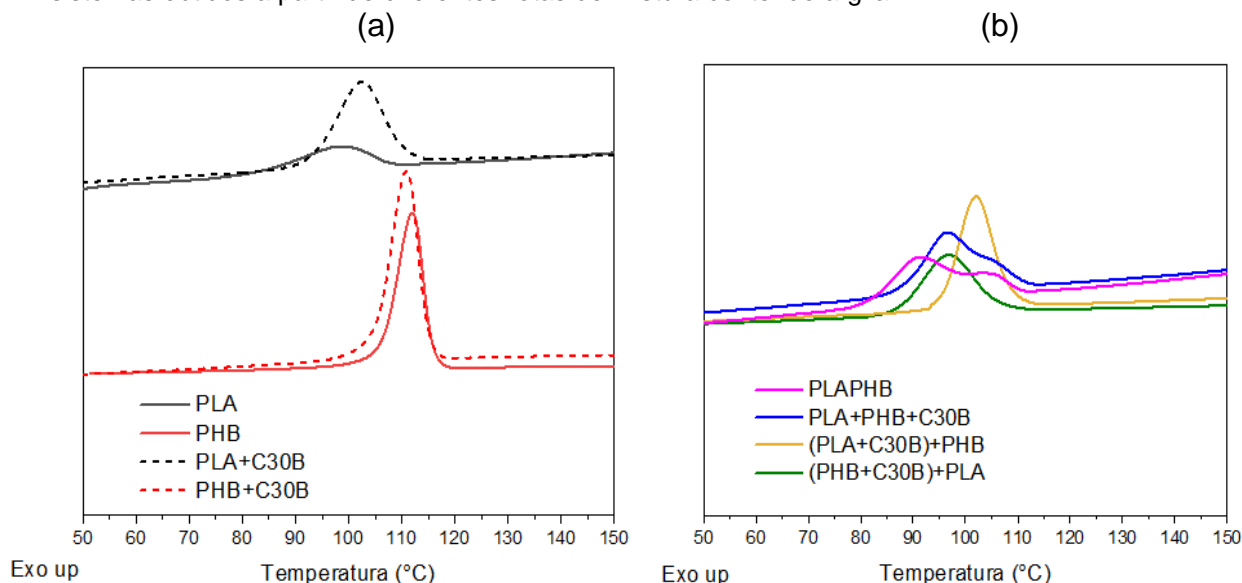
e fusão das amostras, respectivamente relacionadas ao primeiro resfriamento e segundo aquecimento das amostras. Os resultados para os sistemas obtidos são apresentados na Tabela 2.

Figura 9 – Curvas do primeiro ciclo de aquecimento sendo (a) As curvas referentes aos polímeros puros e com argila e (b) As curvas referentes a blenda pura e as blends dos sistemas obtidos a partir de diferentes rotas de mistura contendo argila.



É possível observar através da Figura 9 (b) que praticamente todos os sistemas contendo PLA apresentam um pico referente à cristalização a frio seguido de um evento endotérmico referente a fusão. Este comportamento é característico da matriz de PLA, uma vez que devido ao rápido resfriamento da mesma após o processamento, todas as cadeias não passaram pelo processo de cristalização. Entretanto, quando a argila é misturada previamente na matriz de PLA, e após este processo é feita a adição da fase de PHB, este comportamento não é observado embora seja visto para as outras misturas contendo PLA. Tal característica pode estar relacionada com o processo de migração da argila para a fase de PHB, que possui menor viscosidade no fundido do que a fase de PLA.

Figura 10 – Curvas dos sistemas obtidos a partir de diferentes rotas de mistura sendo (a) As curvas referentes aos polímeros puros e com argila e (b) As curvas referentes a blendas puras e as blendas dos sistemas obtidos a partir de diferentes rotas de mistura contendo argila.



Como pode ser visualizada na Figura 10 (a), a adição da argila ao PLA resulta em um leve deslocamento do pico de cristalização para temperaturas mais altas, indicando que a argila pode atuar como nucleante. Já, quando se adiciona argila ao PHB o pico não é substancialmente influenciado.

Comparando as curvas de cristalização da Figura 10 (a) e da Figura 10 (b), pode ser observado que a curva PLA+C30B e a curva (PLA+C30B)+PHB possuem um comportamento similar, indicando que apesar da possível tendência de migração para a fase de PHB a argila ainda se encontra em maior quantidade no PLA, uma vez que os picos de T_c estão em temperaturas muito próximas.

Já, ao comparar as curvas (PHB+C30B)+PLA e PLA+PHB+C30B, pode ser visto que elas possuem perfil semelhante e com valores de T_c próximos. Isso mostra que a argila, tanto no processo de mistura inicial no PHB, quanto no processo de mistura simultânea, possui maior afinidade com a fase de PHB, possivelmente devido à menor viscosidade no estado fundido. Além disso, na Figura 10 (b) é possível verificar uma maior compatibilização das blendas quando ao adicionar a argila primeiramente em uma das fases.

Quanto à fusão observada no segundo ciclo de aquecimento, pode-se verificar na Figura 11 (a) que adição da argila aos polímeros puros resulta em um aumento da temperatura de fusão. Além disso, na Figura 11 (b) observa-se de um modo geral que a presença da argila não afeta significativamente os valores de T_m para as blendas, predominando uma tendência de manutenção da propriedade.

Figura 11 – Curvas do segundo ciclo de aquecimento sendo (a) As curvas referentes aos polímeros puros e com argila e (b) As curvas referentes a blenda pura e as blends dos sistemas obtidos a partir de diferentes rotas de mistura contendo argila.

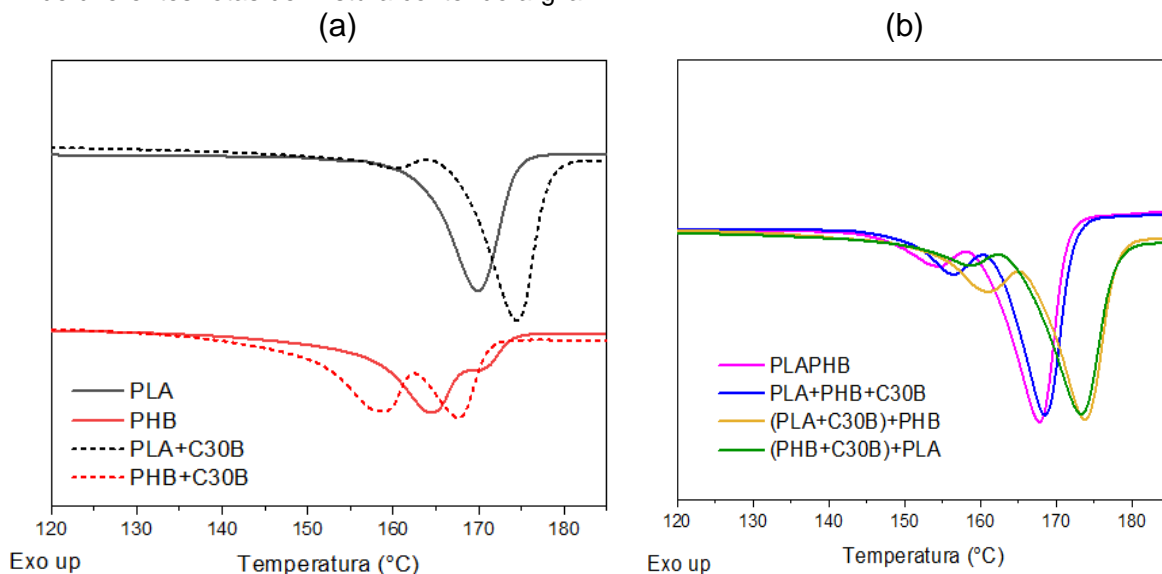


Tabela 2 - Temperatura de cristalização a frio (T_{cc}), temperatura de cristalização (T_c) e fusão (T_m) e variação da entalpia de fusão (ΔH_m) das blends preparadas a partir de diferentes rotas de mistura.

Amostra	T_{cc} (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
PLA	98	98	170	60,03
PHB	-	112	164/170*	55,69
PLA+C30B	86	102	174	65,25
PHB+C30B	-	111	158/167	77,75
PLAPHB	74	91/104	154/169	59,54
PLA+PHB+C30B	75	156*/168	96/105*	58,68
(PLA+C30B)+PHB	-	160*/174	102	62,51
(PHB+C30B)+PLA	83	159*/173	97	50,08

*menor intensidade

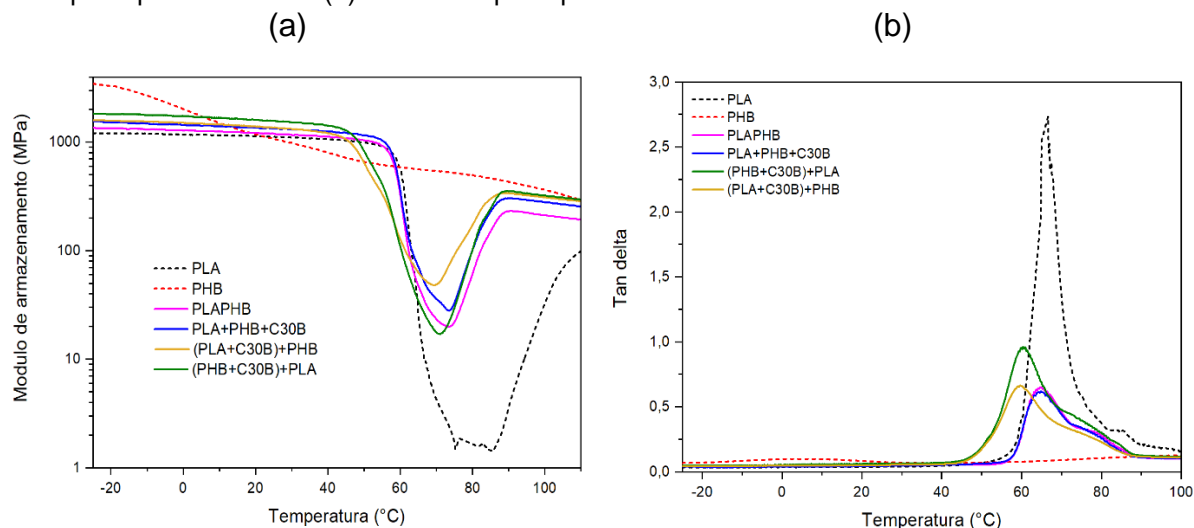
A partir dos resultados, é possível verificar que as temperaturas características analisadas se diferenciam com as diferentes rotas de preparo usadas. Assim, indicando que a argila pode atuar como agente compatibilizante e, neste caso, é possível encontrá-la em diferentes fases dependendo do processo como foi realizada a mistura.

7.1.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As características dinâmico-mecânicas das blends feitas por diferentes rotas de mistura foram avaliadas por DMA e são apresentadas na Figura 12.

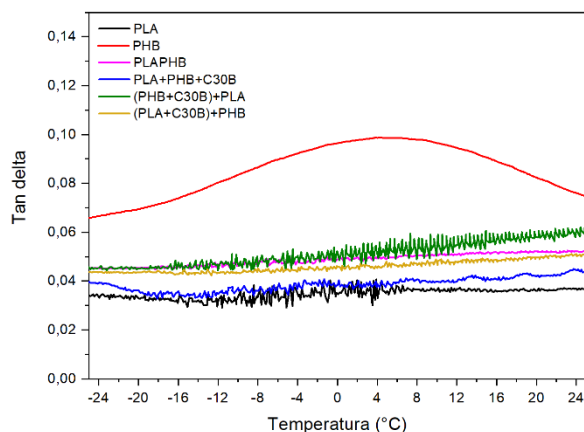
As amostras com argila apresentaram módulo de armazenamento (E') superior a blenda pura, sendo que a amostra onde a argila foi previamente misturada em PHB apresentou uma maior resistência mecânica (Figura 12a).

Figura 12 – Curvas do PHB e PLA com argila e suas misturas obtidas através de DMA, sendo (a) a curva que representa o E' e (b) as curvas que representam a Tan delta.



Como o pico que representa a temperatura de transição vítrea do PHB é bem menos intenso que as outras amostras, como pode ser visualizado na Figura 12 (b), e é em temperatura muito inferior, fazendo uma ampliação é possível verificar uma T_g igual a 4°C (Figura 13).

Figura 13 – Curvas de Tan delta do PHB e PLA com argila e suas misturas obtidas através de DMA.



Todas as blendas apresentam um grande decréscimo de E' na região de transição vítrea (T_g), característica comum aos termoplásticos. Porém, quando se analisa a blenda obtida através de mistura simultânea, é possível observar que este decréscimo ocorre cerca de 10°C acima das misturas onde a argila é previamente misturada em uma fase. Tal característica pode estar relacionada com a maior

miscibilidade das diferentes fases nesta mistura, e possui grande importância, pois possibilita o aumento da janela de trabalho e aplicação deste material, podendo ser mais resistente a uma maior temperatura.

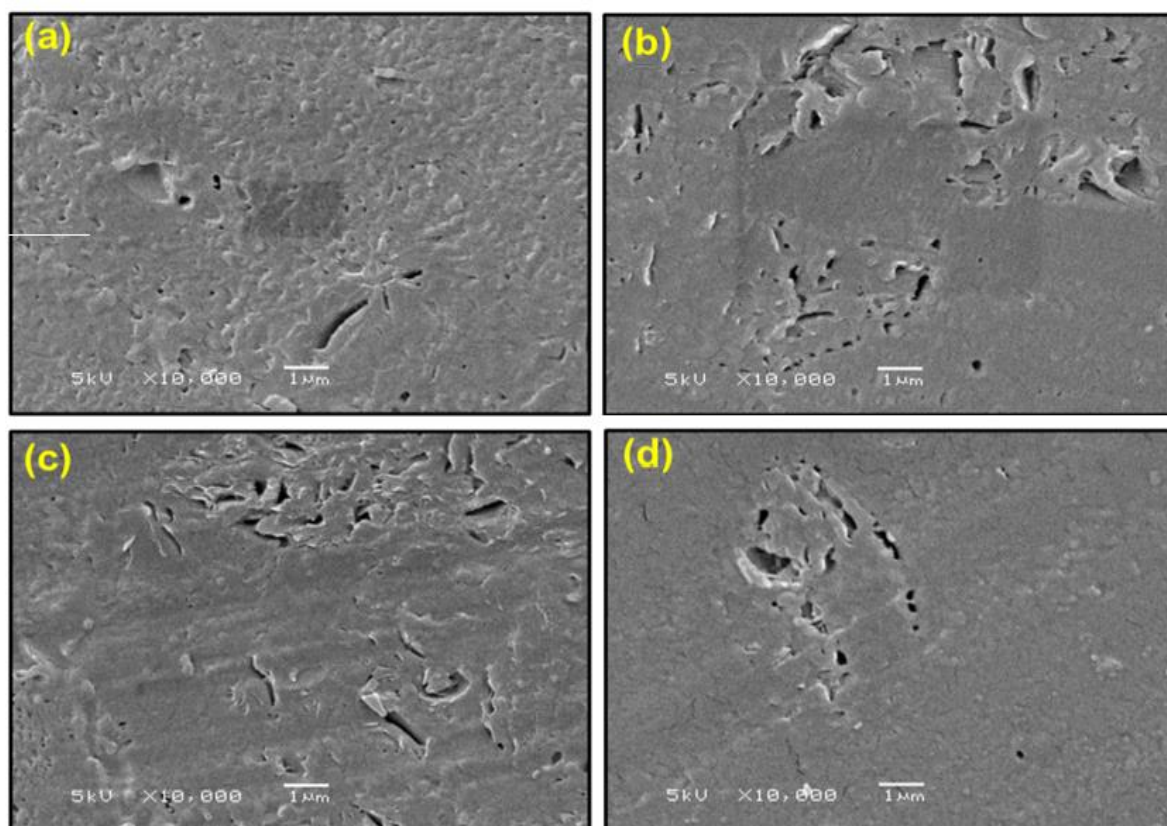
Tabela 3 - Temperatura de transição vítrea e módulo de armazenamento das blendas preparadas por diferentes rotas de mistura.

Amostra	T_g (°C)	E' (MP) -25 °C	E' (MP) 25°C
PLA	67	1209	1122
PHB	4	3458	1070
PLAPHB	65	1355	1198
PLA+PHB+C30B	65	1556	1332
(PLA+C30B)+PHB	60	1587	1360
(PHB+C30B)+PLA	60	1836	1573

7.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para o entendimento da morfologia que as blendas adquiriram após os diferentes processos de mistura, foi realizada a análise microscopia eletrônica de varredura (MEV), que se encontra na Figura 14. Para a realização da análise, foi preparada como branco uma blenda PLA+PHB pura, sem a presença de argila. A blenda pura (Figura 14a) apresentou uma morfologia predominantemente rugosa, ou seja, fortemente indicativa de uma mistura pobre, onde as fases não possuem miscibilidade. Embora a presença de argila nas amostras onde previamente ocorreu mistura em uma fase (Figura 14b e 14c) apresentem uma morfologia menos rugosa, ainda existem a presença de regiões rugosas e fissuras, indicativo de que a miscibilidade é maior, porém ainda pobre. Entretanto, aquela obtida por mistura direta de todos os componentes (Figura 14d) se mostrou mais uniforme e, portanto, mais adequada para obtenção do material com as propriedades desejadas.

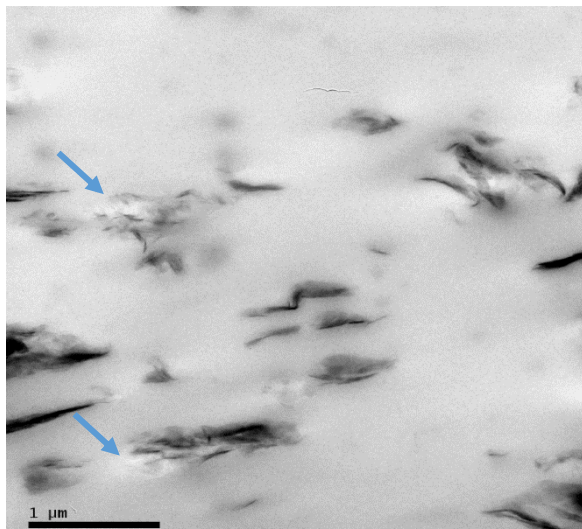
Figura 14. MEV das blendas preparadas em diferentes rotas sendo:(a) PLA+PHB (b) (PLA+C30B)+PHB (c) (PHB+C30B)+PLA (d) PLA+PHB+C30B.



7.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Além da análise de MEV, as amostras foram submetidas a microscopia eletrônica de transmissão (MET) para verificar a localização da argila e obter um maior entendimento sobre a miscibilidade. A partir dos resultados que podem ser visualizados nas Figuras 15, 16 e 17, observa-se que a argila possui uma maior afinidade com a fase de PHB. Como o PHB é mais fluido que o PLA quando fundido, a argila pode ter tido maior facilidade de penetrar em sua estrutura, migrando assim majoritariamente para esta fase. Quando a argila é misturada primeiramente na fase PLA (Figura 15), é possível observar uma distribuição pobre da argila, com a presença de aglomerados em toda a sua estrutura. Além disso, podem-se observar pequenos domínios de PHB dentro do PLA nos locais indicados com setas, mostrando que a argila não atua de maneira desejável na miscibilidade dos polímeros.

Figura 15 - Resultados obtidos através de Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para (PLA+C30B)+PHB.



Quando a argila é misturada primeiramente a fase de PHB (Figura 16), pode-se observar uma tendência da argila em não migrar para a fase de PLA. O efeito desse comportamento, pode ser observado pela presença de grandes domínios de PHB dentro do PLA, onde a argila encontra-se na interface destes domínios, fazendo uma pobre compatibilização entre eles.

Figura 16 - Resultados obtidos através de Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para (PHB+C30B)+PLA.

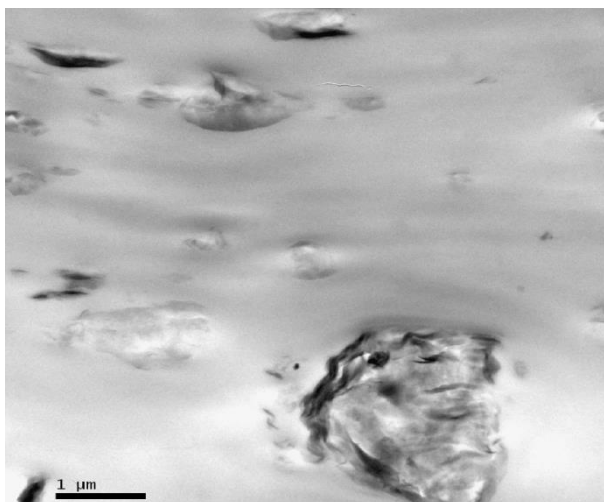
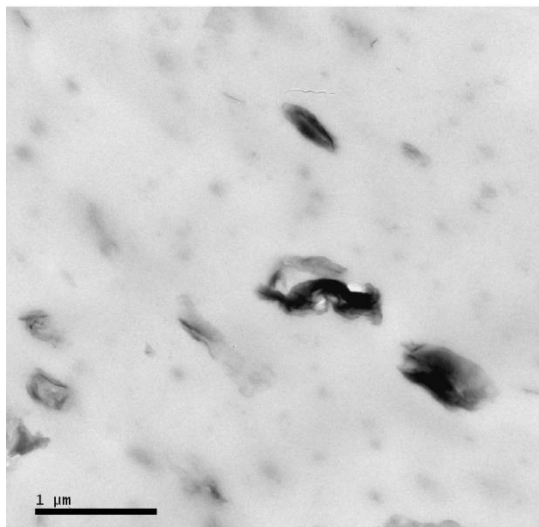


Figura 17 - Resultados obtidos através de Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para PLA+PHB+C30B.



Já ao analisar a mistura simultânea (Figura 17), observa-se uma maior miscibilidade entre as fases diferentes e a argila encontra-se dispersa praticamente em toda a estrutura. Esse comportamento indica que houve um aumento na compatibilização da blenda por este processo de mistura, e mostra que a argila possui capacidade de atuar na interface entre as fases sem aglomerar-se como nas misturas preparadas em duas etapas, corroborando com as análises discutidas anteriormente.

Por fim, conclui-se que a mistura direta é uma maneira adequada para a obtenção de um material com boa miscibilidade e propriedades propícias para futuras aplicações, pois possui uma morfologia mais homogênea, boa propriedade mecânica e estabilidade térmica.

7.2 O EFEITO DE DIFERENTES TEORES DE ARGILA NA BLENDA

A partir dos resultados obtidos na seção 7.1, definiu-se a rota de mistura para estudar o efeito de diferentes teores de argila. A rota utilizada nesta etapa foi a rota de mistura direta de todos os componentes, pois apresentou melhor morfologia e também melhores propriedades mecânicas. Visto que a aplicação desses materiais é no setor de embalagens descartáveis, para a definição do modo de mistura priorizou-se as propriedades mecânicas.

Após a definição do método de mistura para a obtenção de blendas poliméricas biodegradáveis de PLA+PHB utilizando C30B com miscibilidade e propriedades adequadas, foi realizada a variação do teor de nanopartículas incorporadas para a

otimização e obtenção de uma blenda com as melhores propriedades possíveis. Para a realização desta etapa do trabalho, o teor de argila utilizado foi variado entre 1, 3 e 5%.

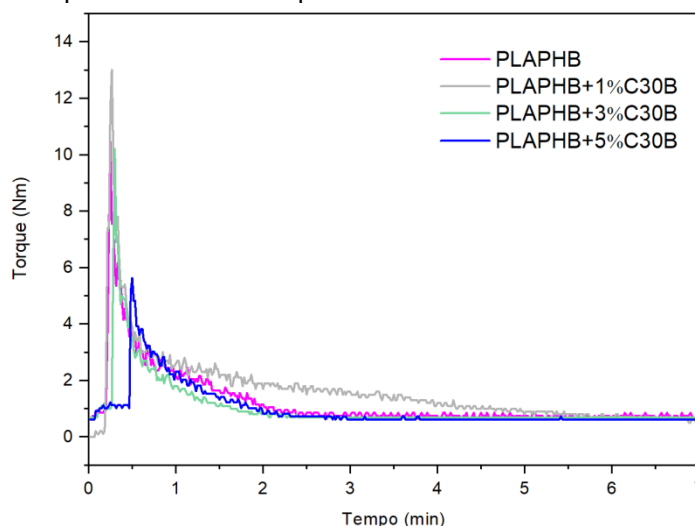
Para este estudo, foram realizados novos processamentos com 3 e 5% de argila e também da blenda pura (PLAPHB).

7.2.1 Características de processamento

Para analisar as características de processamento, foi realizada a análise das curvas de torque obtidas durante o processamento das blendas com teores variados de argila (Figura 18). Para todos os casos foi possível verificar que o processamento dos materiais foi apropriado, com curvas de torque características e sem indicativo de degradação durante o processamento, como a diminuição brusca do torque com o tempo, conforme já observado no grupo de pesquisa para as mesmas fases poliméricas (DAITX, T. S.; CARLI, L. N.; MAULER, R. S, 2015).

Desta maneira, pode ser visto que a quantidade de argila adicionada a mistura não possui influência sobre o processamento do material.

Figura 18 – Curvas de torque obtidas durante processamento



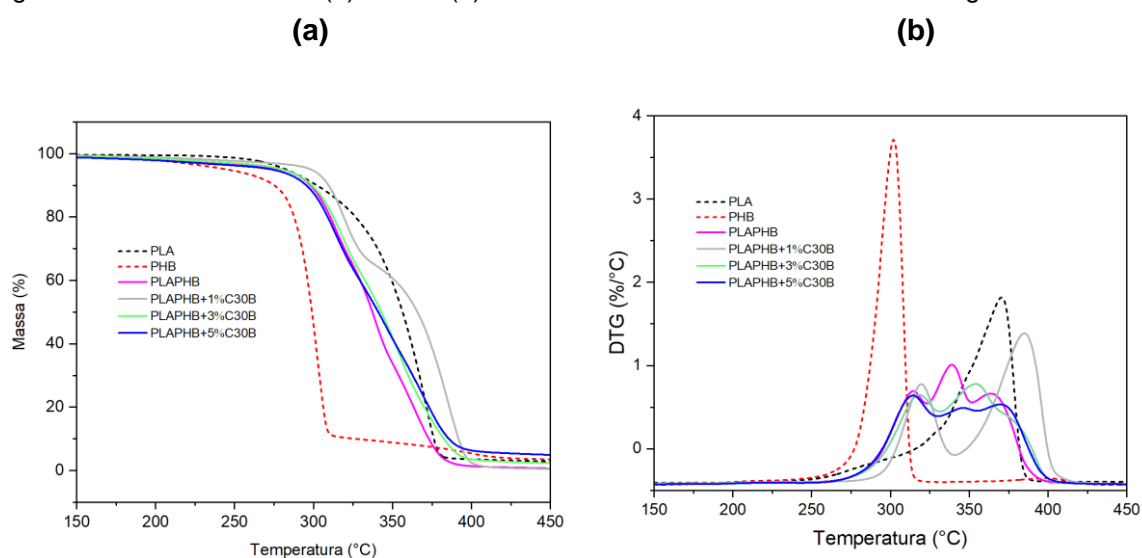
7.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas das análises termogravimétricas realizadas para as amostras encontram-se na Figura 19. É possível verificar que existe uma boa estabilidade

térmica para as blendas, corroborando com o resultado de que o processamento não causou a degradação das amostras estudadas.

No termograma da Figura 19, observa-se que as curvas referentes as análises das blendas com 3% e 5% de argila mostram características semelhantes e mais próximas a curva do PLA puro. A Tabela 2 mostra as temperaturas de perda de 10%, 50% de massa e o pico máximo. Pode ser observado que a argila atuou na estabilidade térmica das blendas com incremento destas temperaturas quando adicionada em teores de 1% e 3%.

Figura 19 – Curvas de TGA (a) e DTG (b) das blendas com diferentes teores de argila.



Quando empregado o teor de 5% de argila, notou-se uma diminuição na temperatura inicial de degradação. Tal comportamento pode ser atribuído ao fato de que a temperatura de fusão do sal orgânico (MT_2EtOH), utilizado na modificação da argila C30B, é de 200°C. Além disso, a degradação térmica de sais de amônio geralmente resulta em produção de amina, deixando um próton ácido na superfície da argila (XIE et. al. 2001). Esta amina, devido a sua nucleofilicidade pode catalisar a degradação de matrizes poliméricas que possuem um grupamento carbonila, conforme mostrado por Daitx *et al.* (2015).

Na Figura 19 (b) pode se perceber a aparição de um terceiro pico, essa característica foi verificada em todas as amostras realizadas com um novo lote de material. Esta propriedade pode estar relacionada com a degradação do PLA em duas etapas.

Tabela 4 - Temperaturas de 10%, 50% de degradação e pico máximo por TGA.

Amostra	T_{10%} (°C)	T_{50%} (°C)	Pico máximo (°C) PHB/PLA/PLA
PLA	302	356	370
PHB	275	299	302
PLAPHB	298	337	315/339/362
PLAPHB+1%C30B*	310	365	320/385
PLAPHB+3%C30B	314	342	317/355/372*
PLAPHB+5%C30B	295	340	314/345/370

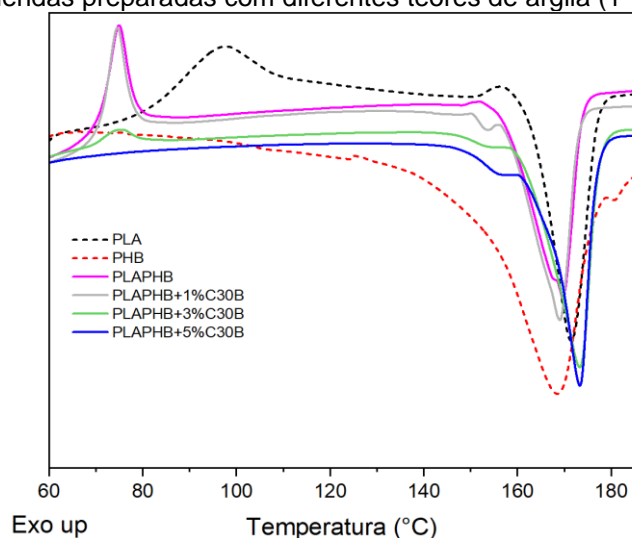
*menor intensidade

7.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A partir dos resultados da análise de DSC das blendas com diferentes teores de argila, observou-se uma leve modificação nas temperaturas de cristalização e fusão dos polímeros (Tabela 4). Na Figura 20, encontram-se os termogramas que mostram a região onde ocorre a cristalização a frio de PLA. Já os termogramas representados nas Figuras 21 e 22 demonstram regiões de cristalização e fusão das amostras, respectivamente.

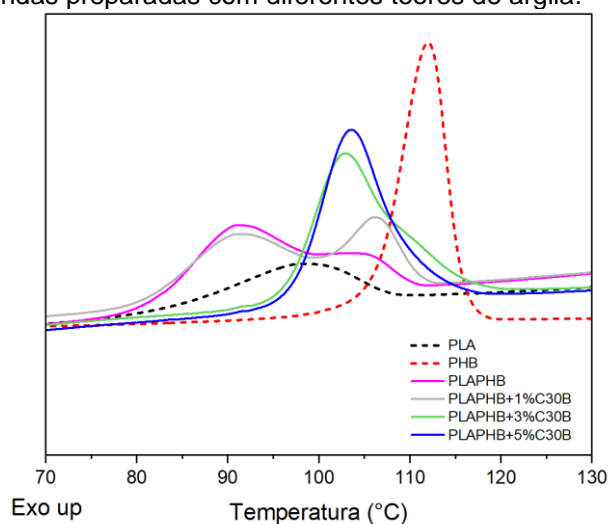
Nas curvas referentes ao primeiro ciclo de aquecimento, é possível observar que a amostra contendo 5% de argila não possui o pico de cristalização a frio característico do PLA. Entretanto, analisando todas as curvas nesta região, vemos que conforme aumenta a quantidade de argila no meio, o pico vai diminuindo até desaparecer completamente, característica essa que pode estar ligada a migração de argila da fase PLA para a fase PHB, o que pode estar modificando as características de cristalização da blenda.

Figura 20 – DSC das blendas preparadas com diferentes teores de argila (1° Aquecimento).



Como pode ser observado na Figura 21, a adição de argila na mistura de PLA/PHB desloca a temperatura de cristalização dos dois polímeros para temperaturas menores. A blenda com 1% de argila apresenta dois picos de cristalização assim como na curva da blenda dos dois polímeros e demonstra um pico mais intensificado referente a T_c do PHB. Portanto, estes resultados indicam que os polímeros não são completamente miscíveis e o teor de 1% não auxilia na miscibilidade dos mesmos.

Figura 21 – DSC das blendas preparadas com diferentes teores de argila.



Ao analisar a região de fusão das amostras, na Figura 22, pode-se verificar que todas as blendas apresentam dois picos de fusão sendo um deles mais acentuado. As blendas com 3% e 5% de C30B, foram as que apresentaram maior temperatura de fusão e possuem um perfil semelhante entre elas, porém bastante diferente quando comparadas a blenda pura ou com 1% de argila. Qualitativamente, pode-se inferir que

a partir de 3% de nanopartículas neste tipo de blenda, já é possível obter propriedades características de sistemas que possuem maior miscibilidade, conforme visto anteriormente.

Figura 22 – DSC das blendas preparadas com diferentes teores de argila (2º Aquecimento).

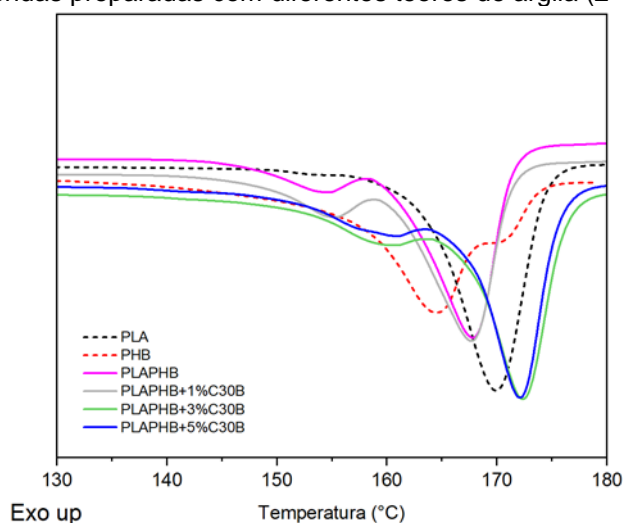


Tabela 5 - Temperatura de cristalização a frio, de fusão de cristalização das blendas com diferentes teores de argila obtidas através do DSC.

Amostra	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)
PLA	98	170	98
PHB	-	164/170*	112
PLAPHB	74	154/169	91/104
PLAPHB+1%C30B	75	154/168	91/106
PLAPHB+3%C30B	75*	159*/172	103
PLAPHB+5%C30B	-	160*/172	103

*Baixa intensidade.

7.2.4 Ensaio de tração

As propriedades mecânicas das amostras também foram avaliadas através de ensaios de tração para a blenda pura e para as amostras com 3 e 5% de argila, uma vez que a amostra contendo 1% não apresentou diferença significativa nas demais propriedades (Figura 23).

Para todas as amostras contendo argila, a adição da mesma proporcionou o aumento no módulo de elasticidade, como pode ser observado na Tabela 5. A blenda contendo 3% de argila apresentou um maior módulo de elasticidade, com aumento de 80%, e um aumento na tensão de ruptura de 500 Pa. Já a amostra contendo 5% de

argila, apresentou uma elevação de 60% do módulo de elasticidade e manteve a tensão de ruptura em relação a blenda pura.

Deste modo, pode ser constatado que a presença de 3% de argila já possui efeito suficiente na elevação das propriedades em relação à blenda pura, e corroborando com os resultados anteriores, pode-se inferir que possui também as características que indicam que o sistema possui uma maior miscibilidade entre as fases.

Figura 23 – Ensaio de tração das blendas sem argila e com 5% realizado no DMA.

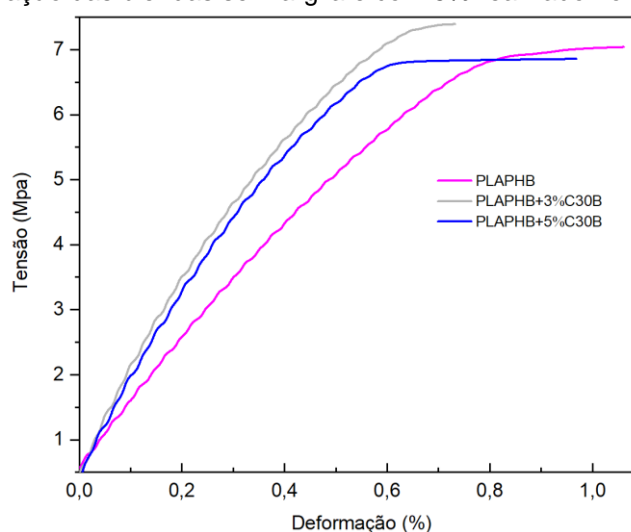


Tabela 6. Resultados do ensaio de tração.

Amostra	Módulo de elasticidade (Mpa)	Tensão de ruptura (Mpa)
PLAPHB	10	6,9
PLAPHB +3%C30B	18	7,4
PLAPHB +5%C30B	16	6,7

7.2.5 Ensaio de biodegradabilidade

A biodegradação dos sistemas poliméricos obtidos interfere diretamente no teor de compostos liberados no solo. Além do processo de degradação sofrido pela água, que causa intumescimento nas cadeias do material e a liberação dos compostos, a ação dos microrganismos faz com que os componentes que ficam retidos entre elas sejam liberados com a biodegradação.

As diferentes fases das blendas poliméricas produzidas possuem diferentes características de biodegradação. Enquanto o PHB possui um elevado índice de biodegradabilidade em até 90 dias, o PLA utilizado possui uma velocidade mais lenta,

devido sua maior rigidez estrutural, permanecendo estável por até mais de um ano (NAIR; LAURECIN, 2007).

O ensaio de biodegradação foi realizado para determinar a velocidade com que as cadeias são consumidas e para avaliar como a argila e o teor utilizado afeta o processo de biodegradação. A Tabela 6 apresenta a variação de massa dos sistemas submetidos ao ensaio de biodegradação em um período de 60 dias.

Tabela 7 - Variação de massa em miligramas dos sistemas submetidos ao ensaio de biodegradação em um período de 60 dias em solo natural.

Amostra	Tempo (dias)			
	15	30	45	60
Massa (mg)				
PLAPHB	-0,066	0	- 0,53	- 1,5
PLAPHB+3%C30B	-0,13	-0,50	- 0,77	- 1,7
PLAPHB+5%C30B	-0,36	-0,30	- 0,70	- 1,8

Durante o período de análise, foi possível observar que logo nos primeiros 15 dias ocorre uma perda de massa dos filmes em pequena proporção. Após esse período inicial, é possível verificar que em 30 dias, para as amostras de PLAPHB e a amostra contendo 5%C30B, ocorreu um leve aumento da massa. Tal comportamento pode acontecer devido a colonização dos filmes por fungos e bactérias (Casarin, S. A. *et al.*, 2013).

Após este período, foi observada uma diminuição de massa contínua para todos os filmes. No período de 60 dias, a taxa de biodegradabilidade foi de aproximadamente 2% de perda de massa para todas as amostras, indicando que independente da presença de argila e de sua concentração, a taxa de biodegradação não é afetada.

7.2.6 Análise de custos

As blendas deverão ser produzidas pela indústria de terceira geração, aplicando-se, posteriormente na indústria de quarta geração.

O produtor deverá utilizar uma câmara de mistura (com características idênticas ou semelhantes às utilizadas neste trabalho). Os custos fixos de produção serão relacionados com a operação e a manutenção e os custos variáveis com a obtenção

de matéria-prima (Tabela 5) principalmente a argila organofílica, visto que esta é importado e seu valor depende da taxa de câmbio e impostos

Tabela 8 - Custos de produção das blendas.

Custos de produção	Preço da matéria-prima/t (R\$)	Preço da blenda PLAPHB+3%C30B/t (R\$)	Preço da blenda PLAPHB+5%C30B/t (R\$)
Custos fixos*	-	500	500
PLA	6.000	5.820	5.700
PHB	12.000	3.492	3.420
Argila C30B	15.400	462	770
Custo total de produção		10.274	10.390

*Operação e manutenção

Sabe-se que a margem de lucro ou contribuição (MC) é igual à diferença entre os custos de produção e o preço de venda. Assim o produtor pode aumentar a sua margem de lucro cobrando mais na venda do produto, como se pode observar na Tabela 9.

Tabela 9 - Margem de contribuição, preços de venda e custos de produção das blendas de PLA/PHB+3%C30B e PLA/PHB+5%C30B.

	Preço da blenda PLAPHB+3%C30B/t (R\$)	Preço da blenda PLAPHB+5%C30B/t (R\$)
Custos de produção*	10.274	10.390
Preço de venda	12.274	12.390
Margem de Lucro (R\$)	2.000	2.000

*Fixos e variáveis

8 CONCLUSÃO

As blendas poliméricas são uma alternativa econômica e rentável para modificação das propriedades dos polímeros, tornando possível a obtenção de novos materiais com propriedades específicas.

A partir da pesquisa se observou que independente da rota de mistura, as blendas apresentaram boa estabilidade térmica. Os resultados obtidos no estudo da variação da rota de mistura e da migração da argila evidenciaram que o método de mistura influencia na compatibilização das blendas, demonstrando apenas um pico de cristalização na análise de DSC quando a argila é misturada previamente em uma das fases.

Entretanto, a amostra que apresentou melhores propriedades mecânicas e uma morfologia mais uniforme foi aquela obtida por mistura direta de todos os componentes. Assim, este foi o método utilizado para a obtenção das amostras estudadas com diferentes teores de argila.

Adicionalmente, através da análise de microscopia eletrônica de transmissão observou-se uma maior afinidade da argila com a fase de PHB. Apesar de apresentar uma tendência de permanecer na fase em que é previamente misturada, quando a argila é misturada inicialmente no PHB ela apresenta ainda maior dificuldade de migração.

Quanto a análise dos diferentes teores de argila, o resultado das curvas de DSC mostrou que nas blendas com 3% e 5%, a temperatura de cristalização apresenta um pico indicando compatibilização entre os polímeros.

Ainda, pelos resultados obtidos durante a segunda etapa do trabalho verificou-se que o teor de 3% de argila proporciona melhores propriedades tanto mecânicas quanto térmicas para a blenda. Por fim, conclui-se que a argila auxiliou para a compatibilização das blendas de PLA/PHB.

REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, M. A. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 1822-1828, 2012.
- ARAÚJO, S. S. **Estudo das alternativas tecnológicas de reaproveitamento e reutilização de pneus provenientes de descarte**. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais e Metalúrgica) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- ARRIETA, M. P. *et al.* On the Use of PLA-PHB Blends for Sustainable Food Packaging Applications. **Materials**. v.10, p.1008, 2017.
- ASTM D5488-94de1. **Standard Terminology of Environmental Labeling of Packaging Materials and Packages (Withdrawn 2002)**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1994.
- ASTM D-883 - Annual Book of ASTM Standards. **Terminology relating to plastics**, D883, v. 08.01, 2001.
- BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch: chemistry and technology**, 3 ed., Elsevier 2010.
- BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Prog. Polym. Sci.** v.43, p.125, 2009.
- BRITO, G. F. *et al.* Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6.2, p.127-139, 2011.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589p.
- CARLI, L. N. **Nanocompósitos poliméricos biodegradáveis à base de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)**. 2012. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CASARIN, S. A. *et al.* Blendas PHB/copolíésteres biodegradáveis – biodegradação em solo. **Polímeros**. São Carlos, v. 23, n.1, p. 115-122, 2013.

CHEN, C. C.; WHITE, J. L. Compatibilizing agents in polymer blends: Interfacial tension, phase morphology, and mechanical properties. **Polym. Eng. Sci.** v.33, p.923, 1993.

CIVIERO, E. **Preparação e caracterização de blendas poliméricas recicladas**. 2006. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CORREA, C. A.; Microscopia eletrônica de transmissão. In: CANAVEROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: ArtLiber, p. 177 – 200, 2007.

DAITX T. S. *et al.* Effects of the organic modification of different clay minerals and their application in biodegradable polymer nanocomposites of PHBV. **Applied Clay Science**. v.115, p. 157-164, 2015.

DAITX, T. S.; CARLI, L. N.; MAULER, R. S. Processo para o preparo de sistemas poliméricos biodegradáveis aplicados à liberação controlada de agroquímicos e produtos. Número do registro: BR1020150164548. 2015.

DAITX, T. S.; **Obtenção E Caracterização De Sistemas Poliméricos Biodegradáveis De Poli(Hidroxibutirato) (PHB) Utilizados Na Liberação Controlada De Fertilizantes Do Tipo Npk**. 2016. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

DEDAVID B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]** / Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007.

DOMB, A. J.; KUMAR, N. **Biodegradable Polymers in Clinical Use and Clinical Development**, Wiley, 2011.

FENOUILLOT, F.; CASSAGNAU, P.; MAJESTÉ, J. C. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends. **Polymer**, v. 50, n. 6, p.1333-1350, 2009.

FERNANDES, L. L. et al. Estudo do Efeito do Tipo de Polipropileno na Fotodegradação da Blenda Polipropileno /Poliestireno de Alto Impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 1, p. 61-68, 2012.

FORTUNATI, E, *et al.* Development and thermal behavior of ternary PLA matrix composites. **Polymer Degradation and Stability**, v.95, p.2200-2206, 2010.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO J. C. Polímeros biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Quim. Nova**. V.29, v.4, p.811-816, 2006.

GARLOTTA, D. A literature review of poly(lactic acid). **Journal Polymers Environment**, v.9, n.2, p.63-84, 2002.

GIL, A. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2009.

HUGHES, J. *et al.* Improved flexibility of thermally stable poly-lactic acid (PLA). **Carbohydrate Polymers**, v.88, p. 165-172, 2012.

JANDAS, P. J. ; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Morphology and Thermal Properties of Renewable Resource-Based Polymer Blend Nanocomposites Influenced by a Reactive Compatibilizer. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v.2, p.377–386, 2014.

JIANG, R.; QUIRK, R.P.; WHITE, J. L.; MIN, K. Polycarbonate-polystyrene block copolymers and their application as compatibilizing agents in polymer blends. **Polym. Eng. Sci.** v.31, p.1545, 1991.

KONING, C.; VAN DUIN, M.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. Strategies for compatibilization of polymer blends. **Prog. Polym. Sci.**, v. 23, p 707, 1998.

LIU, H. *et al.* Super toughened poly(lactic acid) ternary blends by simultaneous dynamic vulcanization and interfacial compatibilization. **Macromolecules**, v.43, p.6058-6066, 2010.

LUNA, C. B.B. *et al.*, “Desenvolvimento de blendas poliméricas visando a tenacificação dos polímeros: uma revisão”, *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 36, n. 1, pp. 67-80, 2015.

MACHADO, M. L. C *et al.* Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero Poli-3-hidroxi-butilato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira. *Polímeros*, v. 20, n. 1, p. 65-71, 2010.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B.; Análise térmica – termogravimetria. In: CANAVEROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: ArtLiber, p. 209 – 228, 2007.

MIGNONI, M. L. **Síntese, caracterização e aplicações de nanocompósitos polímero-argila**. Dissertação de Mestrado. UFRGS. Porto Alegre. 2008.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Biodegradable polymers as biomaterials. **Progress in Polymer Science**, V.32, n8–9, p.762-798, 2007.

OLABIS, O. Polymer-Polymer Miscibility, **Academic Press**, 1979.

PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J.A.M. Blendas poliméricas biodegradáveis de PHB e PLA para fabricação de filmes. *Polímeros*, São Carlos , v. 24, n. 4, p. 501-507, Agosto 2014 .

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

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 3, p. 174-181, 2006.

PENLOGLOU, G. *et al.* A combined metabolic/polymerization kinetic model on the microbial production of poly(3-hydroxybutyrate). **New Biotechnology**, v. 27, p. 358-367, 2010.

POLEY, L. H. *et al.* Water and Vapor Permeability at Different Temperatures of Poly (3-Hydroxybutyrate) Dense Membranes. **Polímeros**, v. 15, p. 22, 2005.

QUENTAL, A.C. *et al.* Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 33, n. 2, p. 438-446, 2010.

RAMOS FILHO, F. G. *et al.* **Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite**, **Polymer Degradation and Stability**, 2005 (V. 89), p. 383-392.

REDDY, M. *et al.* Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. **Prog Polym Sci.** 2013, 38, 1653.

Soq.com.br. (2018). ... ISOMERIA - ISOMERIA ESPACIAL ÓPTICA - Só Q ... [online] Available at: <http://www.soq.com.br/conteudos/em/isomeria/p5.php> [Acessado em 23 Jan. 2018].

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

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; DE MELO, T. J. A. Tenacificação do Poli(Ácido Láctico) pela Adição do Terpolímero (Etileno/Acrilato de Metila/Metacrilato de Glicidila). **Polímeros**. v.27, n.4, p.298-308, 2017.

Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Sumário Mineral/Coordenadores Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves. Brasília: DNPM, 2016, p.135.

ROA, J. P. B. *et al.* Síntese e caracterização do copolímero poli(3-hidroxi-butirato-co- ϵ -caprolactona) a partir de poli(3-hidroxi-butirato) e poli(ϵ -caprolactona). **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 221-226, 2010.

SANTOS, A. C. V.; MASINI, J. C. Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. **Applied Clay Science**, 1. 2007.

SANTOS, C. G. *et al.* "Uso de blendas poliméricas em nano e microencapsulação", **Disciplinarum Scientia**, v. 16, n. 2, p. 311-323, 2015.

SCHULZ, MARK J, KELKAR, AJIT DSUNDARESAN, MANNUR J. **Nanoengineering of structural, functional, and smart materials. Estados Unidos: CRC Press, 2006.**

SHANKS, R.A.; YU, L.; LI, J. Polypropylene-polyethylene morphology controlled by time-temperature-miscibility. **Polymer**, v.41, p.2133-2139, 2000.

SILVA, A. R. V., FERREIRA, H. C. "Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais", **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3, n.3, 2008.

XIE, W. *et al.* Thermal characterization of organically modified montmorillonite. **Thermochimica Acta**, 2001 (V. 367-368), p. 339-340.