

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE CARGAS MINERAIS E AMIDO NA
BIODEGRADAÇÃO DO PLA

Mariana Sanz Nascimento

São Carlos

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE CARGAS MINERAIS E AMIDO NA
BIODEGRADAÇÃO DO PLA

Mariana Sanz Nascimento

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

Orientador: Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

São Carlos

2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

N244ei

Nascimento, Mariana Sanz.

Estudo da influência de cargas minerais e amido na biodegradação do PLA / Mariana Sanz Nascimento. -- São Carlos : UFSCar, 2016.

99 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Polímeros. 2. Biodegradação. 3. Poli (ácido láctico). 4. Amido. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

À minha família, sem a qual eu não teria chegado aqui.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2004).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

MARIANA SANZ NASCIMENTO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 31 DE MAIO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

Orientador

PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dra. Silvia Helena Prado Bettini

PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dr. Nilson Casimiro Pereira

Universidade Presbiteriana Mackenzie

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli pela orientação e atenção durante a realização deste trabalho.

À Cromex S/A e à Whirlpool S/A pelo tempo concedido para a realização deste trabalho.

À Imerys, Corn Products do Brasil e Magnesita pelos materiais cedidos.

Ao DEMa e Laboratório de Polímeros Biodegradáveis, Biocycle, por disponibilizarem os equipamentos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao PPG-CEM pela oportunidade de realizar este trabalho de mestrado.

Às amigas Ana Rita Morales e Luciana Panza pelo apoio e incentivo desde o início deste trabalho.

Aos amigos Thiago Guimarães e Juliano Barbosa pelo apoio.

Ao meu irmão Felipe e ao Rafael pelas ajudas em momentos importantes.

À Lorena, Sofia e Melina pela companhia.

À Pérola e à Rosangela pelo incentivo, mesmo à distância.

Aos colegas Suzan, Osvaldo e Sr. Elias pela grande ajuda concedida neste trabalho.

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os plásticos produzidos a partir de combustíveis fósseis, uma vez consumidos e descartados de forma incorreta no meio ambiente, terminarão como resíduos não degradáveis em curto prazo e contribuirão para a poluição global. Por esta razão, vê-se como alternativa o uso de polímeros de fontes renováveis e biodegradáveis, principalmente para produtos de utilização de curto prazo, como é o caso de artigos descartáveis que poderão ser compostados e assim biodegradados em prazos reduzidos. Muitos poliésteres alifáticos possuem estas desejáveis propriedades, e dentre eles, o poli (ácido láctico) –PLA – é um dos mais atrativos e utilizados poliésteres biodegradáveis. Este trabalho estudou a adição de cargas minerais e amidos ao PLA, para avaliar a influência nas propriedades biodegradativas do polímero. As formulações foram submetidas a ensaios mecânicos de impacto e tração, análises térmicas de DSC e TGA, índice de fluidez, biodegradação em composto orgânico até 120 dias, avaliações de perda de massa, análises de MEV, envelhecimento artificial acelerado e avaliação de viscosidade. Os resultados mostraram que as cargas minerais modificaram a cristalização do PLA, não interferiram na biodegradação do mesmo e reduziram as propriedades mecânicas do PLA. Já o amido, reduziu a cristalização do PLA, acentuou a biodegradação da composição PLA + amido, pois observou-se que esta foi a composição que apresentou a maior perda de massa no período de 120 dias dentre as composições estudadas. A perda de propriedades mecânicas do PLA + amido foi evidente pela alta fragilidade dos corpos de prova ao manuseio e pela microscopia eletrônica de varredura. No envelhecimento artificial acelerado por 400h, realizado para o PLA puro, observou-se redução de 40% nas propriedades de tração.

STUDY ABOUT MINERAL FILLERS AND STARCH INFLUENCE IN PLA BIODEGRADATION

ABSTRACT

Fossil fuel-produced plastics, once consumed and incorrectly discharged into the environment, will end up as short-term non-degradable residues and will contribute to global pollution. For this reason, the use of polymers from biodegradable and renewable sources is seen as an alternative, especially for short-term use products, such as disposable products that might be suitable for composting and thus biodegraded. Many aliphatic polyesters possess these desirable properties and, among them the poly (lactic acid) – PLA – is one of the most widely used and advantageous biodegradable polyesters. This work has studied the addition of mineral filler and starch to PLA, to evaluate its influence on biodegrading properties of the polymer. Formulations were subject to mechanical testing of shock and traction, DSC and TGA thermal analysis, fluidity index, organic composite biodegradation up to 120 days, mass loss evaluations, SEM analysis, artificially accelerated aging and viscosity analysis. Results have shown that mineral filler have modified crystallization and did not have any influence on the biodegradation of PLA, but have reduced the polymer's mechanical properties. The starch has reduced crystallization on the PLA, has enhanced the biodegrading of the composite PLA + starch since it has been observed the composite had high levels of biodegradation over the 120 days period analyzed. This was verified by means of mass loss on the samples, loss of mechanical properties made evident by high brittleness seen upon handling of samples and by scanning electron microscopy. The results of artificial accelerated aging (400h), done just for PLA, have shown a decrease of 40% in mechanical tensile properties.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	3
2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	3
2.2 NORMAS.....	3
2.2.1 NORMAS DE COMPOSTAGEM.....	5
2.3 PLA.....	6
2.3.1 INTRODUÇÃO.....	6
2.3.2 PROPRIEDADES.....	8
2.3.3 SÍNTESE DO PLA.....	10
2.3.4 BIODEGRADAÇÃO.....	16
2.4 CARGAS MINERAIS.....	17
2.4.1 CARBONATO DE CÁLCIO (CaCO ₃).....	19
2.4.2 TALCO.....	22
2.4.3 CAULIM.....	24
2.5 AMIDO.....	26
2.5.1 ESTRUTURA DOS GRÂNULOS DE AMIDO.....	26
3 REVISÃO BIBLOGRÁFICA.....	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 MATERIAIS.....	37
4.2 MÉTODOS.....	40
4.2.1 SECAGEM DO PLA E DAS CARGAS.....	40

4.2.2	PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS	41
4.2.3	INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	43
4.2.4	CARACTERIZAÇÃO	43
5	RESULTADOS	51
5.1	PARTE 1	51
5.1.1	PROCESSAMENTO EM EXTRUSORA.....	51
5.1.2	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	51
5.2	PARTE B.....	54
5.2.1	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	54
5.2.2	ÍNDICE DE FLUIDEZ	64
5.2.3	BIODEGRADAÇÃO	65
5.2.4	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	72
5.2.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	75
5.2.6	ÍNDICE DE FLUIDEZ APÓS BIODEGRADAÇÃO	79
5.2.7	VISCOSIDADE INTRÍNSECA DO POLÍMERO	79
5.2.8	ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL ACELERADO.....	84
6	CONCLUSÕES	87
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
	APÊNDICE A.....	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Comparativo de propriedades mecânicas [4].	10
Tabela 2.2 Características do CaCO_3 [12].	20
Tabela 2.3 Propriedades físicas e térmicas do CaCO_3 [12].	21
Tabela 2.4 Características do talco [12].	23
Tabela 2.5 Características do caulim [12].	25
Tabela 3.1 Dependência do peso molecular do PLA em relação à composição [17].	30
Tabela 3.2 DSC, segunda corrida de -10 a 220°C , $10^\circ\text{C}/\text{min}$ [17].	31
Tabela 3.3 Propriedades de tração para composições com CaSO_4 estável de tamanho médio de partículas de 9 microns [17].	32
Tabela 4.1 Especificação do PLA utilizado	37
Tabela 4.2 Especificações das cargas minerais utilizadas.	38
Tabela 4.3 Especificações dos amidos pré-selecionados.	39
Tabela 4.4 Formulações de compostos preparadas.	42
Tabela 4.5 Condições utilizadas na extrusão das misturas	42
Tabela 4.6 Perfil de temperatura utilizado na extrusão das misturas	42
Tabela 4.7 Parâmetros utilizados na injeção dos corpos de prova.	43
Tabela 4.8 Especificação técnica do composto orgânico utilizado no ensaio de biodegradação.	46
Tabela 5.1 Formulações de compostos preparadas.	51
Tabela 5.2 Resultados de tração e impacto das composições e do PLA puro.	52
Tabela 5.3 Propriedades térmicas obtidas para o PLA no segundo aquecimento em DSC das composições.	60
Tabela 5.4 Resultados encontrados para o índice de fluidez, a 190°C , 2,16 Kg	65
Tabela 5.5 Perda de massa cumulativa dos corpos de prova submetidos à biodegradação em composto orgânico.	66
Tabela 5.6 Perda de massa de PLA nos corpos de prova submetidos à biodegradação em composto orgânico.	66

Tabela 5.7 Viscosidades de solução em função da concentração de PLA (C) antes da biodegradação.	80
Tabela 5.8 Viscosidades de solução em função da concentração de PLA (C) na composição PLA + amido após 120 dias de biodegradação em composto orgânico.....	81
Tabela 5.9 Viscosidades de solução em função da concentração de PLA (C) na composição PLA + amido após 120 dias de biodegradação em composto orgânico, para a camada superficial do corpo de prova.	83
Tabela 5.10 Comparativo de propriedades de tração do PLA puro, antes e após envelhecimento acelerado de 400h em Weather-Ometer.	84
Tabela A.1 Tempos de escoamento para o solvente puro e para as soluções diluídas.	97
Tabela A.2 Tempos de escoamento para o solvente puro e para as soluções diluídas de amostras biodegradadas por 120 dias.	98
Tabela A.3 Tempos de escoamento para o solvente puro e para as soluções diluídas com o PLA da superfície de amostras biodegradadas por 120 dias. ..	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estruturas isoméricas do ácido láctico.....	7
Figura 2.2 Monômeros utilizados na produção do PLA.....	8
Figura 2.3 Obtenção do ácido láctico a partir do amido.....	11
Figura 2.4 Mecanismos de obtenção do PLA.....	12
Figura 2.5 Polimerização no estado sólido [4].....	13
Figura 2.6 Síntese de PLA através de polimerização por abertura de anel [4].	14
Figura 2.7 Isômeros do lactídeo [4].....	14
Figura 2.8 Ciclo de vida do PLA [4].....	17
Figura 2.9 Diferentes formatos de partícula de cargas e reforços poliméricos [11].	19
Figura 2.10 MEV do carbonato de cálcio, com resolução de 5000 X [11].	20
Figura 2.11 Tipos de carbonatos de cálcio mais comuns em polímeros.....	21
Figura 2.12 MEV do talco, com resolução de 5000 X [11].	22
Figura 2.13 Estrutura cristalina do talco.....	23
Figura 2.14 MEV do caulim, com resolução de 5000 X [11].	25
Figura 2.15 Estrutura molecular da amilose e da amilopectina.....	27
Figura 3.1 Amostras submetidas à biodegradação em compostagem [18].	33
Figura 3.2 Método de avaliação de biodegradação segundo ISO 14855-1 utilizado na Mitsui Analysis and Consulting Service [19].	34
Figura 3.3 Microscopia das composições de PLA com amido sem compatibilizante. (a) 30% de amido (b) 50% de amido [20].	35
Figura 3.4 Microscopia das composições de PLA compatibilizado com anidrido maleico e amido. (a)30% de amido (b) 40% de amido (c) 50% de amido [20].	35
Figura 3.5 Microscopia das composições de PLA compatibilizado com anidrido maleico e amido. (a) 5% de MATPS (b) 10% de MATPS (c) 15% de MATPS [20].	36
Figura 4.1 Etapas realizadas no desenvolvimento do trabalho.....	40
Figura 4.2 Fluxograma de preparação das composições do estudo.....	41
Figura 4.3 Sistemas de biodegradação em composto orgânico.....	47

Figura 4.4 Viscosímetro de Ubbelohde [48].....	49
Figura 5.1 Curva de TGA para o PLA puro	54
Figura 5.2 Curva de TGA para o PLA + talco. Primeira amostra.....	55
Figura 5.3 Curva de TGA para o PLA + talco. Segunda amostra.....	56
Figura 5.4 Curva de TGA para o PLA + talco. Terceira amostra.	56
Figura 5.5 Curvas de TGA para as três amostras de PLA + talco.....	57
Figura 5.6 Curva de TGA para o PLA + caulim.	58
Figura 5.7 Curva de TGA para o amido.....	58
Figura 5.8 Curva de TGA para o PLA + amido.....	59
Figura 5.9 Curva de DSC do primeiro aquecimento do PLA puro	61
Figura 5.10 Curva de DSC do resfriamento e segundo aquecimento do PLA puro	62
Figura 5.11 Curva de DSC para o PLA + talco.....	62
Figura 5.12 Curva de DSC para o PLA + caulim	63
Figura 5.13 Curva de DSC da composição PLA + amido.....	64
Figura 5.14 Perda de massa do PLA puro e nas composições com caulim e talco ao longo do período de biodegradação estudado.....	67
Figura 5.15 Perda de massa do PLA puro e na composição com amido ao longo do período de biodegradação estudado.	68
Figura 5.16 Corpos de prova de PLA + amido biodegradados por (a) 60 dias e (b) 90 dias.....	69
Figura 5.17 Corpo de prova de PLA + amido biodegradado por 120 dias em composto orgânico.	70
Figura 5.18 Corpo de prova de PLA + amido biodegradado por 120 dias em composto orgânico.	70
Figura 5.19 Amostras de PLA + talco biodegradadas 120 dias.....	71
Figura 5.20 Amostras de PLA + caulim biodegradadas por 120 dias.....	71
Figura 5.21 Amostras de PLA biodegradadas por 90 dias.	72
Figura 5.22 Resultados de módulo elástico para as composições estudadas.	73
Figura 5.24 Resultados de tensão de ruptura para as composições estudadas.	74
Figura 5.25 PLA + amido, resolução de 100 X.	75

Figura 5.26 PLA + amido, após 120 dias de biodegradação , com resolução de 100 X.....	76
Figura 5.27 PLA + amido, resolução de 250 X.....	76
Figura 5.28 PLA + amido, após 120 dias de biodegradação, com resolução de 250 X.....	77
Figura 5.29 PLA + amido, resolução 500 X.....	77
Figura 5.30 PLA + amido, após 120 dias de biodegradação, com resolução de 500 X.....	78
Figura 5.31 PLA + amido, após 120 dias de biodegradação, com resolução de 1000 X.....	78

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

Os plásticos produzidos a partir de combustíveis fósseis, uma vez consumidos e descartados de forma incorreta no meio ambiente, terminarão como resíduos não degradáveis em curto prazo e contribuirão para a poluição global. Por esta razão, vê-se como alternativa o uso de polímeros de fontes renováveis e biodegradáveis, principalmente para produtos de utilização de curto prazo, como é o caso de artigos descartáveis que poderão ser compostados e assim biodegradados em prazos reduzidos.

Os polímeros biodegradáveis mais importantes e mais estudados são os poliésteres alifáticos, como o PLA - poli (ácido láctico), o PGA – poli (ácido glicólico), o PCL – poli (ε-caprolactona) e o PHB – poli (3-hidroxi-butilato). Dentre estes, merece destaque o PLA devido à sua origem em fonte renovável, biodegradação, biocompatibilidade, excelentes propriedades mecânicas e térmicas, transparência e processabilidade adequada.

Os polímeros biodegradáveis têm como vantagem o uso de fontes renováveis como o milho, beterraba, mandioca, porém o alto custo da produção em relação aos polímeros convencionais produzidos em larga escala ainda dificulta o seu emprego. Enquanto o custo de produção média do polietileno é da ordem de US\$ 2/kg, o de um polímero biodegradável é da faixa de US\$ 5/Kg a 8/kg [1]. Já o PLA, por ser produzido em escala comercial, tem o custo um pouco mais competitivo, na faixa de US\$ 3,0 a 4,0/kg.

Segundo pesquisa realizada pela Business Communications Co. Inc (BCC), o mercado de polímeros biodegradáveis aumentou de 186 mil toneladas em 2006 para 246 mil toneladas em 2007. Para 2012, o mercado deverá atingir 547 mil toneladas [2].

O maior mercado consumidor de polímeros biodegradáveis em 2007 foi a Europa, seguido pelos Estados Unidos e Japão, segundo a *Global Industry Analysts* [3]. Estes três mercados são responsáveis por 90% do consumo global.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Polímeros biodegradáveis

Polímeros biodegradáveis vêm ganhando interesse nas últimas duas décadas devido ao crescimento nas pesquisas na indústria química. Biodegradável, neste contexto, significa hidrolisável em temperaturas de aproximadamente 50°C (ex: compostagem) num período que varia de meses até um ano [4]. Produtos de degradação não tóxicos também é outro fator importante para qualquer aplicação. Poliésteres e copoliésteres de α , β e ω -hidroxi ácidos têm sido largamente utilizados nos últimos 20 anos [4]. Muitos poliésteres alifáticos possuem estas desejáveis propriedades, e dentre eles, o poli (ácido láctico) –PLA – é um dos mais atrativos e utilizados poliésteres biodegradáveis [4].

2.2 Normas

Em contraste com outros novos materiais ou processos, a normalização de procedimentos de teste e as características e exigências desempenharam um papel importante no desenvolvimento de materiais biodegradáveis.

Uma razão importante para isto é que a propriedade de biodegradação do polímero, em geral, não é possível de ser verificada pelo próprio cliente. Para muitas outras características, o próprio consumidor consegue facilmente verificar uma novidade ou uma melhoria de propriedades em relação a um produto de geração anterior.

A primeira função de uma norma é padronizar e orientar de maneira, imparcial e cientificamente correta a utilização das mesmas. No entanto, as normas também têm uma segunda, importante função, uma vez que facilitam a comunicação entre produtores, autoridades e consumidores.

Uma das organizações pioneiras, que fez esforços para a normalização da biodegradação, é a Organização para a Cooperação Econômica e Desenvolvimento (OECD) da Europa, que publicou a primeira série de testes

padronizados, em 1981, no Guidelines for the Testing of Chemicals. Além de ensaios de biodegradação, essas diretrizes incluem vários procedimentos de teste, tais como propriedades físico-químicas, os efeitos sobre sistemas bióticos, bioacumulação e efeitos na saúde.

Os testes de biodegradação da OECD foram desenvolvidos para produtos químicos de baixo peso molecular e provaram ser menos adequados para materiais de alto peso molecular, como polímeros.

No final dos anos 1980 e início dos anos 1990, a American Society for Testing and Materials (ASTM) assumiu a liderança no desenvolvimento de normas para os plásticos biodegradáveis e trabalhou arduamente neste assunto. Alguns procedimentos de ensaio tornaram-se normas definitivas em 1992-1994. Depois de alguns anos um grupo de trabalho dentro do Comitê Europeu de Normalização (CEN) e outro no Deutsches Institut für Normung - Instituto Alemão de Normalização (DIN) tornaram-se pontos focais.

Considerando que a ASTM foi o primeiro grupo para desenvolver alguns novos procedimentos de ensaio de biodegradação, os grupos europeus foram os que começaram a definir critérios e níveis de aceitação, em especial sobre compostagem. Em 1988, uma pré-norma alemã (DIN V 54900) foi publicada, e em 2000 a CEN divulgou a norma EN 13432, uma norma de compostabilidade.

Paralelamente a estas iniciativas regionais ou nacionais, os esforços foram feitos também de maneira global, a fim de desenvolver normas internacionais de materiais biodegradáveis. Dentro da Organização Internacional de Normalização (ISO), um grupo de trabalho foi criado para lidar com os plásticos biodegradáveis e vários métodos de ensaio normalizados, foram definidos como normas ISO.

Tanto a taxa como o nível máximo de biodegradação de um material específico, são muito determinados pelo nicho ecológico no qual o material deve ser descartado. Esses nichos ambientais podem diferir no que diz respeito a: teor de umidade, disponibilidade de oxigênio (aeróbio ou anaeróbio), temperatura, concentração de microorganismos e concentração de sal.

A maioria das normas e padrões estão definindo um procedimento de teste, por exemplo, a medição de biodegradação seguindo um determinado

parâmetro em um determinado ambiente. Em tais casos, a principal finalidade da norma é a harmonização das condições de teste, por exemplo, temperatura, nutrientes, pH, concentração da substância de ensaio, a concentração de inóculo, etc. Algumas normas, no entanto, estão relacionadas com propriedades necessárias para uma determinada característica. Exemplos típicos são as normas de compostagem, que compreendem vários aspectos para os quais cada critério específico e índices de passa/não passa estão definidos.

2.2.1 Normas de compostagem

Devido à natureza complexa dos materiais biodegradáveis, como é o caso das embalagens e também por causa de vários aspectos relacionados com o processo de compostagem e o composto como produto final de alta qualidade, a biodegradação de um material isolado não é suficiente para avaliar a sua compostabilidade. Três principais condições devem ser cumpridas:

- Biodegradação: a quebra total em produtos finais minerais (dióxido de carbono, água) e a biomassa. Isso estará relacionada com a estrutura e composição química, portanto, é uma característica intrínseca do determinado material.

- Desintegração: a degradação em nível visual, física. O material testado deve fisicamente se desintegrar em partículas invisíveis. A forma física da substância é indispensável e, normalmente, os materiais serão aprovados até uma determinada espessura (plásticos) ou certa massa por unidade de área (materiais de papel).

- Qualidade do composto: não pode ser negativamente influenciada pela adição de um polímero biodegradável.

Várias normas de compostabilidade têm sido desenvolvidas em diferentes comissões de normalização, mas em todas as normas estes três requisitos básicos podem ser encontrados. No entanto, um método ou

procedimento preciso para avaliar e aprovar a compostabilidade, ainda está ausente.

Segue as principais normas para referência de compostabilidade aeróbia:

- *EN 13432: European Compostability Norm for Packaging Waste*
- *DIN V 54900: Testing of the compostability of plastics*
- *ISO 16929: Determination of the disintegration of plastic materials under defined composting conditions in a pilot-scale test*
- *ISO 20200: Determination of the disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test*
- *ISO 17556: Determination of the ultimate aerobic biodegradability in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved*
- *ASTM D6400 – 99: Standard Specification for Compostable Plastics*
- *ASTM D6002 – 96: Standard Guide for Assessing the Compostability of Environmentally Degradable Plastics*
- *NBR 15448 – Embalagens Plásticas Degradáveis e/ou de fontes renováveis (2008)*

Parte 1: Terminologia

Parte 2 :Biodegradação e Compostagem – Requisitos e Métodos de Ensaio.

2.3 PLA

2.3.1 Introdução

O ácido láctico, constituinte básico do PLA foi isolado pela primeira vez em 1780 através do soro de leite, e foi comercialmente produzido em 1881 [5]. Em 1932, Wallace Carothers, cientista da DuPont, produziu um produto de baixo peso molecular através do aquecimento de ácido láctico no vácuo. Em 1954, após alguns aprimoramentos, a DuPont patenteou o processo de Carothers [5].

O ácido láctico pode ser manufaturado tanto através da fermentação de

carboidratos quanto por síntese química, no entanto o processo via fermentação é predominante [5].

O PLA, portanto, é um poliéster alifático, obtido por polimerização do ácido láctico. Possui alta resistência, alto módulo elástico, pode ser obtido de fontes renováveis e utilizado para produção de embalagens ou mesmo artigos biocompatíveis e bioabsorvíveis [5].

O ácido láctico, ou 2-hidroxi ácido propiônico, é o hidroxi ácido mais simples. Possui um grupo metila no carbono α , formando uma molécula quiral, com possibilidade de existência dos isômeros ópticos: L, D e DL [4],[5].

Poli (L-ácido láctico) – PLLA ou PLA, poli (D-ácido láctico) - PDLA e poli (DL-ácido láctico) - PDLLA são sintetizados a partir dos monômeros L(-), D(+) e DL de ácido láctico respectivamente [4].

É um dos poucos polímeros onde a estrutura estereoquímica pode ser facilmente modificada durante a polimerização através da mistura controlada de isômeros L/D para gerar polímero de alto peso molecular amorfo ou cristalino que pode ser usado em contato seguro com alimentos [5].

Na Figura 2.1 está ilustrada a estrutura isomérica do ácido láctico D e L, e na Figura 2.2 estão os monômeros utilizados na produção do PLA.

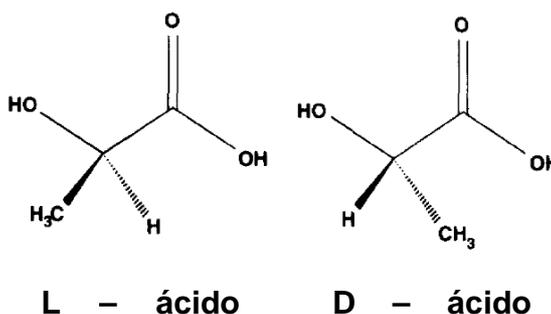


Figura 2.1 Estruturas isoméricas do ácido láctico

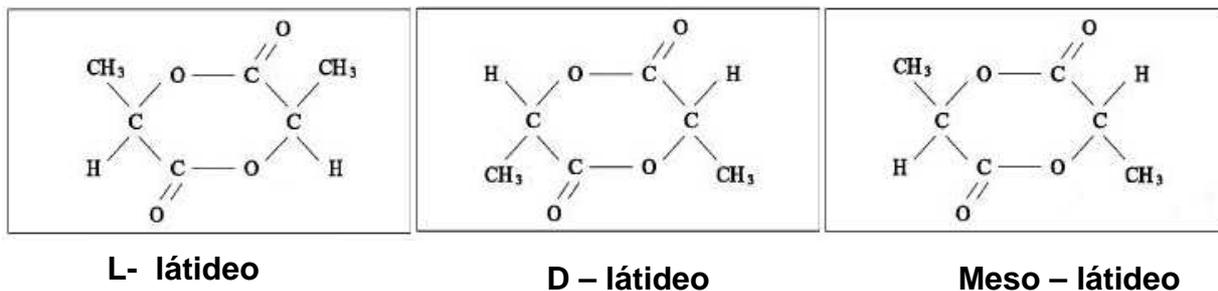


Figura 2.2 Monômeros utilizados na produção do PLA

2.3.2 Propriedades

O PLA é semicristalino (~37% de cristalinidade), possui temperatura de fusão cristalina (T_m) na faixa de 170 – 183°C e temperatura de transição vítrea (T_g) de 55 – 65°C, enquanto que o PDLLA é completamente amorfo e possui T_g de 59°C [4].

A temperatura de processamento do PLA deve ser no máximo de 185 - 190 °C, acima da qual o polímero sofre cisão de cadeia, dando início à degradação térmica [5].

Uma maneira muito usada para melhorar as condições de processabilidade do PLA é diminuindo seu ponto de fusão através da incorporação aleatória de pequenas quantidades de enantiômero oposto ao presente no polímero, por exemplo, adicionar D-lactídeo ao L-lactídeo para formar o PDLLA. No entanto a redução da temperatura de fusão é acompanhada de diminuição de cristalinidade [5].

A temperatura de fusão do PLA pode aumentar cerca de 50°C se blendado com PDLA. A estabilidade térmica é maximizada quando utiliza-se uma blenda 50:50, mas mesmo em concentrações mais baixas de PDLA, cerca de 3 a 10%, já ocorre uma melhora significativa, já que o PDLA age como nucleante, aumentando a taxa de cristalinidade.

Quanto à densidade, para o PLA fica entre 1,25 – 1,29 g/cm³ e para o PDLLA é 1,27 g/cm³ [4].

A solubilidade do polímero a base de ácido láctico é altamente dependente da massa molar, grau de cristalinidade e comonômeros presentes no polímero. Bons solventes para PLA puro são os orgânicos clorados ou

fluorados, dioxano, dioxolano e furano. Para o PDLLA, além dos solventes citados, pode-se acrescentar outros solventes orgânicos como acetona, piridina, lactato de etila, tetraidrofurano, xileno, acetato de etila, N,N-dimetilformamida e metil etil cetona. Típicos não solventes para polímeros a base de ácido lático são água, metanol, etanol, propileno glicol, hexano, heptano etc [4].

Devido à cristalinidade, o PLA de mesma massa molar que o PDLLA, possui melhores propriedades mecânicas e maior tempo de serviço. No entanto, se o PLA passar pelo processo de *annealing* (alívio de tensões) suas propriedades mecânicas podem ser melhoradas ainda mais, devido ao aumento na cristalinidade [4].

O grau de cristalinidade depende de alguns fatores como a massa molar, a história térmica, o processamento, a temperatura e o tempo do tratamento *annealing*.

Com o aumento do peso molecular, aumenta-se também as propriedades mecânicas. Por exemplo, se o peso molecular ponderal médio (M_w) do PLLA for aumentado de 23.000 para 67.000 g/mol, o módulo de flexão aumenta de 64 para 106 MPa, porém a resistência à tração se mantém constante em 59 MPa [4].

Na Tabela 2.1 estão apresentadas algumas propriedades comparativas do PLA com o PS, PET e PBT.

Tabela 2.1 Comparativo de propriedades mecânicas [4].

	PLA	PS	PET	PBT
Resist. à tração [MPa]	68	45	57	56
Alongamento na ruptura [%]	4	3	300	-
Resistência à flexão [MPa]	98	76	88	-
Módulo de flexão [MPa]	3700	3000	2700	2340
Resistência ao Impacto Izod c/ entalhe [J/m]	29	21	59	53
Temp. amolec. VICAT [°C]	58	98	79	170
Densidade [g/cm ³]	1,26	1,05	1,4	-

2.3.3 Síntese do PLA

Uma grande variedade de matérias primas pode ser empregada na produção do ácido láctico por via biotecnológica.

A maioria da produção mundial de PLA é feita pela fermentação bacteriana de carboidratos, utilizando microorganismos modificados do gênero *Lactobacilli*, que formam exclusivamente o ácido láctico. Os microorganismos que formam predominantemente o isômero L são *Lactobacilli amylophilus*, *L. bavaricus*, *L. casei*, *L. maltaromicus* e *L. salivarius*. Os *L. delbrueckii*, *L. jensenii* ou *L. acidophilus* produzem o isômero D ou misturas de D e L. Estas bactérias são classificadas como homofermentativas, que produzem o ácido láctico através da glicólise pela rota de Embden-Meyerhof e convertem 1.8 mols de ácido láctico por mol de hexose [5].

Os carboidratos podem ser classificados em monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos. A principal fonte de ácido láctico está na hexose, molécula com seis átomos de carbono que constitui um dos mais importantes grupos de monossacarídeos [6].

Em geral, a maioria dos açúcares obtidos na agricultura pode ser utilizada como fonte de ácido láctico. Estes açúcares incluem: glicose, maltose e dextrose de amido de milho ou batata; sucrose da cana-de-açúcar ou beterraba; lactose do soro de leite [5].

A Figura 2.3 apresenta um esquema de obtenção do ácido láctico a partir do amido.

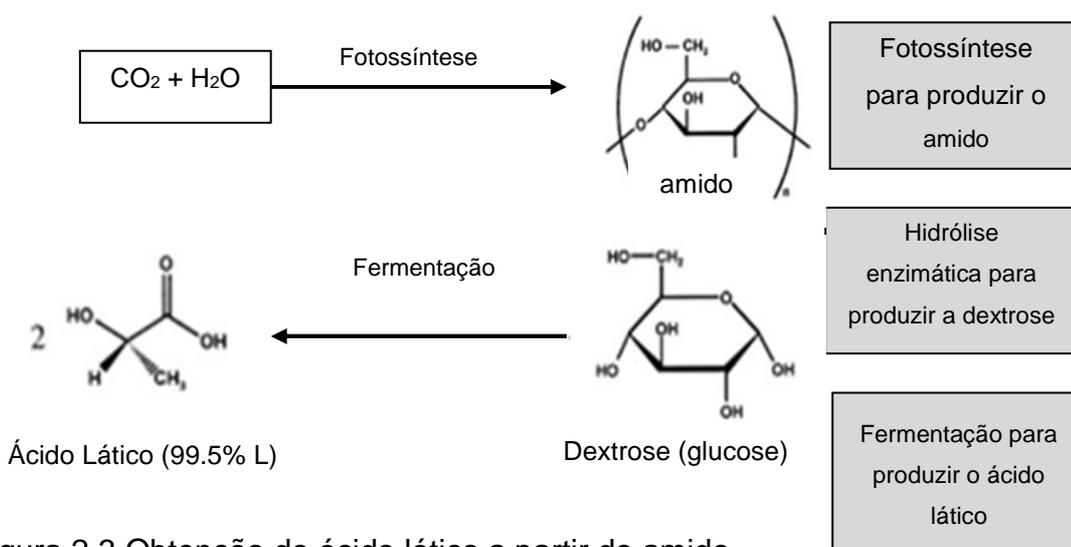


Figura 2.3 Obtenção do ácido láctico a partir do amido.

Ácido láctico obtido por fermentação consiste tipicamente de uma mistura de 99,5% de isômero L e 0,5% de isômero D [7].

Quando produzido pela via petroquímica esse ácido láctico se constitui numa mistura racêmica, opticamente inativa (50/50) das formas D/L. Diferentemente, o ácido obtido por via biotecnológica é opticamente ativo e dependendo da linhagem microbiana utilizada, obtem-se, especificamente, uma ou outra forma do ácido láctico, resultando em propriedades diferenciadas [7].

A polimerização do PLA requer monômeros de altíssima pureza, já que estes interferem na reação, afetando a qualidade do polímero. Funcionalidades como hidroxila, carboxila, água, etc podem ser consideradas impurezas. O efeito das impurezas tipo hidroxila ocorre na formação dos iniciadores, na transferência de cadeia e na transesterificação resultando no aumento da taxa de polimerização, diminuindo a massa molar e aumentando a distribuição de peso molecular no polímero. Já as impurezas carboxílicas formam complexos com os catalisadores e reduzem a taxa de polimerização,

porém não afetam significativamente no peso molecular do polímero [4].

Em geral, existem quatro métodos de síntese do PLA, conforme mostrado na Figura 2.4

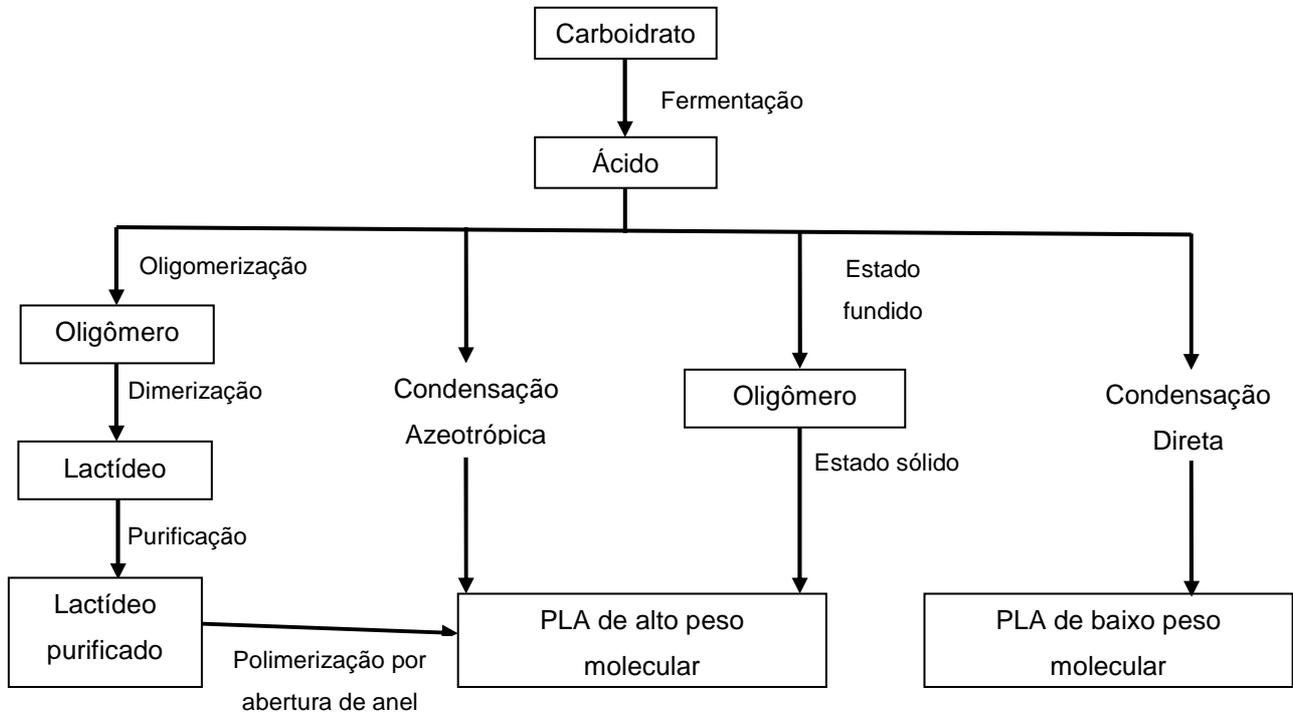


Figura 2.4 Mecanismos de obtenção do PLA.

➤ Polimerização por condensação direta: O ácido láctico é polimerizado na presença de um catalisador em condições de pressão reduzida. O polímero obtido é de baixo peso molecular (10.000 g/mol), devido à dificuldade de remoção da água por completo da mistura reativa viscosa. A estereoregularidade não pode ser controlada neste processo e o polímero obtido tem propriedades mecânicas baixas. Existe a opção de utilizar acoplantes de cadeia para elevar o peso molecular do polímero. Exemplos de acoplantes de cadeia são di/poliácidos ou isocianatos para formar respectivamente copoliéster ou poli (ácido láctico co-uretano) resultando no aumento do comprimento da cadeia polimérica [4].

➤ Polimerização por condensação azeotrópica: Neste caso a questão da água é solucionada manipulando-se o equilíbrio entre o monômero e o polímero em um solvente orgânico. O ácido láctico é policondensado em um

polímero de alta massa molar. Esta é uma técnica de polimerização em solução, utilizando um catalisador altamente ativo e um solvente orgânico de baixa evaporação. Esta técnica permite que a temperatura de reação seja determinada e abaixo da temperatura de fusão do polímero, o que evita a depolimerização. Polímeros com peso molecular de 300.000 g/mol podem ser obtidos por esta técnica [4].

➤ Polimerização no estado sólido: este processo envolve o aquecimento de um pré-polímero semi-cristalino de baixo peso molecular, que pode estar na forma de pó, pélete ou fibra. O aquecimento ocorre até uma temperatura abaixo da T_m , sob pressão reduzida, onde é possível remover os sub-produtos através de volatilização. Um gás inerte é utilizado para remover o substrato condensado e assim evitar a oxidação. Esta reação ocorre preferencialmente na região amorfa do polímero, onde se localizam os grupos terminais das cadeias. Este tipo de polimerização deve ocorrer em temperatura acima de T_g para facilitar a mobilidade das cadeias, porém abaixo de T_m . O tempo de reação necessário para atingir um peso molecular alto, é muito maior do que se a reação ocorresse no estado fundido ou em solução. As vantagens deste método são as baixas temperaturas necessárias, controle da degradação oxidativa, térmica e hidrolítica e redução da descoloração. Este é um processo não poluente ao meio ambiente, pois não utiliza solventes [4]. Veja Figura 2.5.

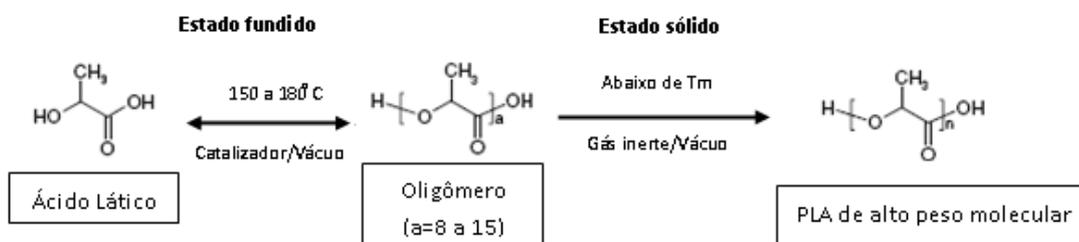


Figura 2.5 Polimerização no estado sólido [4].

➤ Polimerização por abertura de anel: Este processo foi demonstrado por Carothers em 1932. Este método é geralmente utilizado para obtenção de polímeros de alto peso molecular com alto grau de

estereoregularidade. Por este método o poli (ácido láctico) é produzido a partir dos seus dímeros cíclicos, como o lactídeo (3,6-dimetil 1,4-dioxano 2,5-diona) [4]. Vide Figura 2.6.

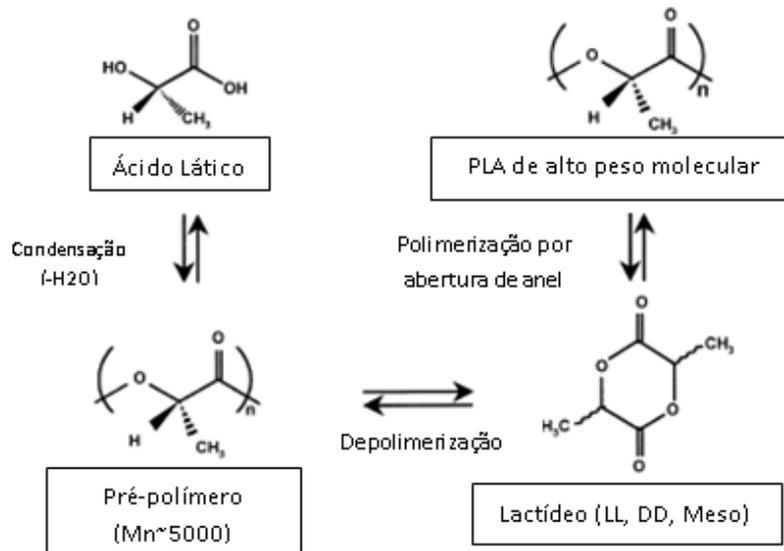


Figura 2.6 Síntese de PLA através de polimerização por abertura de anel [4].

O lactídeo é obtido por craqueamento térmico de oligômeros de PLA, em alta temperatura e presença de catalisador; pode se apresentar em três formas isoméricas, sendo DD-, LL- e DL, conforme Figura 2.7.

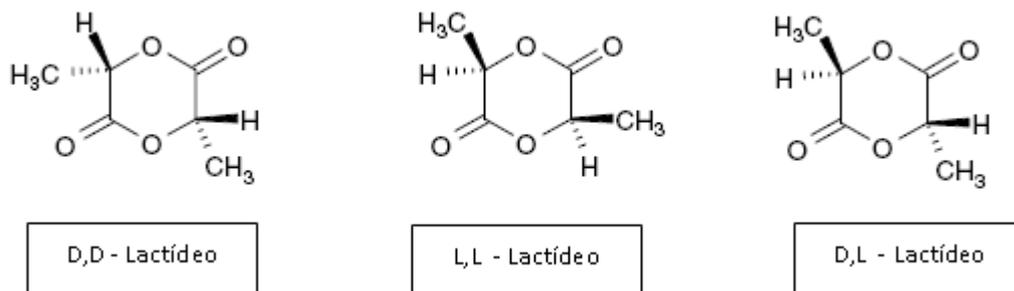


Figura 2.7 Isômeros do lactídeo [4].

O lactídeo pode conter impurezas como água, ácido láctico e oligômeros, que podem interferir na reação de polimerização contribuindo para a formação de um polímero de baixo peso molecular [4]. Por esta razão, o

lactídeo cristalino é altamente purificado antes da polimerização através de destilação [4].

O lactídeo purificado é então polimerizado dando origem ao poli(ácido láctico). Através do controle da pureza do lactídeo é possível produzir um vasto intervalo de pesos moleculares [4].

Este tipo de polimerização pode ocorrer através de diferentes mecanismos e tipos de iniciadores: polimerização aniônica, polimerização catiônica e mecanismo de inserção por coordenação [4].

Inicialmente, quando a Du Pont[®] patenteou o processo de Carothers, em 1954, o foco da produção do PLA foi para manufatura de fios de sutura, implantes e controle de liberação de drogas. O custo da produção do monômero impediu a larga utilização do polímero. Mais recentemente, avanços tecnológicos na fermentação da glicose em ácido láctico, diminuíram significativamente os custos de produção e vem aumentando o interesse nas aplicações do PLA [7].

Em 1988, um projeto de desenvolvimento de PLA foi iniciado pela Cargill Inc.. O objetivo do projeto era estabelecer um novo produto e novos valores para o amido processado pela empresa. Em 1994 foi construído uma planta de 5.000 t /ano em Savage, Minnesota, USA. Em 1997, deu-se início a parceria Cargill/Dow como uma joint venture 50/50 para comercializar o PLA, com a marca NatureWorks[™] PLA [7]. Em 2001 iniciou-se a produção do PLA na planta de Blair, Nebraska, USA, com capacidade de 140.000 t/ano. Em 2005, a Dow tomou uma decisão estratégica, encerrando a parceria com a Cargill. Esta então, comprou a parte da Dow e renomeou o negócio como NatureWorks[™] LLC [8], continuando a crescer e comercializar PLA no mundo. Em 2006, a NatureWorks[™] LLC comercializou PLA com mais de 100 parceiros no mundo, para aplicações desde embalagens para alimentos até fibras para vestuário. Os mercados mais fortes para o PLA estão na Europa e na China, enquanto que nos EUA ainda está em ascensão. Em dezembro de 2007 foi firmada nova joint venture entre a Cargill e a Teijin Limited of Japan [9].

2.3.4 Biodegradação

O mecanismo geral de biodegradação de polímeros em pequenas moléculas é um processo químico. Organismos vivos são capazes de produzir enzimas que atacam os biopolímeros. O ataque é específico, ou seja, uma determinada enzima ataca um determinado biopolímero em um ambiente adequado. Assim a formação de produtos de decomposição específicos é garantida [4].

Já o PLA é degradado através de hidrólise nas ligações éster e não requer presença de enzimas catalíticas.

O PLA é insolúvel em água quando seu peso molecular é suficientemente alto. Mas quando este está sujeito à degradação, a água penetra na matriz polimérica e provoca a hidrólise dos grupos éster, preferencialmente nas regiões amorfas. As cadeias poliméricas são quebradas em pesos moleculares menores, em oligômeros solúveis em água e em monômeros. Estes por sua vez, são extraídos da matriz polimérica para o meio aquoso [5].

A degradação causa um aumento no número de finais de cadeia carboxílica que agem como autocatalisadoras de hidrólise. Com o passar do tempo, os oligômeros solúveis que estão próximos à superfície do polímero são removidos, no entanto os monômeros que estão no interior da matriz polimérica contribuem ativamente para a autocatálise do PLA [5].

No PLA, a difusão depende do coeficiente de solubilidade dos oligômeros, de fatores como massa molar, grau de inchamento da matriz, conformação macromolecular, rigidez, estrutura química, peso molecular, impurezas, resíduos de monômeros, estereo-conformação, mobilidade de cadeia e cristalinidade [5].

O domínio cristalino é mais resistente que o amorfo com relação à biodegradação. Por isso, a biodegradação do PDLA é mais lenta que a do PLA.

Quando o peso molecular do polímero atinge a faixa de 10.000 g/mol, os microorganismos presentes no solo começam a digerir os oligômeros de menor peso molecular, produzindo dióxido de carbono e água [10].

Este processo em dois estágios, hidrólise seguida de biodegradação,

difere o PLA da maioria dos polímeros biodegradáveis. Tipicamente, os polímeros biodegradáveis se degradam em um único estágio, envolvendo o ataque de bactérias no próprio polímero.

A rota mais indicada para a biodegradação é a compostagem, um ambiente de alta umidade e temperaturas na faixa de 50 a 70°C, onde o PLA levará em média de um a três meses para ser fragmentado e biodegradado [10].

Na Figura 2.8 está representado o ciclo de vida do PLA.

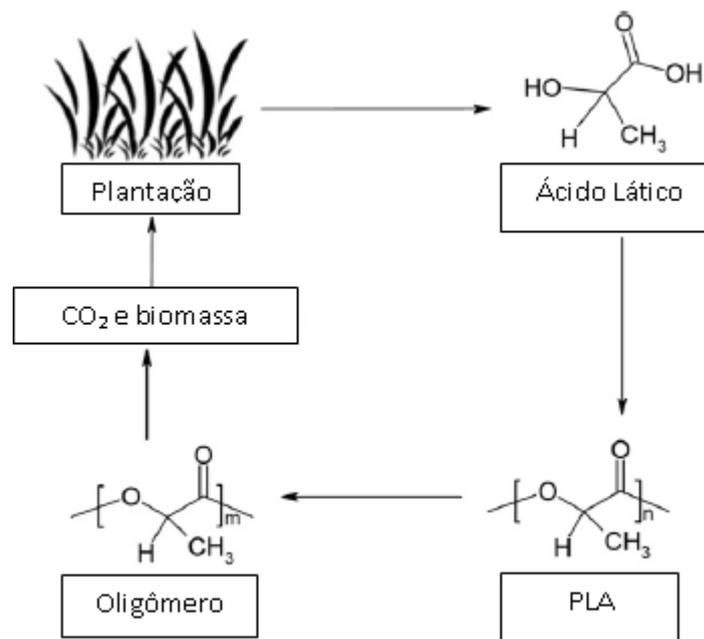


Figura 2.8 Ciclo de vida do PLA [4].

2.4 Cargas Minerais

As cargas minerais mais utilizadas em plásticos são o carbonato de cálcio, o talco, o caulim, a mica e a wollastonita [11].

Há duas razões para a incorporação de cargas minerais em polímeros:

- Redução de custo

Onde a redução de custo é um fator importante, esses aditivos conhecidos como cargas têm como função substituir uma determinada quantidade de resina por um material mais barato.

➤ Para melhorar o comportamento durante o processamento e modificar determinadas propriedades no produto final.

Em plásticos, os minerais geralmente modificam propriedades através do aumento da densidade; aumento do Módulo de Young; aumento ou diminuição da resistência à tração, dependendo da forma das partículas e sua adesão à matriz polimérica; aumento da dureza superficial do produto final; aumento da temperatura de deflexão térmica; redução da contração.

Diferentes aspectos com relação à carga mineral devem ser considerados, tais como:

➤ Distribuição do tamanho de partículas, que determina o top cut (D98%, ou seja, 98% das partículas apresentam um diâmetro menor que o top cut) e o tamanho médio das partículas (D50%, onde 50% das partículas têm um tamanho inferior ao valor médio)

- Dispersibilidade no polímero fundido
- Tonalidade natural
- Desempenho no processamento
- Custos

A Figura 2.9 apresenta os diferentes tipos de formatos de partícula que podem ser utilizados como cargas ou reforços em polímeros.

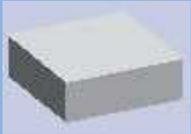
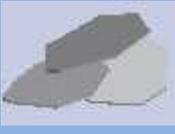
					
Formato da partícula	Esférica	Cúbica	Cubóide	Lamelar	Fibrilar
Razão de aspecto	1	1	1,4 - 4	5-100	> 10
Exemplos	Esfera de vidro	CaCO₃ CaSO ₄	SiO ₂ BaSO ₄	Mica Talco Caolin Grafite Al (OH) ₃	Fibra de vidro Asbestos Wolastonita Fibra de celulose Fibra de carbono

Figura 2.9 Diferentes formatos de partícula de cargas e reforços poliméricos [11].

2.4.1 Carbonato de Cálcio (CaCO₃)

É a carga mais aplicada na indústria do plástico, devido à sua brancura, baixa abrasividade, faixa variada de tamanhos de partícula, baixo índice de refração, boa dispersibilidade, aprovação para uso em contato com alimentos e baixo custo [11].

É uma carga natural, encontrada em rochas sedimentares. As formas cristalinas encontradas podem ser a calcita (forma termodinamicamente estável do CaCO₃) e a aragonita (fase polimórfica metaestável). A posição dos íons na estrutura do cristal é o que define a forma cristalina.

A Figura 2.10 é uma micrografia eletrônica de varredura (MEV) do carbonato de cálcio, com aumento de 5000x.

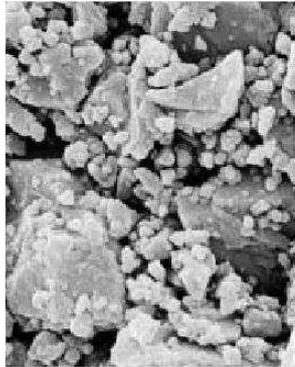


Figura 2.10 MEV do carbonato de cálcio, com resolução de 5000 X [11].

As características do CaCO_3 estão apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Características do CaCO_3 [12].

	CaCO_3 85 a 99%
	SrO 0,5%
	MgCO_3 0,4 a 13%
	BaO
	MnO
	SiO_2
	Fe_2O_3
	Al_2O_3
Densidade	2,7 a 2,9 g/cm^3
Dureza Mohs	3 a 4
Ponto de fusão	1339°C
Temperatura de decomposição	1150°C
Tensão superficial	207 mJ/m^2
Condutividade térmica	2,4 a 3 W/K.m
Módulo de Young	35000 MPa
Resistência química	Reage com ácidos
Umidade	0,01 a 0,5%
pH (água/suspensão)	9 a 9,5
Forma da partícula	Irregular
Tamanho de partícula	0,2 a 30 μm
Absorção de óleo	13 a 21 g/100g
Área superficial	5 a 24 m^2/g

Os tipos de CaCO_3 mais utilizados em polímeros estão esquematizados na Figura 2.11.

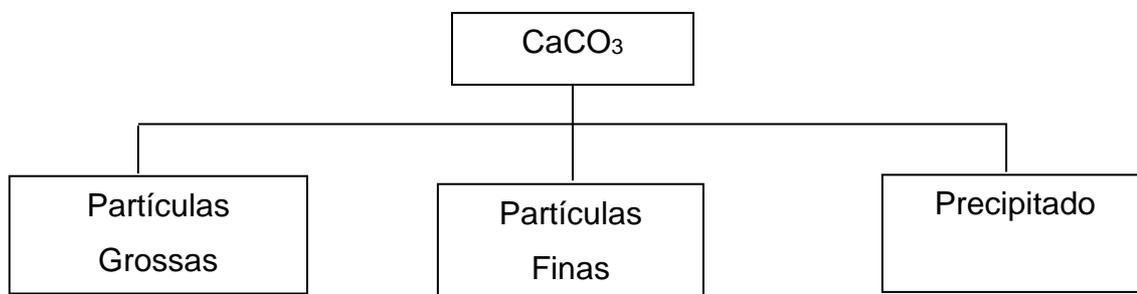


Figura 2.11 Tipos de carbonatos de cálcio mais comuns em polímeros.

2.4.1.1 Processo de precipitação

O processo de precipitação do CaCO_3 é utilizado para a purificação, obtendo pureza maior que 98% e melhor controle do tamanho de partículas.

O CaCO_3 precipitado pode ser produzido por diversas técnicas, que se baseiam nas seguintes reações [11]:

1. Calcinação (900°C): $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
2. Hidratação: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$
3. Carbonação: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

A Tabela 2.3 apresenta propriedades físicas e térmicas comparativas entre CaCO_3 de tamanho de partículas finas, grossas e precipitado.

Tabela 2.3 Propriedades físicas e térmicas do CaCO_3 [12].

	Partículas Finas	Partículas Grandes	Precipitado
Tamanho de partícula	2 - 14	17	0,07
Gravidade específica (g/cm^3)	2,71	2,71	2,55 - 2,65
Área superficial (BET)(m^2/g)	0,9 - 2,2	-	11 - 26
Absorção de óleo (ASTM D 281)	5 - 21	5 - 6	28 - 58
Dureza Mohs	2,5 - 3	3	2,5 - 3
Condutividade térmica ($\times 10^3 \text{ cal}/\text{g}\cdot\text{s}^\circ\text{C}$)	5,6	-	5,6

2.4.1.2 Tratamento superficial

O tratamento superficial das partículas de CaCO_3 , no qual 1 a 3% em peso é depositado na superfície das mesmas, normalmente é feito com sais ou ácidos graxos (ex: ácido esteárico).

Com o tratamento, a superfície hidrofílica do CaCO_3 torna-se mais hidrofóbica, reduzindo a absorção de água e enfraquecendo a força de atração entre as partículas. O benefício atingido é a redução da tendência de aglomeração, a diminuição da tensão superficial das partículas e a maior facilidade de dispersão das mesmas na matriz polimérica.

2.4.2 Talco

O talco é um silicato de magnésio hidratado, de origem natural. Pode ser encontrado em quatro diferentes formas de partículas, sendo elas: fibrosa, lamelar, agulhar ou esteatita (silicato de magnésio não hidratado natural – pedra sabão). Na indústria de plásticos utiliza-se a forma lamelar, que está representada na Figura 2.12.

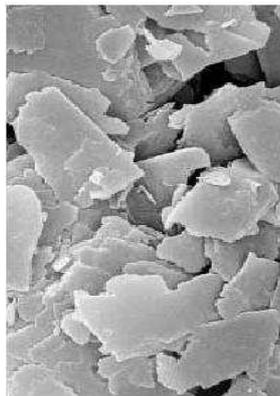


Figura 2.12 MEV do talco, com resolução de 5000 X [11].

O talco consiste de um sanduíche formado por uma camada de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) entre duas camadas de sílica (SiO_2) conforme representado na Figura 2.13.

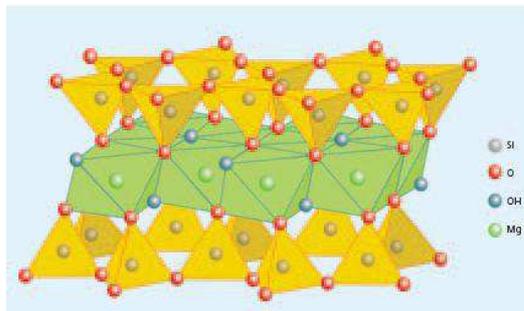


Figura 2.13 Estrutura cristalina do talco.

As camadas planares são unidas por forças de Van der Waals fracas, permitindo que o talco seja delaminado com baixas forças de cisalhamento, facilitando a sua dispersão na matriz e ainda apresentando um efeito de lubrificante, baixa abrasividade (Dureza Mohs = 1) e superfície hidrofóbica. As características intrínsecas do talco estão apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 Características do talco [12].

	SiO ₂ 46,4 a 63,4%
	MgO 24,3 a 31,9%
	CaO 0,4 a 13%
	Fe ₂ O ₃ 0,1 a 1,8%
	Al ₂ O ₃ 0,3 a 0,8%
Composição	
Densidade	2,7 a 2,85 g/cm ³
Dureza Mohs	1 a 1,5
Temperatura de decomposição	900°C
Condutividade térmica	0,02 W/K.m
Umidade	0,1 a 0,6%
pH (água/suspensão)	9 a 9,5
Forma da partícula	Diversos
Tamanho de partícula	1,4 a 19 µm
Absorção de óleo	22 a 57 g/100g
Razão de aspecto	5 a 20
Espessura da partícula	0,2 a 6 µm
Área superficial	2,6 a 35 m ² /g

Os principais benefícios proporcionados pela utilização de talco em polímeros são:

- Aumento da resistência térmica e química
- Aumento da resistência elétrica
- Estabilidade dimensional
- Aumento de propriedades de impacto
- Diminuição de tempo de ciclo devido ao efeito nucleante do talco
- Efeito antibloqueio

2.4.3 Caulim

O caulim é um silicato hidratado de alumínio obtido pela decomposição do granito e do feldspato branco. Quando puro apresenta coloração branca, porém se apresentar contaminação com quartzo e feldspato torna-se amarelado/ acinzentado [11].

Seu componente majoritário é a kaolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$), um mineral natural aluminossilicato encontrado na natureza já com alta pureza e partículas finas [11].

Quando calcinado, sua dureza Mohs aumenta de 2 para 8, sendo assim muito utilizado em cabos com boas propriedades de isolamento [11].

Os tipos convencionais podem ser utilizados em resinas insaturadas de poliéster para reduzir o encolhimento e melhorar as propriedades superficiais do produto.

As características do caulim estão na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 Características do caulim [12].

Composição	SiO ₂	38,5 a 63,0%
	Al ₂ O ₃	23,0 a 44,0%
	Fe ₂ O ₃	0,2 a 1,0%
	TiO ₂	0,2 a 1,9%
	K ₂ O	0,8 a 1,0%
Densidade	2,58 a 2,62 g/cm ³	
Dureza Mohs	2	
	4 a 8 (calcinado)	
Temperatura de fusão	1800°C	
Umidade	1 a 2%	
pH (água/suspensão)	3,5 a 11	
Forma da partícula	lamelas	
Tamanho de partícula	0,2 a 7,3 µm	
Absorção de óleo	27 a 48 g/100g	
	50 a 60 g/100g (beneficiada)	
	45 a 120 g/100g (calcinada)	

A Figura 2.14 ilustra a microscopia eletrônica de varredura (MEV) do caulim calcinado.

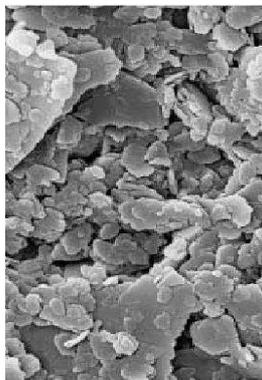


Figura 2.14 MEV do caulim, com resolução de 5000 X [11].

Na Figura 2.14 observa-se a estrutura em lamelas e as bordas

arredondadas de um Caulim calcinado. A calcinação altera a estrutura e algumas propriedades como o índice de refração, o brilho, a absorção de óleo e a dureza Mohs do material. O processo de calcinação é feito em forno na faixa de 850°C a 1500°C.

2.5 Amido

O amido é a principal substância de reserva nas plantas superiores e fornece cerca de 80% das calorias consumidas pelo homem. Esta matéria-prima ocorre em abundância, podendo ser extraída com elevada pureza por processos industriais. O amido é uma matéria-prima renovável, biodegradável e não tóxica.

A produção e uso de muitos tipos de amidos modificados é prática antiga em países desenvolvidos. No Brasil os amidos são modificados a partir do milho e mandioca por cerca de 70 empresas nacionais.

2.5.1 Estrutura dos grânulos de amido

O amido é um polímero natural biodegradável cujas fontes de origem podem ser a batata, o arroz, o milho, mandioca dentre outras. O milho é a fonte mais rica em amido. Ele é obtido a partir da polimerização da glicose, formando amido e água.

O amido é constituído, basicamente, por dois polímeros: amilose e amilopectina. A amilose é uma molécula linear formada por unidades de D-glicose ligadas em α (1→4). Seu grau de polimerização parece ser dependente do vegetal de origem e do estágio de crescimento. A amilose apresenta massa molar de $1,5 \times 10^5 - 10^6$ g/mol e tamanho médio de cadeia de 10^3 unidades de glicose. Já a amilopectina é um polímero de cadeia altamente ramificada formada por unidades D-glicose ligadas em α (1→4) e com 5 a 6% de ligações α (1→6) nos pontos de ramificações. Este polímero apresenta um grau de polimerização entre 10^4 e 10^5 , massa molar da ordem de $50 \times 10^5 - 10^6$ g/mol e comprimento das ramificações entre 20 e 30 unidades de glicose [13].

As estruturas moleculares da amilose e amilopectina podem ser visualizadas na Figura 2.15.

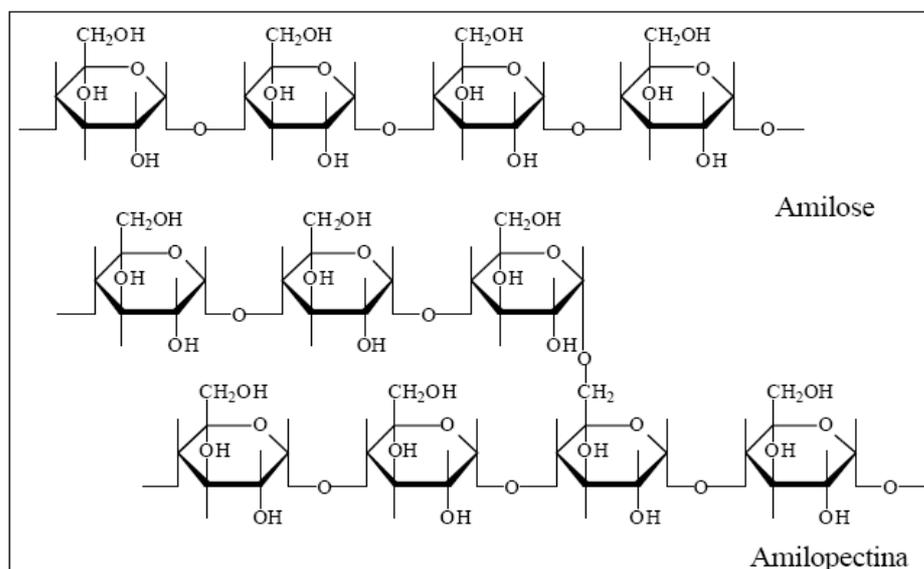


Figura 2.15 Estrutura molecular da amilose e da amilopectina.

A proporção relativa de amilose e amilopectina varia consideravelmente de acordo com a origem da planta. O amido de cereais contém de 20 a 25% de amilose, enquanto que o amido de legumes contém entre 25 e 65% de amilose. O amido de milho apresenta 28% de amilose e 72% de amilopectina, o amido de mandioca apresenta 17 e 83%, respectivamente, e o amido ceroso “waxy” apresenta aproximadamente 100% de amilopectina.

O amido é formado por grânulos que diferem quanto ao tamanho, propriedades e aparências. O interior do grânulo é composto por regiões amorfas e cristalinas alternadas, a camada cristalina é formada por moléculas de amilopectina radialmente orientadas e a região amorfa contém as ramificações. A localização exata das moléculas de amilose é desconhecida, mas acredita-se que estejam dispersas majoritariamente na região amorfa e entre as moléculas de amilopectina. A cristalinidade do grânulo do amido deve-se basicamente a amilopectina e gira em torno de 15 e 45% [13], [14], [15].

As moléculas de amido têm dois importantes grupos funcionais: o grupo –OH que é susceptível a reações de substituição, e o grupo C–O–C que é susceptível a quebra de cadeias, ocasionando a degradação [16].

3 REVISÃO BIBLOGRÁFICA

Para a realização desta etapa do trabalho foram realizadas buscas em portais eletrônicos como CAPES, Web of Science, Scielo e Probe. Os procedimentos de busca foram feitos através de palavras-chave (biodegradables, poly(lactic) acid, fillers, biopolymers).

Dentre os artigos encontrados [17],[41], foram selecionados os mais interessantes para o desenvolvimento deste trabalho.

M. Marariu [17] e colaboradores estudaram compósitos de PLA com sulfato de cálcio. Foram feitas composições distintas contendo sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) com tamanho de partícula entre 9 e 43 μm e sulfato de cálcio anidrido contendo tamanho médio de partícula de 4 μm .

As misturas foram feitas incorporando 10, 20, 30, 40 e 50% de sulfato de cálcio em PLA utilizando um reômetro de torque Brabender a 190°C durante 6 min com 60rpm.

Ensaio mecânicos (impacto e tração), térmicos (TGA) e microscopia eletrônica de varredura foram realizados.

Segundo os autores, o PLA, assim como outros poliésteres, é estável no estado fundido desde que seja corretamente secado antes do processamento, podendo conter no máximo 250 ppm de umidade. O sulfato de cálcio utilizado também passou por processo de secagem seguindo o mesmo critério.

Durante a secagem do sulfato de cálcio, observou-se a formação de sulfato de cálcio anidro instável (formado a 200°C) e sulfato de cálcio anidro estável (formado a 500°C).

Os resultados obtidos nos compósitos mostraram que houve um decréscimo no peso molecular numérico médio (M_n) do PLA conforme aumentou-se de 10 até 50% de sulfato de cálcio anidro estável. Com a adição do sulfato de cálcio instável ou mesmo hidratado, a queda no peso molecular foi mais acentuada.

Na Tabela 3.1 estão apresentados os resultados de variação do peso molecular do PLA conforme a formulação do compósito.

Tabela 3.1 Dependência do peso molecular do PLA em relação à composição [17].

3.1.1.1.1 Composição	Peso molecular numérico médio $(\overline{Mn})_{PLA}$ [g/mol]	Polidispersão $(\overline{Mw} / \overline{Mn})$
PLA péletes	74.500	2.1
PLA processado	64.000	2.2
PLA/10 CaSO ₄ estável	70.000	2.2
PLA/20 CaSO ₄ estável	59.000	2.4
PLA/30 CaSO ₄ estável	62.000	2.4
PLA/40 CaSO ₄ estável	63.000	2.2
PLA/50 CaSO ₄ estável	62.000	2.3
PLA/20 CaSO ₄ instável	46.000	2.4
PLA/20 CaSO ₄ .0,5H ₂ O	38.500	3.1

Com estes resultados, ficou evidente que a presença de umidade causa hidrólise nas cadeias do PLA e quanto mais CaSO₄ na composição, menor o peso molecular do PLA [17].

Em análises térmicas realizadas (DSC) utilizando como padrão um PLA puro e comparando-o com uma composição de PLA/ 40% CaSO₄ estável, mostraram curvas similares de cristalização no resfriamento, ou seja, o CaSO₄ estável não promoveu diferenças significantes de cristalização no PLA [17].

Com relação às temperaturas de transição térmica, os resultados estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 DSC, segunda corrida de -10 a 220°C , $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [17].

Composição	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	Tm ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (Jg^{-1})	% cristalinidade
PLA péletes	62,5	--	--	--
PLA processado	62,0	153,0	0,13	0,1
PLA/10 CaSO_4 estável	63,0	154,0	0,08	0,1
PLA/20 CaSO_4 estável	62,0	153,0	0,13	0,1
PLA/30 CaSO_4 estável	62,0	154,0	0,35	0,4
PLA/40 CaSO_4 estável	62,0	153,0	0,43	0,5
PLA/50 CaSO_4 estável	63,0	153,0	2,10	2,3

Em análises feitas por Termogravimetria, não observou-se aumento de instabilidade induzida pela presença de CaSO_4 anidro. Pelo contrário, foi possível observar um pequeno aumento na temperatura máxima de decomposição de 375 para 400°C para a formulação de PLA/50 CaSO_4 estável [17].

Para avaliação das propriedades mecânicas foi utilizado um PLA puro como padrão e comparado com a composição de PLA/30 CaSO_4 estável, variando-se o tamanho médio de partículas do CaSO_4 de 4, 9, 18 e 43 microns. Através dos valores obtidos de Módulo de Young e resistência à tração, concluiu-se que as melhores propriedades foram obtidas para tamanhos de partícula de 9 microns [17].

Na Tabela 3.3 estão apresentados os resultados mecânicos obtidos em tração para composições com CaSO_4 de tamanho médio de partículas de 9 microns.

Tabela 3.3 Propriedades de tração para composições com CaSO₄ estável de tamanho médio de partículas de 9 microns [17].

Composição	Módulo de Young (MPa)	Tensão no escoamento (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PLA processado	436	65	61	9,2
PLA/10 CaSO ₄ estável	484	61	58	6,1
PLA/20 CaSO ₄ estável	520	--	55	4,6
PLA/30 CaSO ₄ estável	551	--	46	3,9
PLA/40 CaSO ₄ estável	685	--	48	3,3
PLA/50 CaSO ₄ estável	733	--	35	2,5

Observa-se que quanto maior o teor de carga no PLA, maior o Módulo de Young e menor a tensão na ruptura.

Através de medição de propriedades de impacto, observou-se uma adesão favorável do CaSO₄ estável ao PLA e para a composição de PLA/20 CaSO₄ estável houve um pequeno aumento da propriedade de impacto de 2,6 KJ/m² do PLA puro para 3,0 KJ/m² enquanto que o grau de cristalinidade da matriz foi mantido constante. Para composições de 30, 40 e 50% de CaSO₄ estável, houve redução da propriedade de impacto de 2,6 para 1,7 KJ/m² [17].

Pandey et al [18] discute a influência da nanoargila na biodegradação do PLA. Segundo trabalho realizado por Ray et al [18] nanocompósitos preparados por intercalação do fundido, utilizando o-PCL (oligo ϵ -caprolactona) como compatibilizante, quando submetidos a teste de biodegradação em meio de compostagem industrial, apresentaram aumento na taxa de biodegradação. As amostras foram totalmente mineralizadas num período de 60 dias, conforme Figura 3.1.

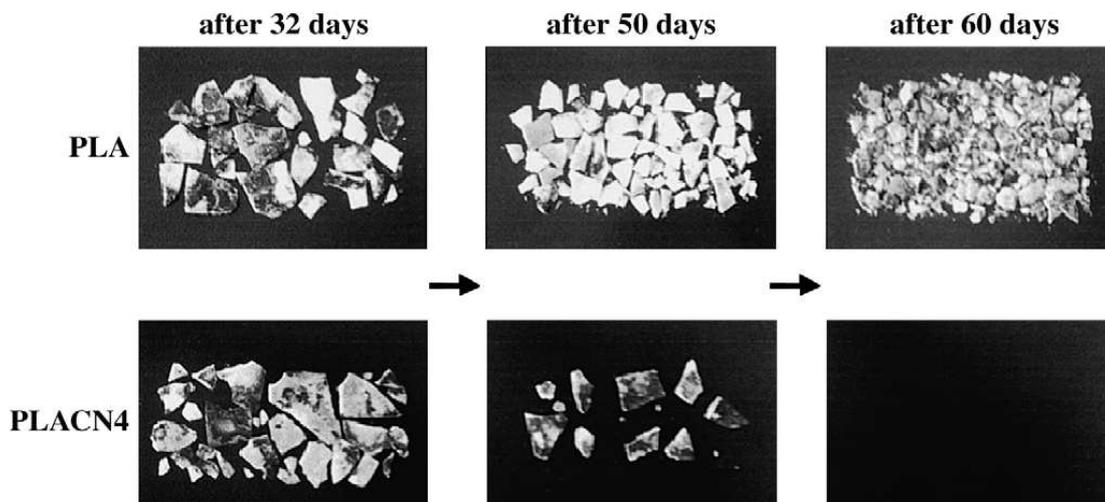


Figura 3.1 Amostras submetidas à biodegradação em compostagem [18].

A amostra PLACN4 continha 4,0% de nanoargila homogeneamente dispersa no PLA. Os grupos terminais hidroxilados das camadas de silicato, possivelmente iniciaram a hidrólise do PLA absorvendo água do ambiente de compostagem.

Pandey et al [18] comenta que em trabalho realizado por Dubois et al, foi preparado um nanocompósito de PLA com nanoargila por intercalação do fundido, na presença de antioxidante para diminuir a possibilidade de degradação da matriz durante o aquecimento. A degradação do PLA durante o processamento ocorreu mesmo na presença de antioxidante, com uma diminuição de 41,2% no peso molecular do polímero se comparado ao PLA antes do processamento. Um aumento na estabilidade térmica sob condições oxidantes (chama) foi mencionado e sugerido ser devido a uma barreira física causada no polímero pela presença da argila, devido à formação de cinzas na superfície.

Com relação ao ensaio de biodegradação aeróbico, Kunioka et al [19] relata que em ensaio segundo a norma ISO 14855-1, conforme Figura 3.2, PLA em pó (125 a 250 μm) preparado mecanicamente se degradou 90% após 20 dias em ambiente controlado de compostagem a 58°C. Observou-se um período de indução curto, de apenas 3 dias, onde ocorreu a hidrólise, reduzindo o peso molecular do PLA. O pH do meio era ligeiramente básico (7,7), o que pode ter acelerado a hidrólise.

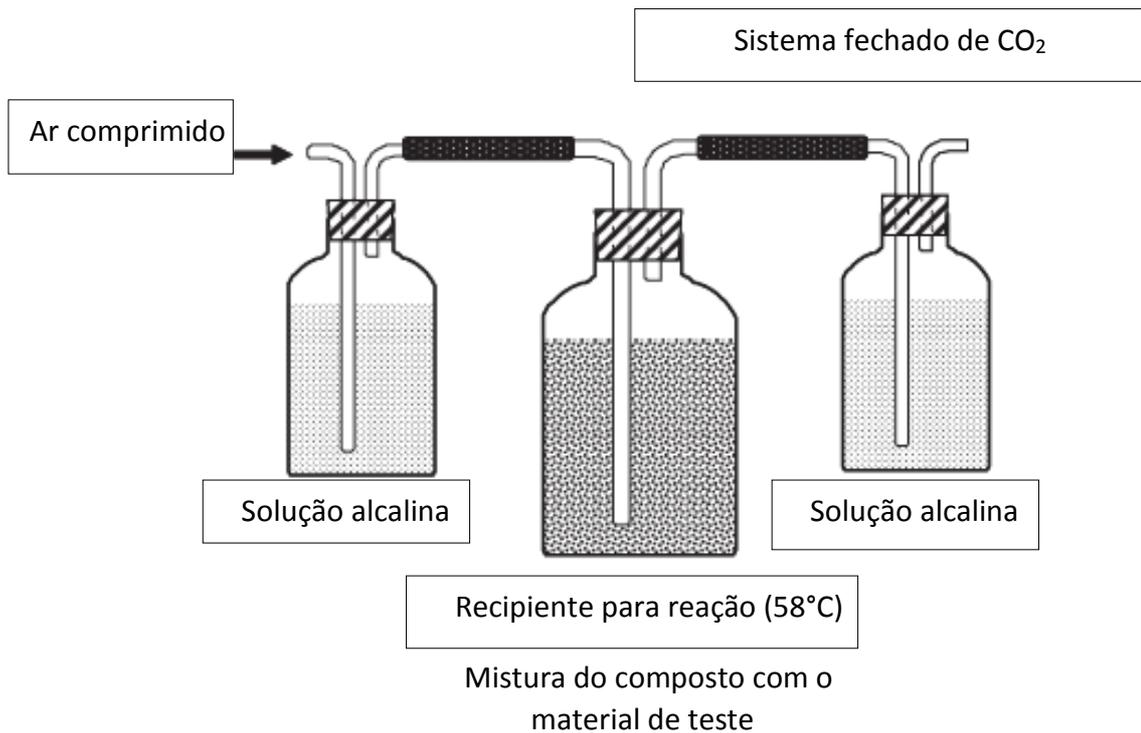


Figura 3.2 Método de avaliação de biodegradação segundo ISO 14855-1 utilizado na Mitsui Analysis and Consulting Service [19].

Jung e colaboradores [20] estudaram a incorporação de amido em PLA, utilizando como compatibilizantes o anidrido maleico (MA) e o amido termoplástico funcionalizado com anidrido maleico (MATPS).

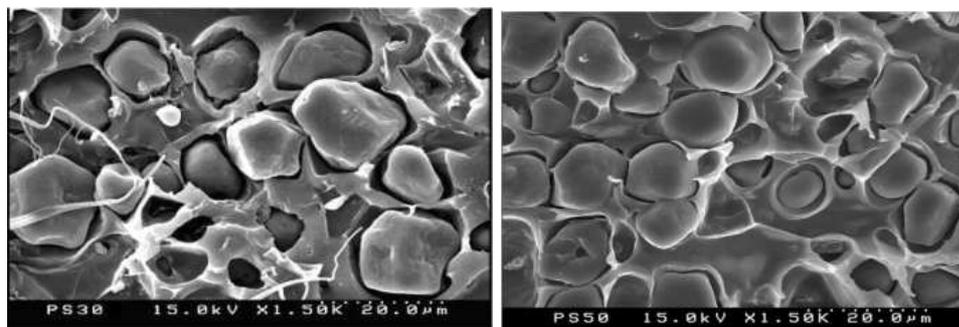
Analisando as propriedades térmicas através de DSC, foi observado que não houve alterações nas temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão cristalina (T_m). Apenas foi observado uma queda na temperatura de cristalização (T_c) nas composições de PLA contendo amido com anidrido maleico (MA) e nas composições de PLA com MATPS. Esta queda chegou a 15 °C para a composição com 30% de amido + MA e 30 °C para a composição contendo 15% de MATPS.

A cristalinidade das composições foi fortemente afetada pela presença do anidrido maleico. A cristalinidade chegou a 40% para a composição de PLA com 40% de amido + MA e 24% para a composição de PLA com 15% de MATPS. Esta cristalinidade deve ter sido causada pela nucleação proporcionada pelo amido e a degradação das cadeias do PLA, já que foi

observada uma queda no peso molecular das composições quando comparadas com o PLA puro.

As propriedades mecânicas são fortemente afetadas pela morfologia da composição.

No estudo de Jung, foi observado que para as composições de PLA com amido sem compatibilizantes, não havia ancoragem entre a matriz de PLA e os grânulos de amido, como pode ser observado na Figura 3.3.

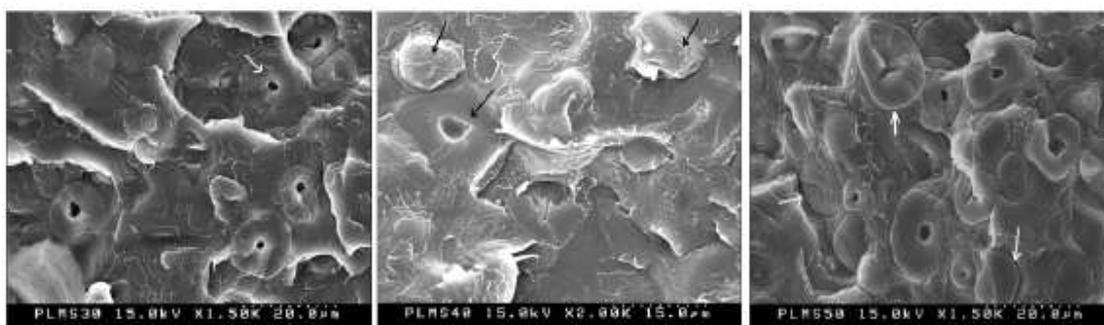


(a)

(b)

Figura 3.3 Microscopia das composições de PLA com amido sem compatibilizante. (a) 30% de amido (b) 50% de amido [20].

Para as composições de PLA compatibilizado com anidrido maleico + amido, observou uma boa ancoragem dos grânulos de amido na matriz de PLA evidenciada pela ausência de vazios e cavidades, conforme Figura 3.4.



(a)

(b)

(c)

Figura 3.4 Microscopia das composições de PLA compatibilizado com anidrido maleico e amido. (a)30% de amido (b) 40% de amido (c) 50% de amido [20].

E, para concluir as análises, foram observadas as composições de PLA com amido funcionalizado com anidrido maleico (MATPS), mostradas

na Figura 3.5.

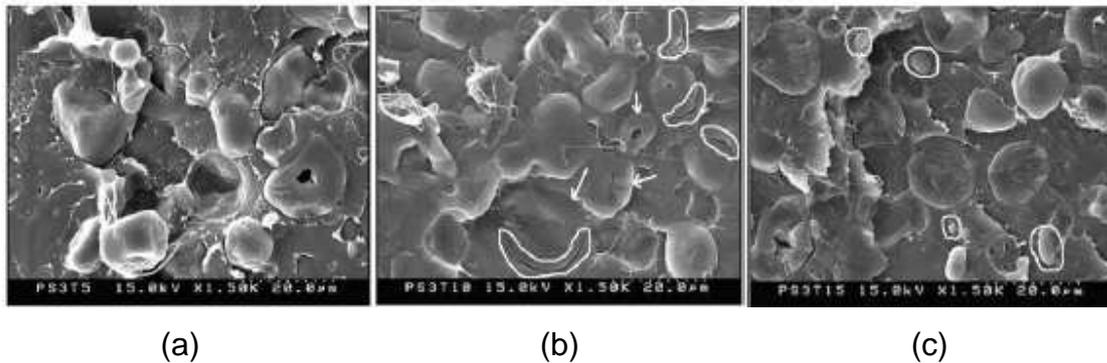


Figura 3.5 Microscopia das composições de PLA compatibilizado com anidrido maleico e amido. (a) 5% de MATPS (b) 10% de MATPS (c) 15% de MATPS [20].

Observou-se que para a composição contendo 5% de MATPS, ainda havia algumas cavidades e buracos, indicando que a quantidade de compatibilizante não foi suficiente para promover adesão do amido à matriz. Para as composições contendo 10 e 15% de MATPS, houve melhor adesão na interface entre amido e PLA, indicando que o MATPS pode ser um compatibilizante para a blenda de PLA com amido.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para a realização desta pesquisa foram utilizados PLA, cargas minerais (carbonato de cálcio, caulim e talco) e amido de milho.

➤ PLA

Fornecedor: NatureWorks

Na Tabela 4.1 estão apresentadas as especificações do PLA selecionado.

Tabela 4.1 Especificação do PLA utilizado

	ASTM	PLA 2002 D
Índice de fluidez	D 1238 (210°C/ 2,16 kg)	5 – 7 g/10min
Tensão na Ruptura	D 882	53 MPa
Resist. Tração Máxima	D 882	60 MPa
Módulo de tração	D 882	3,5 GPa
Alongamento	D 882	6,0 %
Resist. Impacto Izod, com entalhe	D 256	12,81 J/m

➤ **Cargas minerais**

Na Tabela 4.2 estão apresentadas as especificações das cargas minerais selecionadas.

Tabela 4.2 Especificações das cargas minerais utilizadas.

	Omycarb 1 T-AV	Talmag GM 7	4.1.1.1.1 Alphat	4.1.1.1.2 Glomax
Fornecedor	Omya	Magnesita	Imerys	Imerys
Carga	Carbonato de cálcio	Talco	Caulim	Caulim
Origem	Itália	Brasil	EUA	EUA
Alvura	94,5%	--		96,5%
Brancura	--	94,0%	92,3%	91,0%
D 50	1,7 µm	2,5 µm	0,6 µm	1,5 µm
D98	8,0 µm	7,0 µm	--	--
Absorção de óleo	18%	50%	95%	53 %
Insolúveis em HCl	0,3%	98%	--	--
pH	9	--	6,5	4,5
Área Superficial	--	8,0 m ² /g	--	9,0 m ² /g
Índice de refração	--	--	1,62	1,62
Gravidade específica	--	--	2,62	2,62
Tratamento superficial	Ácido esteárico	--	--	--

➤ **Amido**

Fornecedor: Corn Products

Na Tabela 4.3 estão apresentadas as especificações dos amidos pré-selecionados. Testes preliminares serão realizados para determinar o amido que tem melhor comportamento na matriz de PLA.

Tabela 4.3 Especificações dos amidos pré-selecionados.

	Amidex 3001	Foxhead 5804	Snowflake 6704
Método de obtenção	Obtido da industrialização de milho por via úmida.	Obtido através de esterificação do amido de milho.	Obtido por reação química com o amido de milho ceroso (waxy).
Umidade Máxima	14,0%	14,0%	14,0%
pH	4,5 – 5,5	4,0 – 6,0	4,5 – 6,0
Cinzas máximo	--	2,0%	--
SO ₂ máximo	--		30 ppm

OBS: Todos os dados das especificações das matérias primas foram informados pelos respectivos fornecedores.

4.2 Métodos

O desenvolvimento deste trabalho seguiu a seqüência apresentada na Figura 4.1.

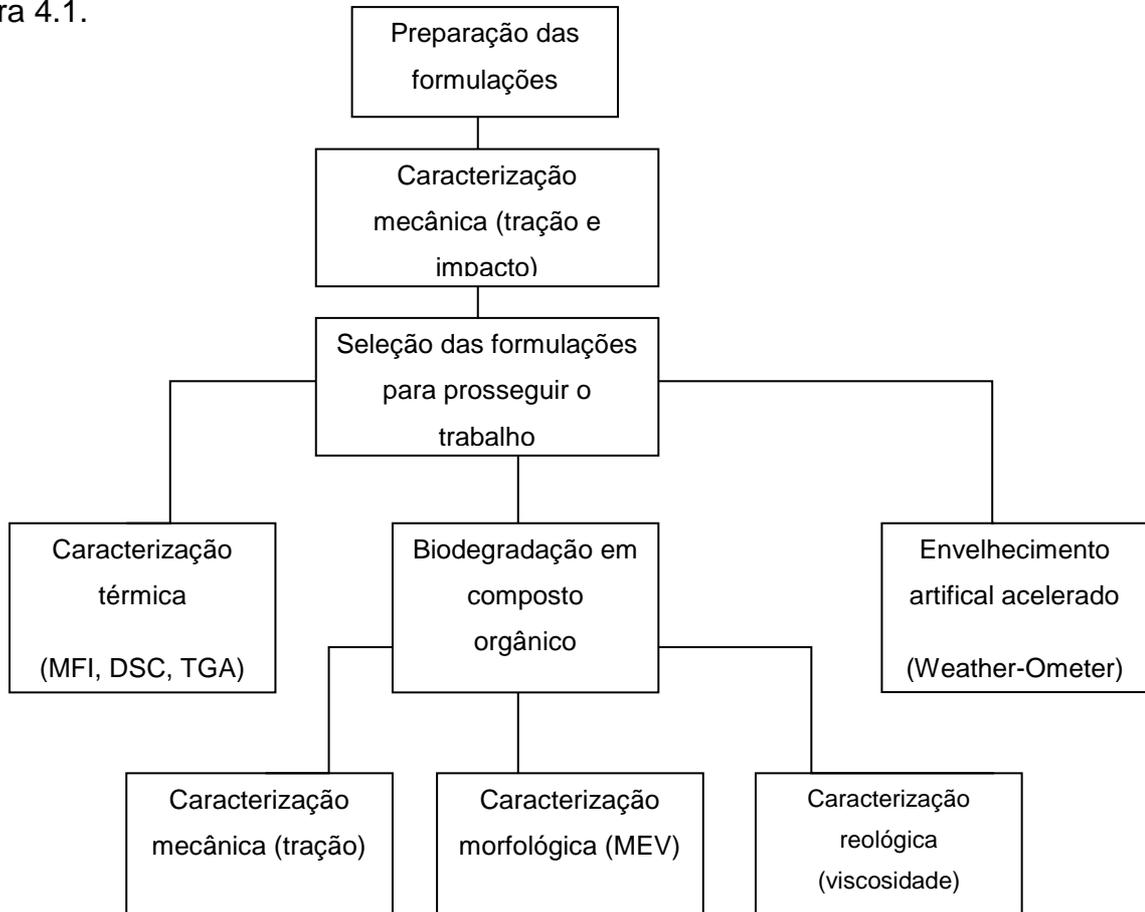


Figura 4.1 Etapas realizadas no desenvolvimento do trabalho.

4.2.1 Secagem do PLA e das cargas

O PLA é um termoplástico higroscópico que absorve a umidade do ar. Mesmo que em pequenas quantidades, a umidade provocará a hidrólise do PLA no estado fundido, reduzindo seu peso molecular. Como consequência as propriedades mecânicas do PLA diminuem, comprometendo a qualidade do produto final [42].

As recomendações para processamento do PLA são que o mesmo deverá conter um valor de no máximo 250 ppm de umidade. A temperatura de secagem deve estar compreendida entre 40 a 100°C e o tempo de secagem

dependerá do equipamento utilizado.

Para este estudo foi utilizado estufa com circulação de ar Soc. Fabbe modelo 170, a 60 °C por 24h, tanto para secar o PLA quanto para as cargas minerais e os amidos de milho, condição está, estabelecida em trabalhos anteriores realizados no Laboratório de Polímeros Biodegradáveis (UFSCar).

4.2.2 Preparação dos compostos

Os compostos de PLA com cargas foram preparados em escala de laboratório utilizando extrusora dupla rosca co-rotacional Imacom modelo DRC 30:40 IF (diâmetro de rosca de 30mm e razão L/D correspondente a 40).

A preparação dos compostos seguiu o fluxograma da Figura 4.2:

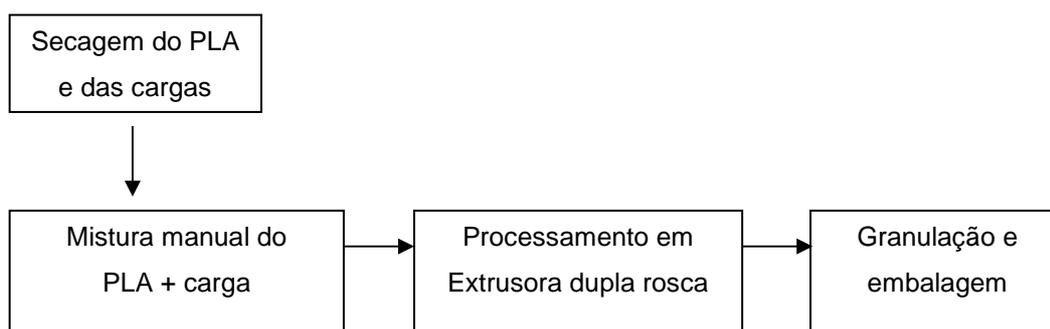


Figura 4.2 Fluxograma de preparação das composições do estudo.

Foram preparadas as formulações apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Formulações de compostos preparadas.

Formulação	Carga	Composição
1	Carbonato de cálcio	PLA 2002 D + 30% Omyacarb 1TAV
2	Talco	PLA 2002 D + 30% Talmag GM7
3	Talco	PLA 2002 D + 30% Talmag GM7 compactado
4	Caulim calcinado	PLA 2002 D + 30% Glomax LL
5	Caulim calcinado	PLA 2002 D + 30% Alphatex HP
6	Amido de milho	PLA 2002 D + 30% Foxhead 5804
7	Amido de milho	PLA 2002 D + 30% Amidex 3001
8	Amido de milho	PLA 2002 D + 30% Snowflake 6704

As condições de processamento (extrusão) das misturas e os perfis de temperatura da extrusora estão apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6 respectivamente.

Tabela 4.5 Condições utilizadas na extrusão das misturas

Parâmetro	Formulação							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Dosador (rpm)	4	4	4,2	4,2	5,0	3	3	3
Rosca (rpm)	200	200	200	200	200	200	200	200
Torque (%)	50	20	60	36	44	20	20	20

Tabela 4.6 Perfil de temperatura utilizado na extrusão das misturas

Zonas	Perfil temperatura (°C)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	bico
Temperatura	93	110	170	180	187	195	195	195	190	190	200

4.2.3 Injeção dos corpos de prova

Os corpos de prova das misturas foram injetados em Injetora Arburg All Rounder modelo 270V 300-120, com os parâmetros apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Parâmetros utilizados na injeção dos corpos de prova.

Parâmetro	Formulação							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura bico (°C)	190	190	195	195	195	195	190	190
Temperatura Z2 (°C)	185	185	190	190	190	190	180	175
Temperatura Z3 (°C)	180	180	180	180	180	180	175	170
Temperatura Z4 (°C)	160	160	160	160	160	160	160	155
Pressão injeção (bar)	50	55	40	40	40	40	50	55
Velocidade de injeção (cm/s)	25	20	10	15	15	15	25	35
Pressão de recalque (bar)	30	30	15	20	20	20	20	25
Tempo de recalque (s)	4	2	6	3	3	2	4	2
Tempo de resfriamento (s)	35	30	30	30	30	25	30	30

4.2.4 Caracterização

Os corpos de prova preparados foram submetidos a:

4.2.4.1 Avaliação de índice de fluidez

O índice de fluidez é um ensaio utilizado para resinas termoplásticas e que mede indiretamente a viscosidade do polímero fundido. Quanto maior a

massa molar do polímero, maior será sua resistência ao fluxo e menor o índice de fluidez.

As medidas para avaliar a influência dos aditivos minerais na viscosidade do PLA, foram realizadas nos grânulos após secagem, utilizando plastômetro da DSM Instrumentação, modelo MI-1.

As condições utilizadas no ensaio foram de acordo com a ASTM D1238 [45], na condição de 190 °C /2,16 kg.

4.2.4.2 Avaliação de propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas avaliadas foram a partir de ensaios de tração e impacto.

No ensaio de tração foi medido a força necessária para escoar e romper o corpo de prova de PLA. Os dados obtidos foram módulo elástico, tensão de escoamento e ruptura, deformação de escoamento e na ruptura.

O ensaio foi realizado conforme ASTM D638 [46], em Máquina Universal de Ensaio Instron, modelo 5569, distância entre garras de 100mm, velocidade de ensaio de 5mm/min e célula de carga de 50kN.

Na resistência ao impacto Izod com entalhe, foi medida a energia absorvida pelo corpo de prova com o impacto de um martelo de 2J, conforme ASTM D256 [47], em temperatura ambiente.

O ensaio de impacto Izod foi realizado em máquina de impacto Ceast, modelo 6545 100.

4.2.4.3 Avaliação do comportamento térmico

As propriedades térmicas foram avaliadas através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA).

O DSC é uma técnica que mede o calor absorvido ou liberado pela amostra, através da temperatura desta amostra comparada com a temperatura da referência, quando ambas são submetidas a uma mesma fonte de calor.

As variações positivas ($\Delta T > 0$) indicam eventos exotérmicos, por exemplo, a cristalização do polímero. Eventos endotérmicos, onde ocorre o pico de fusão, são indicados por variações negativas ($\Delta T < 0$).

O equipamento utilizado para este ensaio foi DSC de fluxo de calor da TA Instruments, Modelo DSC Q100. As amostras (5 a 10 mg) foram retiradas de pellets das composições preparadas e do material PLA virgem.

A faixa de temperatura do ensaio foi de 25 a 200°C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, com dois aquecimentos, isoterma de 3 minutos a 200°C no final do primeiro aquecimento.

A Termogravimetria é uma técnica que mede a variação de massa da amostra conforme esta é submetida a uma elevação de temperatura controlada.

O equipamento utilizado para este ensaio foi da TA Instruments, Modelo DSC Q100. As amostras foram retiradas de pellets das composições preparadas e o fluxo de temperatura foi de 20 °C/min, de 25 a 600 °C.

4.2.4.4 Avaliação das propriedades morfológicas

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi analisada a distribuição e as interfaces do amido com a matriz de PLA.

O equipamento utilizado foi Microscópio Eletrônico Quanta 400 – FEI, do CCDM (Centro e Caracterização e Desenvolvimento de Materiais, UFSCar).

As amostras avaliadas foram da composição 6 (PLA + amido), antes e após biodegradação de 120 dias em composto orgânico.

4.2.4.5 Avaliação da biodegradabilidade

Através dos ensaios de biodegradação, avaliou-se as interferências dos aditivos minerais no tempo e na eficiência da biodegradação.

Este ensaio foi baseado no Teste de Sturm, que consiste em enterrar amostras em composto orgânico ativo, avaliando a biodegradação através da perda de massa e alteração do aspecto visual.

O solo utilizado no ensaio foi um fertilizante orgânico composto produzido com materiais orgânicos de origem vegetal e esterco de aves, fornecido pela Provaso Indústria e Comércio de Fertilizantes Orgânicos Ltda.

As especificações técnicas do composto orgânico estão apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Especificação técnica do composto orgânico utilizado no ensaio de biodegradação.

Característica	Valor
Teor de Nitrogênio	1,0 %
Teor de Carbono	15,0%
Relação Carbono/Nitrogênio	18
Umidade	45%
pH	6,0
CTC	300
CTC/C	20
Natureza física	Farelado grosso

As amostras submetidas à biodegradação foram os corpos de prova de tração.

Foram enterradas 20 amostras de cada composição escolhida, sendo que a cada 30 dias eram retirados 5 corpos de prova para avaliação de perda de massa e verificação das propriedades mecânicas de tração.

Os períodos de biodegradação considerados foram 30, 60, 90 e 120 dias.

A cada 7 dias o sistema foi irrigado com 500ml de água.

As instalações preparadas para os sistemas de biodegradação estão apresentadas na Figura 4.3.

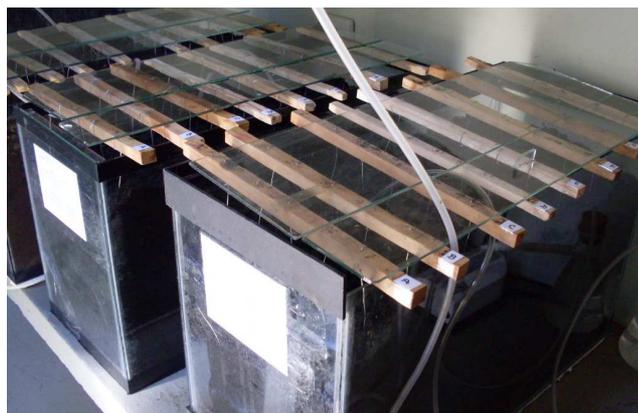


Figura 4.3 Sistemas de biodegradação em composto orgânico.

4.2.4.6 Avaliação da viscosidade intrínseca do polímero (ASTM D446)[48]

Através do método de viscosidade de soluções, é possível avaliar a influência da biodegradação no peso molecular do PLA.

A viscosidade é uma medida do tamanho ou extensão no espaço, das moléculas poliméricas. Esta medida se relaciona empiricamente com o peso molecular.

Soluções viscosas são produzidas por polímeros em solventes, devido ao enrolamento aleatório das cadeias poliméricas em solução. O enrolamento é em função das forças de interação polímero / solvente. Um bom solvente termodinâmico é aquele que favorece os contatos polímero / solvente e que propicia expansão das cadeias e conseqüentemente o aumento do volume livre entre as mesmas.

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ da solução, obtida experimentalmente, é relacionada ao peso molecular viscosimétrico médio (\overline{M}_v) através da equação de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K \times (\overline{M}_v)^a$$

Onde K e a são constantes para um dado polímero a uma determinada temperatura.

O viscosímetro utilizado neste trabalho foi o tipo Ubbelohde, conforme Figura 4.4, com constante igual a 0,005 cSt/s, conforme ASTM D446.

O solvente utilizado foi o clorofórmio, a 30°C.

Os parâmetros da Equação de Mark-Houwink para o PLA solubilizado em clorofórmio a 30°C são [49] :

$$K = 5,45 \cdot 10^{-4} \text{ dL/g}$$

$$a = 0,73$$

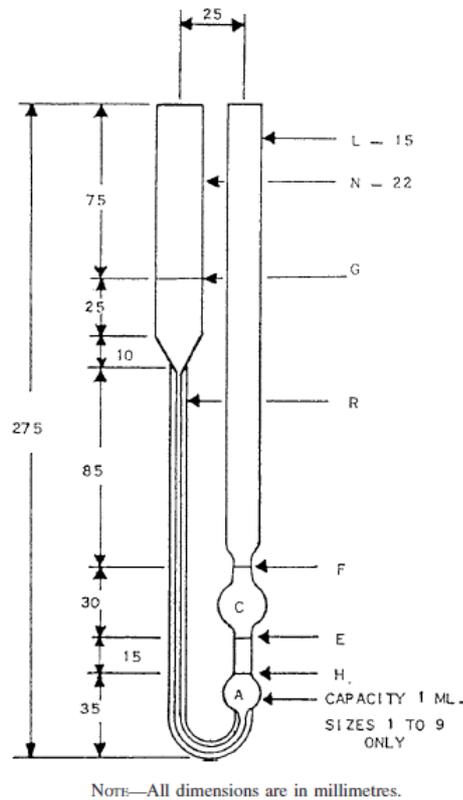


Figura 4.4 Viscosímetro de Ubbelohde [48].

As medidas de viscosidade de uma solução se realizam pela comparação do tempo de fluxo (t), tempo requerido para que um volume determinado de solução de polímero passe através do tubo e do tempo de fluxo (t_0) do solvente puro. A partir de t , t_0 e da concentração do polímero (C), se obtém as viscosidades abaixo:

- viscosidade relativa: $\eta_r = t/t_0 = \eta_{\text{solução}} / \eta_{\text{solvente}}$ (adimensional)

- viscosidade específica: $\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t - t_0)/t_0$ (adimensional)

- viscosidade reduzida: $\eta_{red} = \eta_{sp} / C$ (em dL/g)

- viscosidade inerente: $\eta_{inh} = (\ln \eta_r) / C$ (em dL/g)

- viscosidade intrínseca: $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{inh} = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sp} / C$ (em dL/g)

5 RESULTADOS

5.1 PARTE 1

5.1.1 Processamento em extrusora

Os compostos de PLA com as cargas minerais e o amido foram preparados em extrusora dupla rosca co-rotacional Imacom modelo DRC 30:40 IF (diâmetro de rosca de 30mm e razão L/D correspondente a 40) e em seguida granulados.

Na Tabela 5.1 estão apresentadas as formulações preparadas.

Tabela 5.1 Formulações de compostos preparadas.

Formulação	Composição	Carga
1	PLA 2002 D + 30% Omyacarb 1TAV	Carbonato de cálcio
2	PLA 2002 D + 30% Talmag GM7	Talco
3	PLA 2002 D + 30% Talmag GM7 compactado	Talco
4	PLA 2002 D + 30% Glomax LL	Caulim calcinado
5	PLA 2002 D + 30% Alphatex HP	Caulim calcinado
6	PLA 2002 D + 30% Foxhead 5804	Amido de milho
7	PLA 2002 D + 30% Amidex 3001	Amido de milho
8	PLA 2002 D + 30% Snowflake 6704	Amido de milho

5.1.2 Caracterização Mecânica

Foram injetados corpos de prova de tração e impacto de cada formulação e do PLA puro, para caracterização mecânica.

O ensaio de tração foi realizado a 5mm/mim, com extensômetro.

Os resultados estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Resultados de tração e impacto das composições e do PLA puro.

	Formulações								
	PLA puro	1	2	3	4	5	6	7	8
Tensão Esc (MPa)	64,2	48,7	67,7	69,8	51,9	55,4	55,4	30,9	48,5
Deform Esc (%)	2,6	1,5	1,5	1,4	1,1	1,2	1,2	0,97	1,5
Módulo (GPa)	3,5	5,0	9,0	10,3	6,3	6,3	6,3	3,6	4,1
Módulo 0.5% (GPa)	3,5	4,9	8,3	9,0	5,9	6,1	6,0	3,5	3,9
Tensão Rup (MPa)	55,6	47,7	67,4	69,7	51,9	55,2	55,2	30,9	48,5
Deform Rup (%)	4,6	1,6	1,5	1,4	1,1	1,2	1,2	1,0	1,5
Resist Impacto (J/m)	26,2	20,3	27,5	23,7	18,6	17,8	13,1	13,1	13,5

Com a análise dos resultados da Tabela 5.2, foi decidido prosseguir os trabalhos de caracterização e biodegradação com as seguintes formulações:

- PLA 2002 D puro: como referência
- Formulação 2: PLA 2002 D + 30% Talmag GM7 (Talco)

Comparando as formulações contendo talco (2 e 3), ambas apresentaram propriedades mecânicas similares, já que as características das cargas eram as mesmas, apenas com a diferença na forma física, onde na formulação 3 o talco era compactado. Foi selecionada a formulação 2 por apresentar uma resistência ao impacto levemente superior, similar à resina de PLA pura.

- Formulação 4: PLA 2002 D + 30% Glomax LL (Caulim calcinado)

Para as formulações contendo caulim calcinado (4 e 5), os resultados de resistência mecânica foram superiores para a formulação 5, podendo estar relacionado com o tamanho da partícula de caulim ser menor que a da formulação 4. Para efeitos comparativos, foi selecionada a formulação 4, já que o tamanho da partícula ($D_{50}=1,5 \mu\text{m}$) é mais próximo do D_{50} das demais cargas minerais utilizadas no estudo.

- Formulação 6: PLA 2002 D + 30% Foxhead 5804 (Amido de milho)

Dentre as três composições com amido (6,7 e 8), a composição 6 foi a que obteve melhores resultados de módulo elástico e tensão de escoamento. Observou-se que a resistência ao impacto das formulações com amido tiveram uma perda de aproximadamente 50% de resistência ao impacto em relação ao PLA puro.

De maneira geral, as cargas minerais e os amidos aumentaram a rigidez da matriz polimérica, fato evidenciado pelo incremento no Módulo Elástico de Tração e na queda da resistência ao impacto.

As melhores propriedades dentre as cargas testadas foram conseguidas para os talcos, tanto com relação a módulo elástico, tensão de escoamento e resistência ao impacto.

5.2 PARTE B

5.2.1 Caracterização Térmica

5.2.1.1 Termogravimetria (TGA)

As formulações 2, 4, 6 e o PLA puro foram submetidos à análises térmicas por Termogravimetria, sob taxa de aquecimento de 20 °C/min, de 25 a 600 °C.

Todas as amostras foram retiradas de grânulos, ou seja, material sem ser submetido à biodegradação.

As Figuras 5.1 a 5.7 mostram as curvas obtidas.

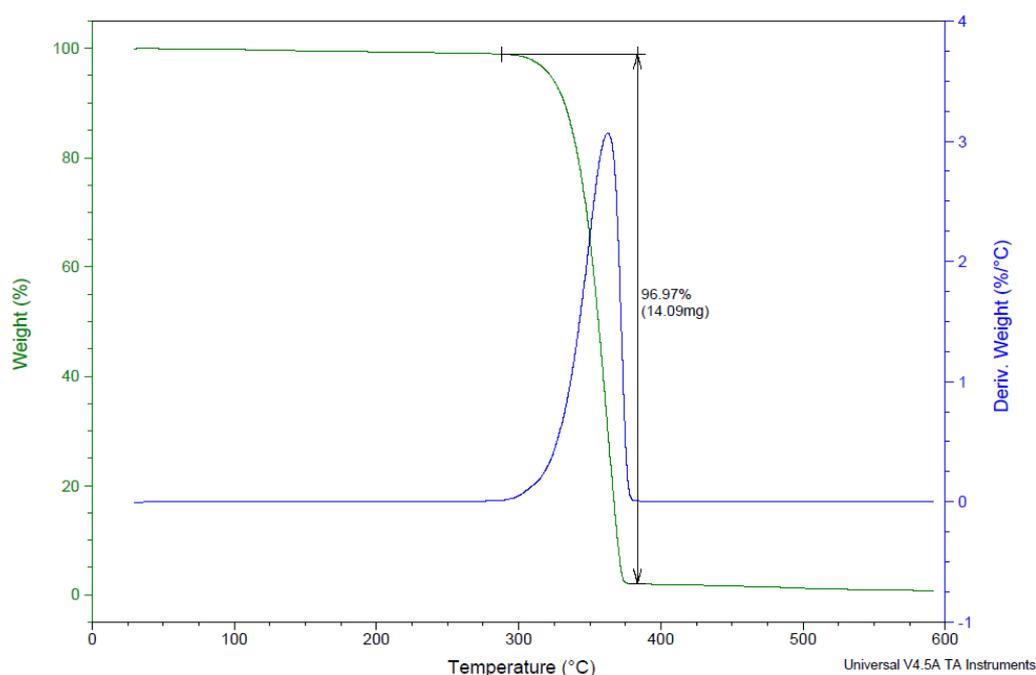


Figura 5.1 Curva de TGA para o PLA puro

Observa-se que a perda de massa do PLA ocorre na faixa de 250 a 360°C e que há uma massa residual de 3,0%. Esta massa residual pode estar associada a componentes inorgânicos utilizados na polimerização do PLA.

No caso da composição PLA + talco, as curvas de TGA para três amostras analisadas, mostraram que houve grande dificuldade na incorporação do talco ao PLA na configuração de extrusora utilizada, pois a quantidade de resíduo que restou a 600°C foi de apenas 13%, sendo que 3% são relativos aos resíduos do próprio PLA. Sendo assim, o teor real de talco foi de apenas

10%. Mesmo com um teor menor, como o talco é uma carga com tendência a ser reforçante, o estudo desta composição continuou sendo considerado.

As curvas de TGA para as três amostras da composição PLA + talco estão apresentadas nas Figuras 5.2 a 5.4.

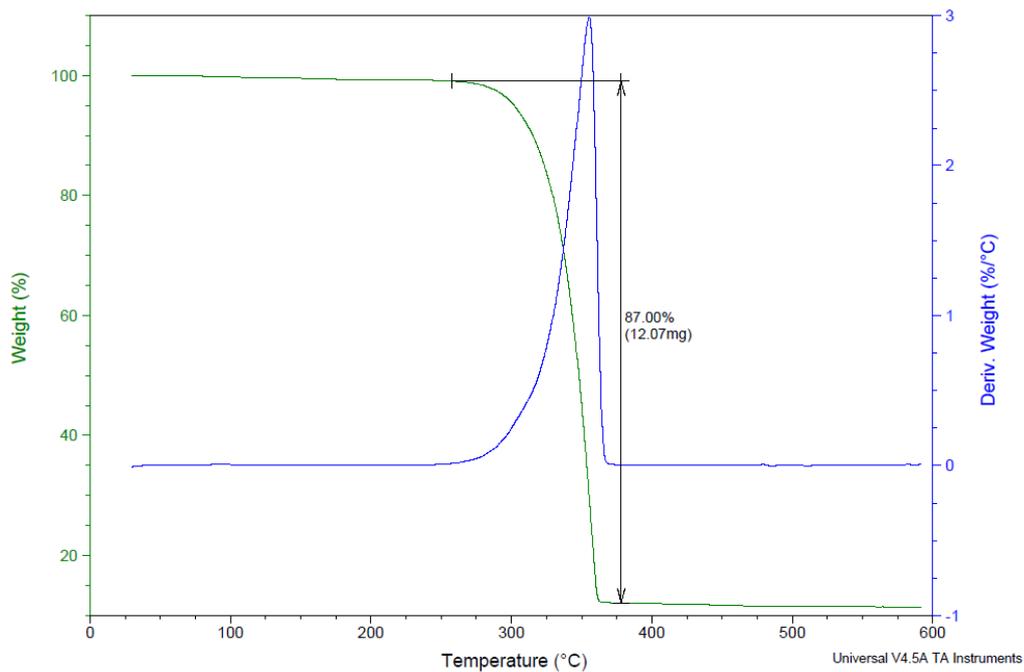


Figura 5.2 Curva de TGA para o PLA + talco. Primeira amostra.

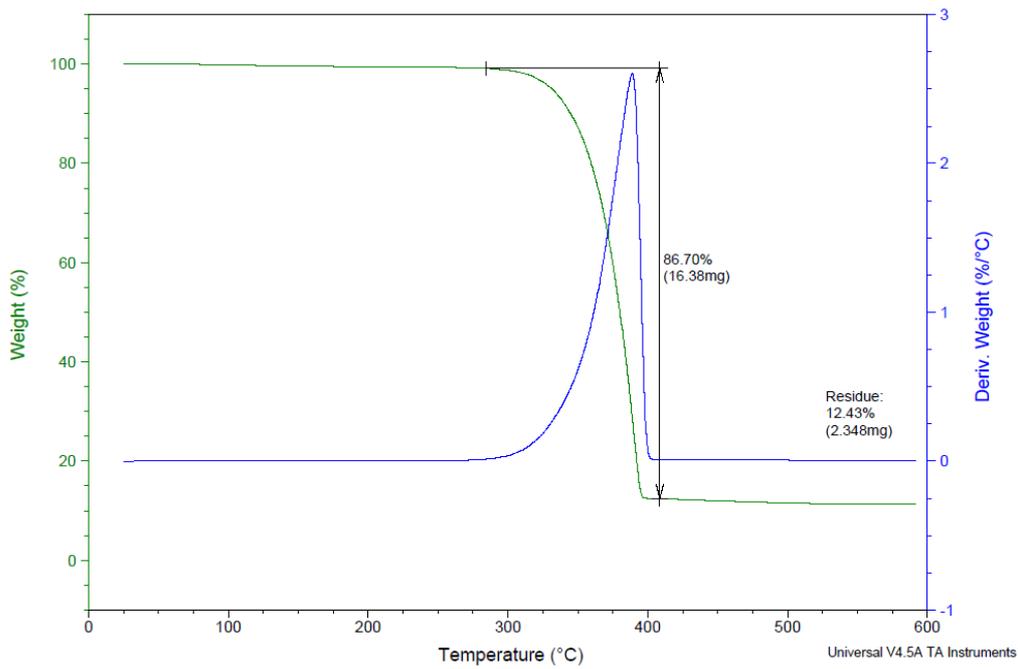


Figura 5.3 Curva de TGA para o PLA + talco. Segunda amostra.

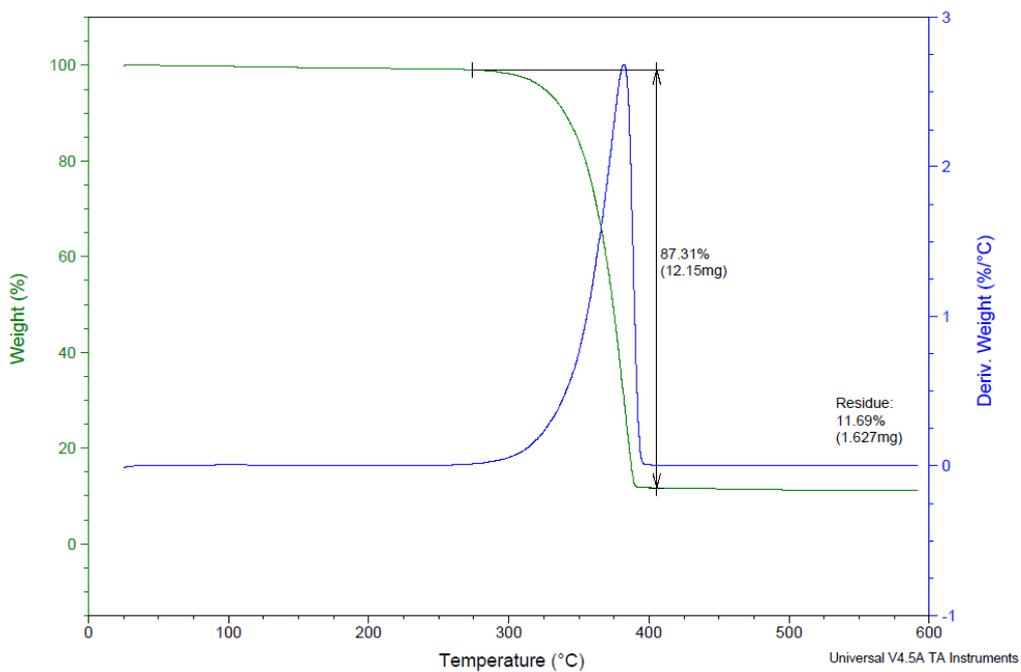


Figura 5.4 Curva de TGA para o PLA + talco. Terceira amostra.

Na Figura 5.5 está a sobreposição das três curvas anteriores, onde pode-se observar a reprodutibilidade das amostras.

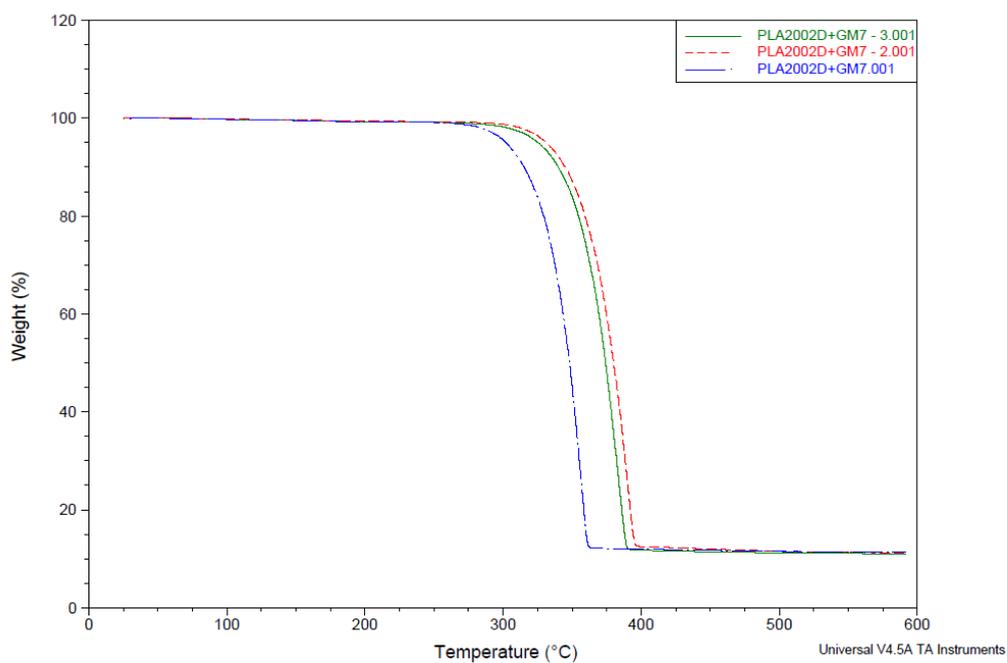


Figura 5.5 Curvas de TGA para as três amostras de PLA + talco.

Para o caulim, observa-se na Figura 5.6 que o valor nominal de carga ficou em 27%, considerando que 3,0% são relativos aos resíduos do PLA.

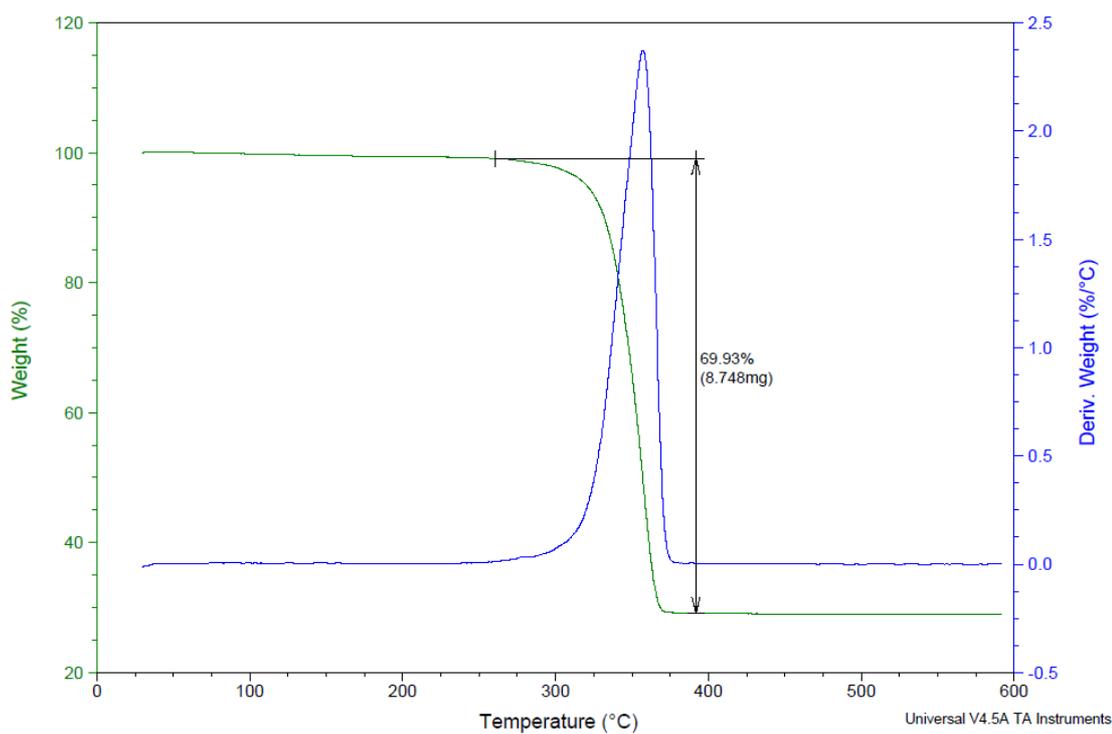


Figura 5.6 Curva de TGA para o PLA + caulim.

Para analisar a composição de PLA + amido, primeiramente foi analisando o comportamento do amido no TGA, sob as mesmas condições de ensaio utilizadas para as composições.

Na Figura 5.7 está apresentada a curva de TGA para o amido utilizado no estudo.

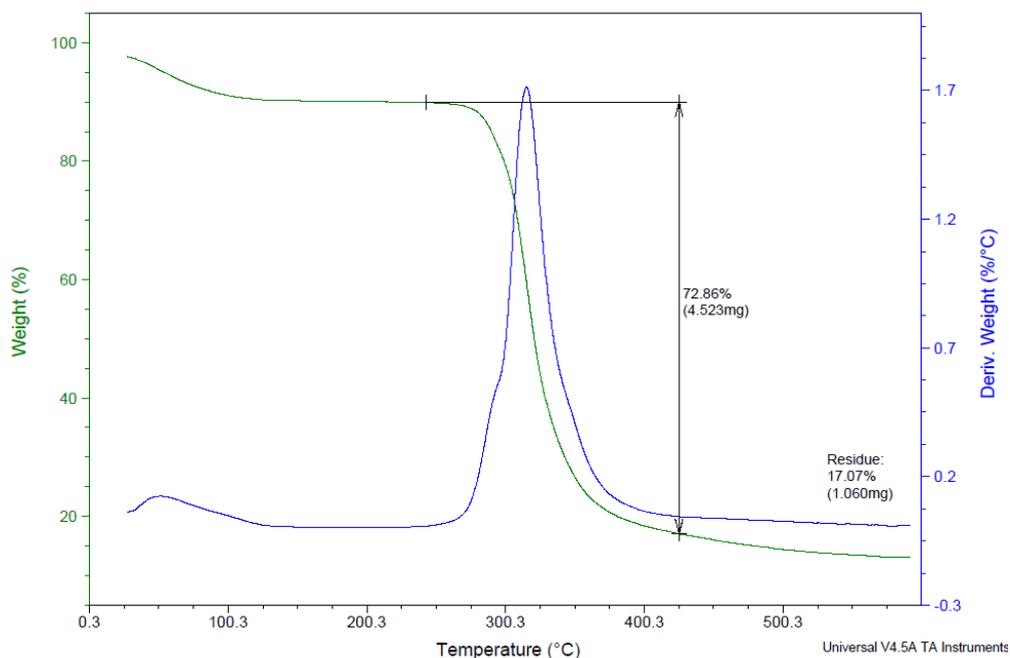


Figura 5.7 Curva de TGA para o amido.

Observa-se que a faixa de temperatura para a degradação do amido é de 250°C até aproximadamente 430°C, e a quantidade de resíduo é de 17,0%.

Na Figura 5.8 está apresentada a curva de TGA para a composição PLA + amido.

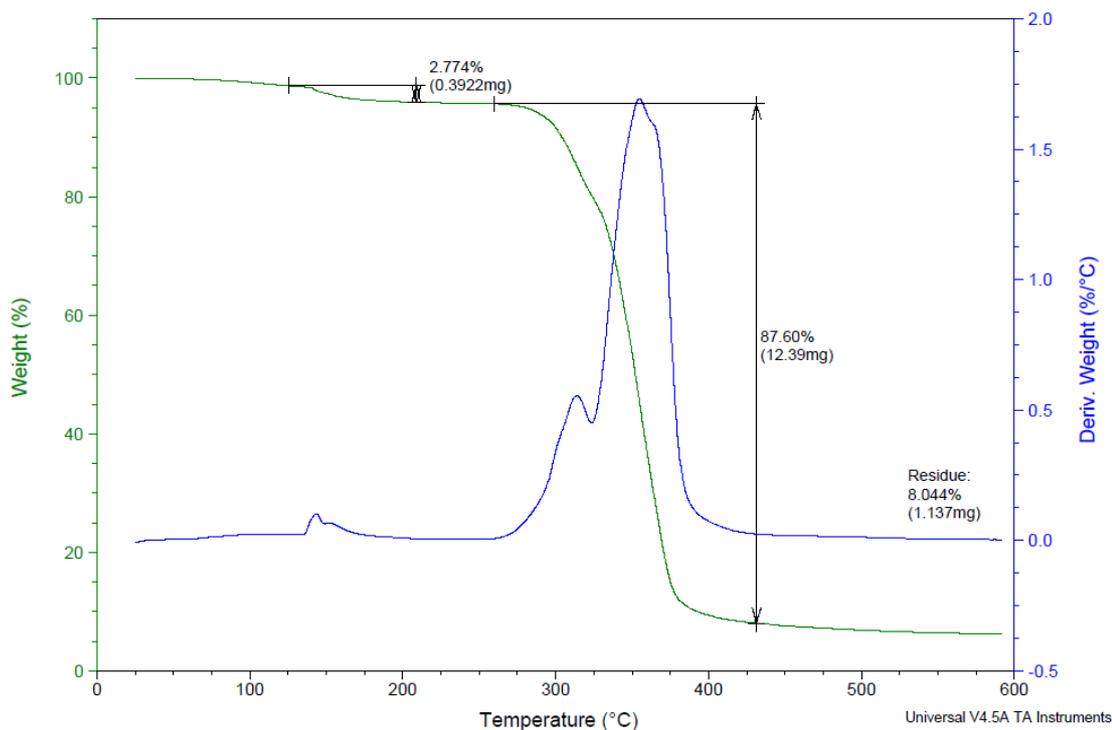


Figura 5.8 Curva de TGA para o PLA + amido

Devido à degradação térmica do PLA e do amido ocorrer simultaneamente, através da quantidade de resíduo de 8,0% e baseado nas quantidades de resíduo de ambos os componentes isolados, é possível calcular o valor aproximado de amido incorporado no PLA.

Massa inicial de amostra: 14,139mg (4,2417mg de amido + 9,8973mg de PLA)

Resíduo de PLA teórico: 0,2969mg (equivalente a 3,0% da massa inicial)

Resíduo de amido teórico: 0,7210mg (equivalente a 17,0% da massa inicial)

Resíduo de PLA + resíduo de amido teórico: 1,017mg

Massa de resíduo da composição obtido no TGA: 1,137mg

Portanto o teor nominal de amido está bem próximo de 30%.

5.2.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As formulações 2, 4 e 6 e o PLA puro foram submetidas à análise por DSC sob o mesmo ciclo de aquecimento/resfriamento, com o objetivo de avaliar se as cargas minerais e o amido interferiram na cristalização do PLA.

A partir das curvas de segundo aquecimento, foram coletados os dados da Tabela 5.3. Para os valores de ΔH_m , foi feita uma correção nos valores obtidos nas curvas, para normalizar a entalpia de fusão para a massa do PLA, excluindo a massa de aditivos (cargas e amido).

Considerando que a entalpia de fusão do PLA hipoteticamente 100% cristalino é 93,6 J/g [41], calculou-se o grau de cristalinidade de cada composição.

Na Tabela 5.3 estão as temperaturas de transição e a cristalinidade do polímero e das composições estudadas, considerando as quantidades reais de cargas minerais e de amido.

Tabela 5.3 Propriedades térmicas obtidas para o PLA no segundo aquecimento em DSC das composições.

Composições	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH_m corrigido(J/g)*	Grau de cristalinidade (%)
PLA puro	59	149	35,7	38
PLA + talco	59	151	30,94	33
PLA + caulim	60	149	42,61	45
PLA + amido	59	151	19,55	20

*Considerando o valor real de cargas minerais e de amido par as respectivas composições.

Praticamente não houve alterações nas temperaturas de fusão e de transição vítrea com a incorporação das cargas.

As alterações foram observadas apenas no grau de cristalinidade. O talco e o amido reduziram a cristalização do PLA. Para o caso do amido, a

crystalinity caiu 63% em comparação com o PLA puro. Para o talco a queda foi de 29%.

Com o caulim, houve um acréscimo de 18% na cristalinidade do PLA.

Nas Figuras 5.9 a 5.13 estão as curvas de DSC do PLA puro e das composições.

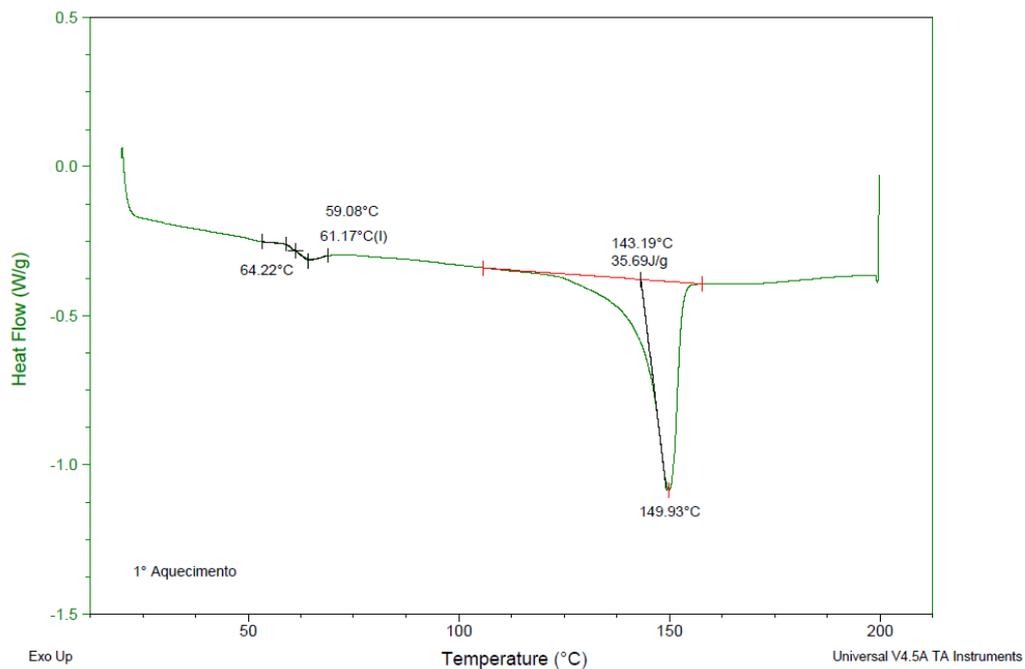


Figura 5.9 Curva de DSC do primeiro aquecimento do PLA puro

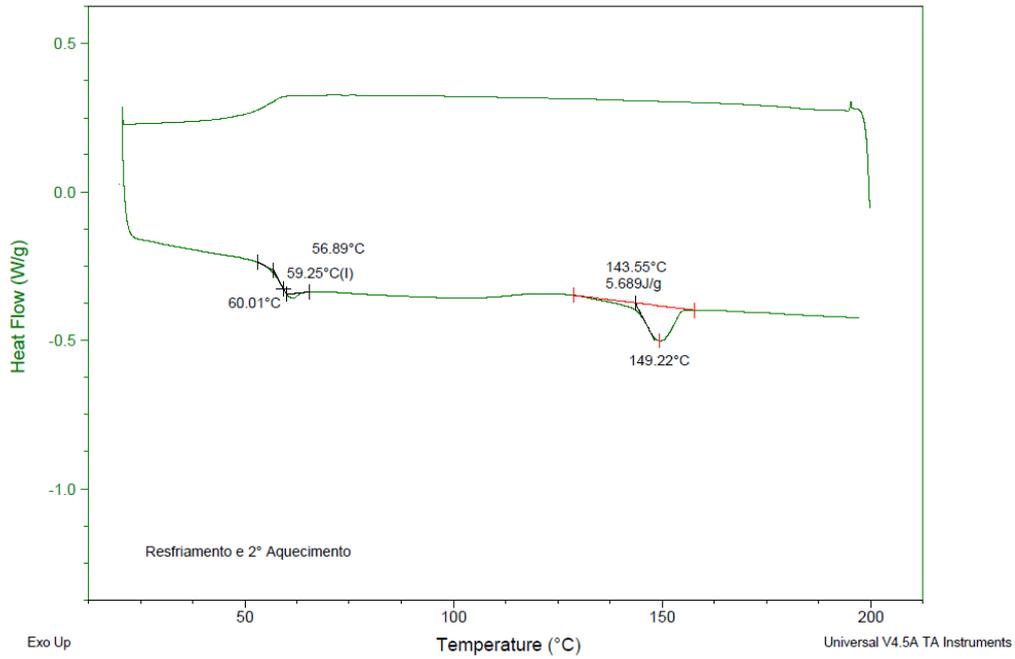


Figura 5.10 Curva de DSC do resfriamento e segundo aquecimento do PLA puro

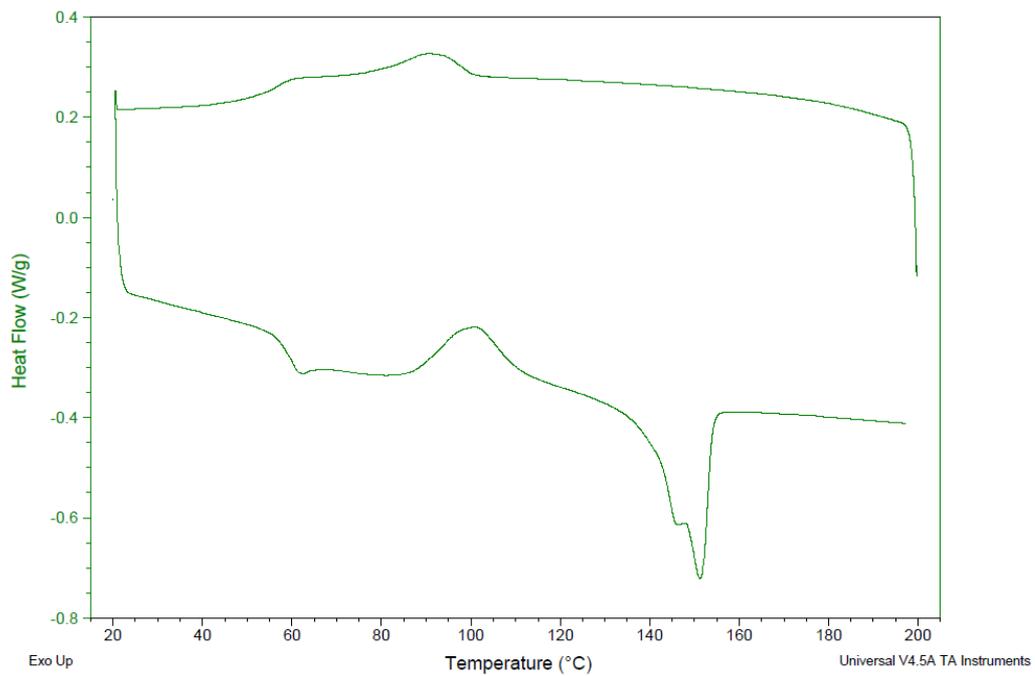


Figura 5.11 Curva de DSC para o PLA + talco

No caso do PLA + talco, observou-se na curva da Figura 5.11 que houve uma cristalização a partir do fundido e outra cristalização no segundo aquecimento entre T_g e T_m , ou seja, o talco agiu como nucleante nesta composição.

Esta cristalização causou heterogeneidade de cristais, gerando, um pico de fusão diferenciado, devido à fusão de cristais em temperaturas distintas.

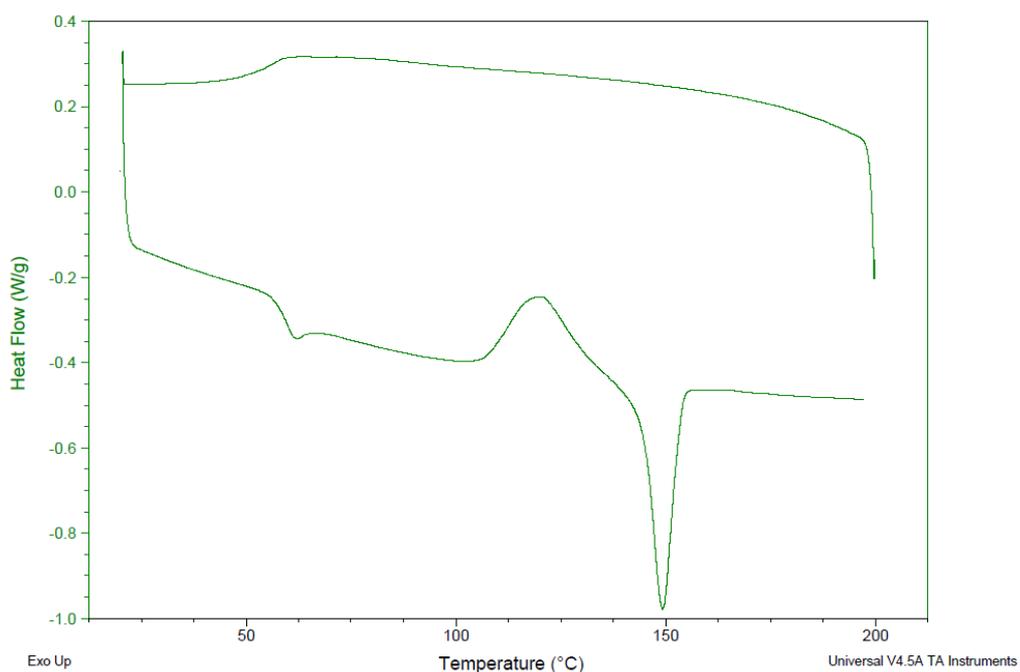


Figura 5.12 Curva de DSC para o PLA + caulim

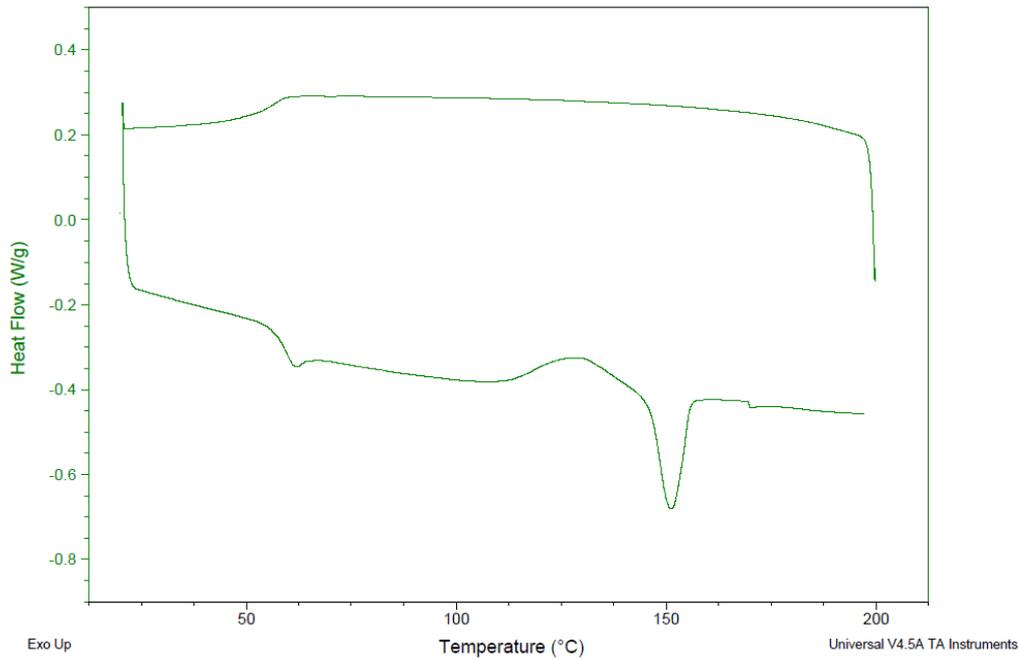


Figura 5.13 Curva de DSC da composição PLA + amido

Nas Figuras 5.12 e 5.13, observou-se que tanto para o caulim quanto para o amido, a cristalização do PLA ocorreu durante o segundo aquecimento, a partir do estado sólido e que a fusão dos cristais se deu de forma homogênea.

5.2.2 Índice de fluidez

Grânulos das formulações selecionadas (2, 4 e 6) e do PLA puro foram ensaiados no plastômetro a 190 °C/2,16kg.

Os resultados encontrados estão na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Resultados encontrados para o índice de fluidez, a 190°C, 2,16 Kg

Formulação	MFI (g/10min)
PLA puro	8,3
PLA + talco	17,8
PLA + caulim	31,8
PLA + amido	35,2

A incorporação de cargas minerais e amido reduziram a viscosidade do PLA, facilitando o escoamento do fundido. Este aumento na fluidez pode estar relacionado tanto à presença das cargas quanto à degradação do polímero ocorrida no processamento das formulações.

O talco, por apresentar estrutura lamelar assim como o caulim, já que as lamelas devido ao escorregamento facilitam o fluxo do polímero. Assim a composição de PLA + talco deveria ter apresentado maior índice de fluidez, porém como o valor nominal de carga na composição foi apenas de 10%, o MFI desta composição acabou sendo inferior à composição com o caulim.

5.2.3 Biodegradação

Conforme os corpos de prova foram sendo retirados do composto orgânico, observou-se que os mesmos tinham absorvido água, o que era evidente devido ao aumento de massa e das dimensões.

Após diversas tentativas de estabilização dos pesos dos corpos de prova, o procedimento definido foi que conforme eles eram retirados do solo, os corpos de prova ficaram em estufa a 50 °C, por 7 dias.

As massas obtidas após secagem foram comparadas com as massas dos corpos de prova estabilizados em temperatura ambiente e umidade controlada (50% ± 5), antes de serem submetidos à biodegradação.

Os resultados de perda de massa ao longo do tempo de biodegradação estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 Perda de massa cumulativa dos corpos de prova submetidos à biodegradação em composto orgânico.

Perda de massa das composições (%)				
Formulação	30 dias	60 dias	90 dias	120 dias
PLA puro	0,58	0,83	0,54	0,53
PLA + talco	0,32	0,29	0,29	0,25
PLA + caulim	0,44	0,73	0,41	0,27
PLA + amido	2,02	4,50	5,29	7,33

Considerando que o talco e o caulim, são cargas minerais não biodegradáveis, observou-se pelos resultados que o PLA contendo estas cargas biodegradou menos em relação ao PLA puro. Na Tabela 5.6, estão apresentados os resultados de biodegradação em massa (mg) de PLA. Os resultados são a média da perda de peso do PLA para os 5 corpos de prova retirados por período.

Tabela 5.6 Perda de massa de PLA nos corpos de prova submetidos à biodegradação em composto orgânico.

Perda de massa de PLA (mg)				
Formulação	30 dias	60 dias	90 dias	120 dias
PLA puro	0,0592	0,0858	0,0552	0,0546
PLA + talco	0,0290	0,0255	0,0255	0,0223
PLA + caulim	0,0401	0,0667	0,0369	0,0245

Na Figura 5.14 é possível visualizar a perda de massa do PLA ao longo do tempo de biodegradação e verificar que houve um pico de biodegradação em 60 dias, tanto para o PLA puro quanto para o PLA com caulim.

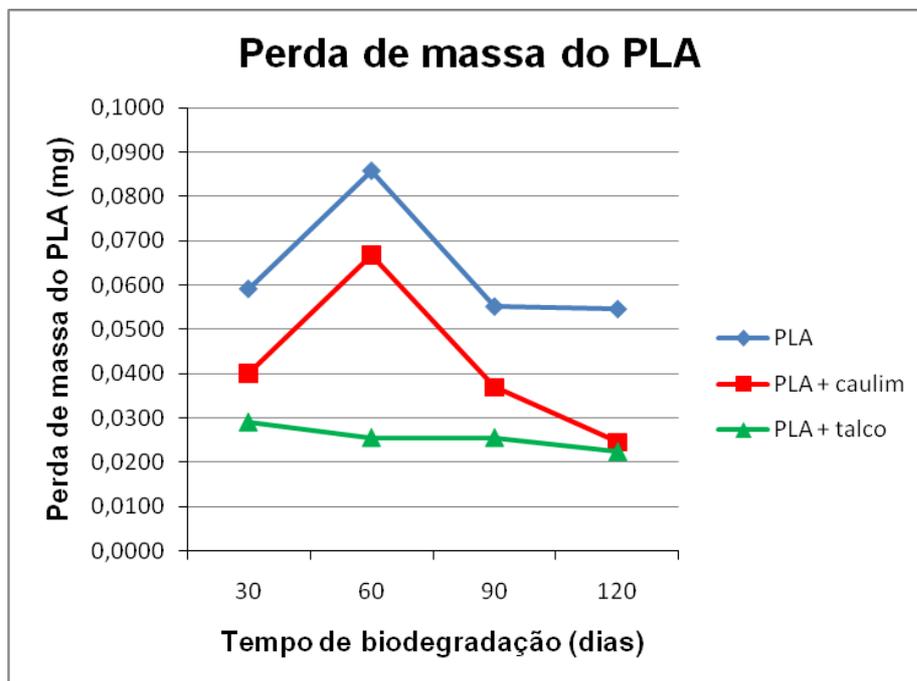


Figura 5.14 Perda de massa do PLA puro e nas composições com caulim e talco ao longo do período de biodegradação estudado.

Com relação à composição contendo talco, verificou-se que o mesmo diminui a biodegradabilidade do PLA e manteve-a praticamente constante para todo o tempo de ensaio.

Na Figura 5.15 estão apresentados os resultados de biodegradação do PLA puro e do composto de PLA com amido. Neste caso, como a carga utilizada também apresenta propriedades favoráveis de biodegradação, os resultados de perda de massa considerados são para o sistema PLA + amido.

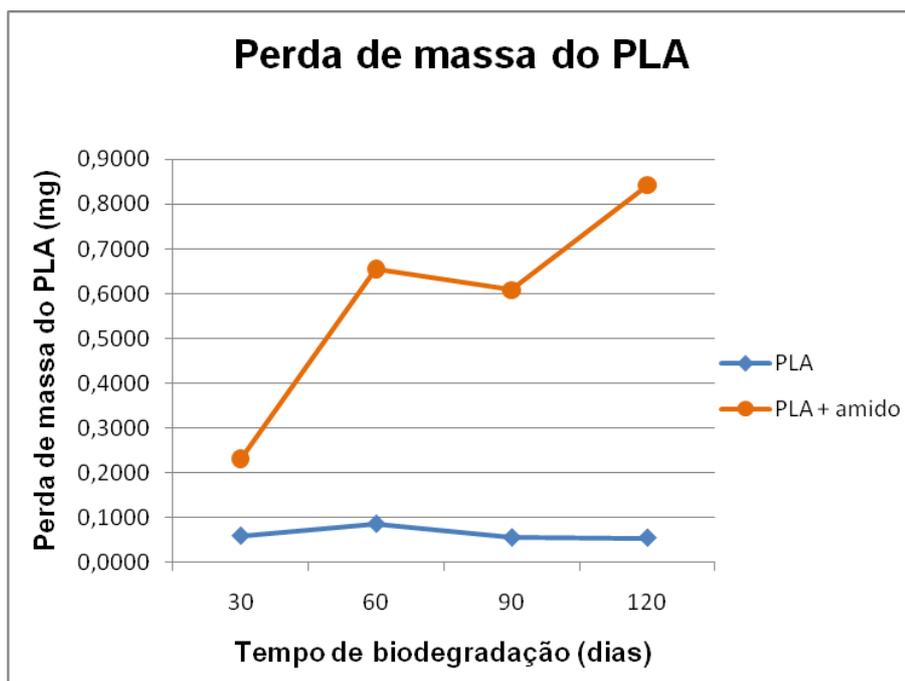


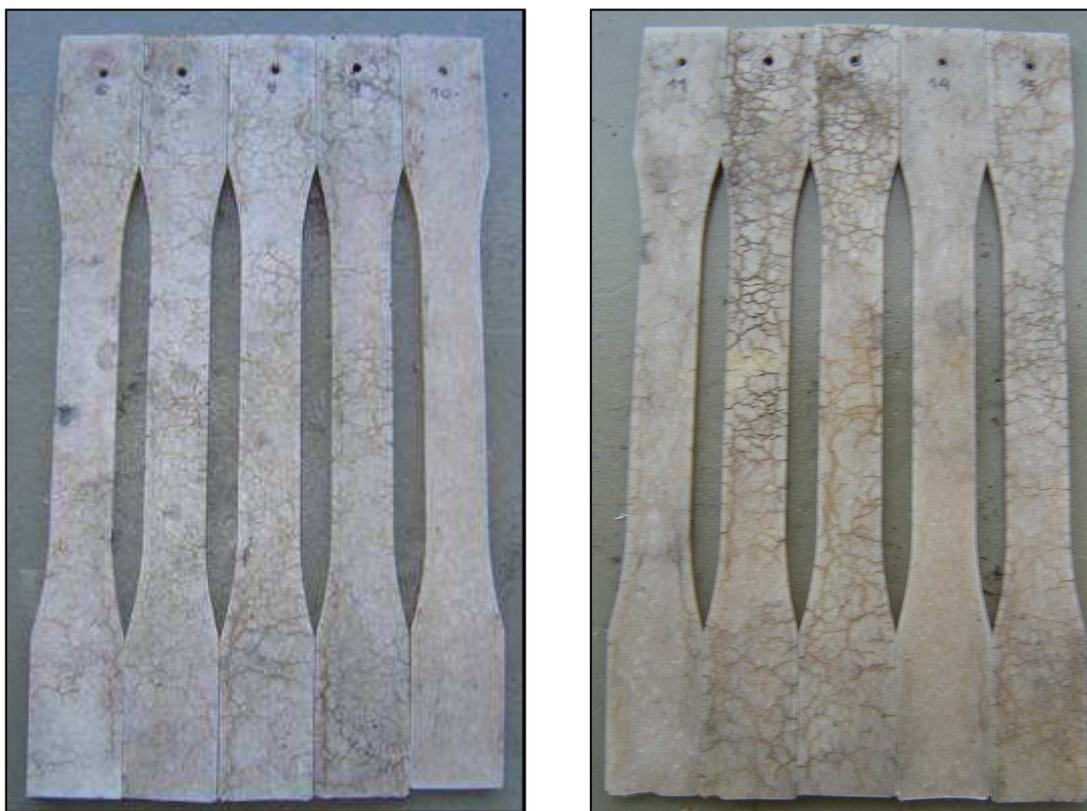
Figura 5.15 Perda de massa do PLA puro e na composição com amido ao longo do período de biodegradação estudado.

Observou-se também um aumento acentuado na taxa de biodegradação ocorrido em 60 dias de ensaio. O amido, sendo um polímero biodegradável, contribuiu para a perda de massa das amostras ao longo do período de 120 dias.

Observou-se acentuadas modificações superficiais nas amostras da composição de PLA + amido, como o aparecimento de fissuras, alterações de cor e a presença de colônias de bactérias.

Nas demais composições não foram observadas alterações visuais evidentes.

Nas Figuras 5.16 a 5.21 estão mostradas fotos de corpos de prova em diferentes tempos de biodegradação.



(a)

(b)

Figura 5.16 Corpos de prova de PLA + amido biodegradados por (a) 60 dias e (b) 90 dias.

Nas Figuras 5.17 e 5.18 estão apresentadas fotos de corpos de prova após 120 dias de biodegradação.



Figura 5.18 Corpo de prova de PLA + amido biodegradado por 120 dias em composto orgânico.

Os corpos de prova com 120 dias estavam extremamente frágeis, se rompendo apenas com o manuseio necessário para retirá-los do solo.

Na Figura 5.19 estão mostrados os corpos de prova de PLA + talco, biodegradados por 120 dias, sem apresentar modificações superficiais visíveis.



Figura 5.19 Amostras de PLA + talco biodegradadas 120 dias.

Na Figura 5.20 estão corpos de prova de PLA + caulim, biodegradados por 120 dias, sem apresentar modificações superficiais visíveis também.



Figura 5.20 Amostras de PLA + caulim biodegradadas por 120 dias.

A Figura 5.21 mostra corpos de prova de PLA puro, biodegradados por 90 dias, apresentando apenas alteração na transparência, torna-se mais opaco.

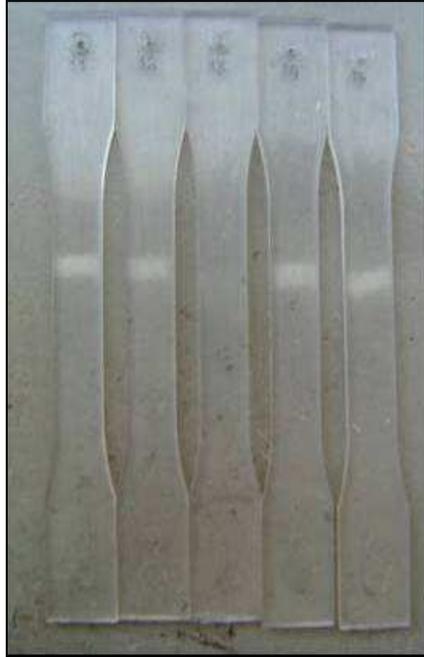


Figura 5.21 Amostras de PLA biodegradadas por 90 dias.

Nas condições de biodegradação utilizadas no estudo, o PLA não apresentou um processo de biodegradação tão intenso quanto à blenda PLA/amido.

5.2.4 Caracterização mecânica

Após os períodos de biodegradação, os corpos de prova foram submetidos à ensaio de tração para verificação das alterações nas propriedades de Módulo Elástico, Tensão de escoamento e tensão de ruptura.

Os resultados estão apresentados nas Figuras 5.22 a 5.24.

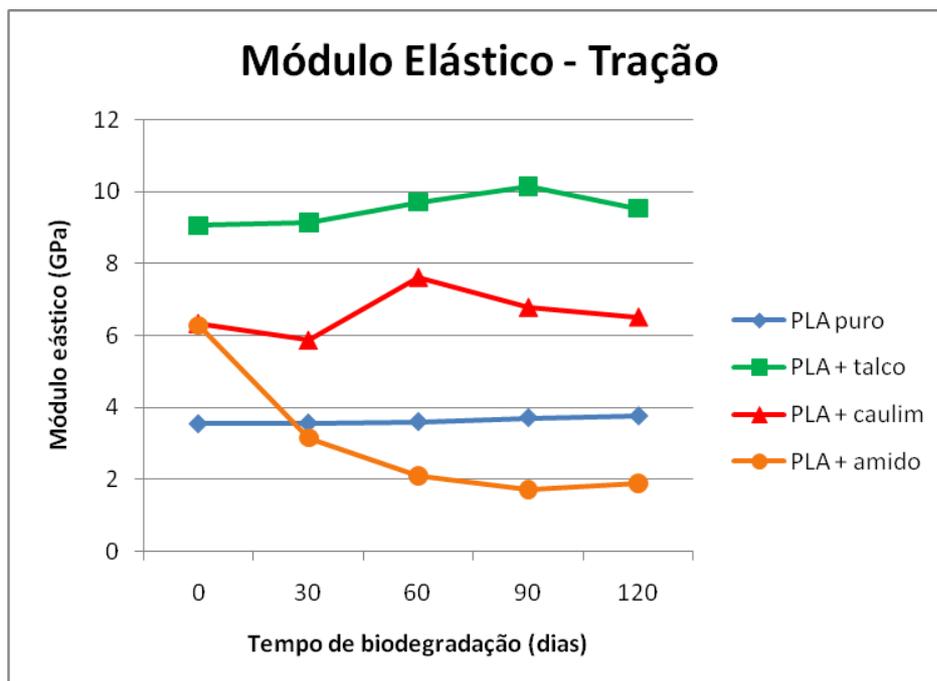


Figura 5.22 Resultados de módulo elástico para as composições estudadas.

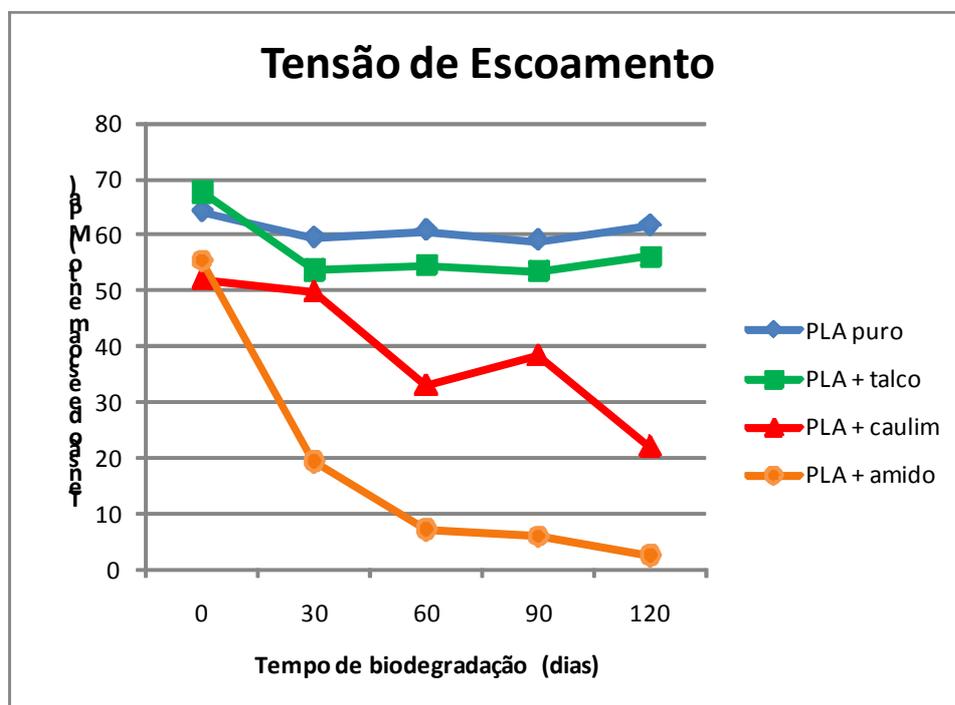


Figura 5.23 Resultados de tensão de escoamento para as composições estudadas.

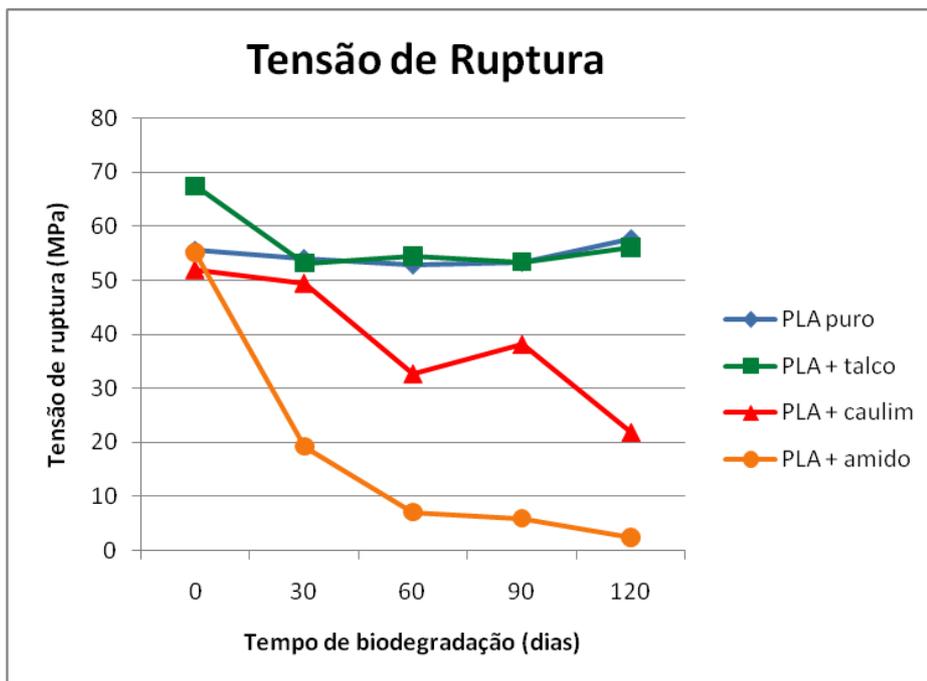


Figura 5.24 Resultados de tensão de ruptura para as composições estudadas.

Observou-se nos resultados que a composição mais afeta em relação às propriedades mecânicas foi o PLA + amido.

Tanto o PLA puro quanto o PLA + talco, mesmo contendo apenas 10% de talco, mantiveram praticamente constantes as suas propriedades ao longo do período estudado de biodegradação.

A composição de PLA + caulim apresentou uma oscilação no módulo elástico, porém manteve-se próximo do valor inicial antes da biodegradação. Na tensão de escoamento e da tensão de ruptura, houve uma queda de aproximadamente 60%.

Para todas as composições e para o PLA puro, as tensões de escoamento e de ruptura são muito próximas devido à rigidez do material e valores de deformação na ruptura na ordem de 1,0% apenas.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Devido aos resultados de biodegradação do PLA favorecido pela presença de amido, a composição selecionada para esta caracterização foi a de PLA com amido, antes e após a biodegradação em solo orgânico por 120 dias. Nas Figuras 5.25 a 5.31 estão apresentadas as imagens.

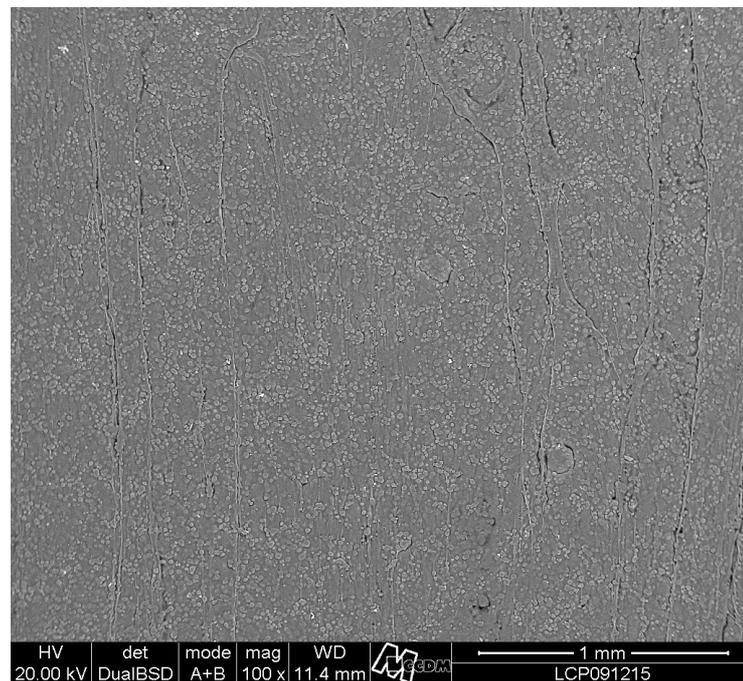


Figura 5.25 PLA + amido, resolução de 100 X.

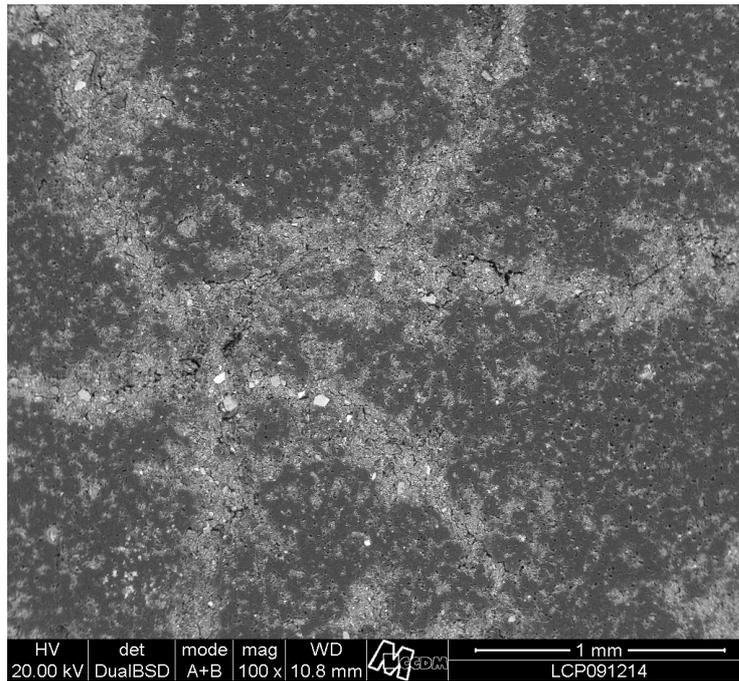


Figura 5.26 PLA + amido, após 120 dias de biodegradação , com resolução de 100 X

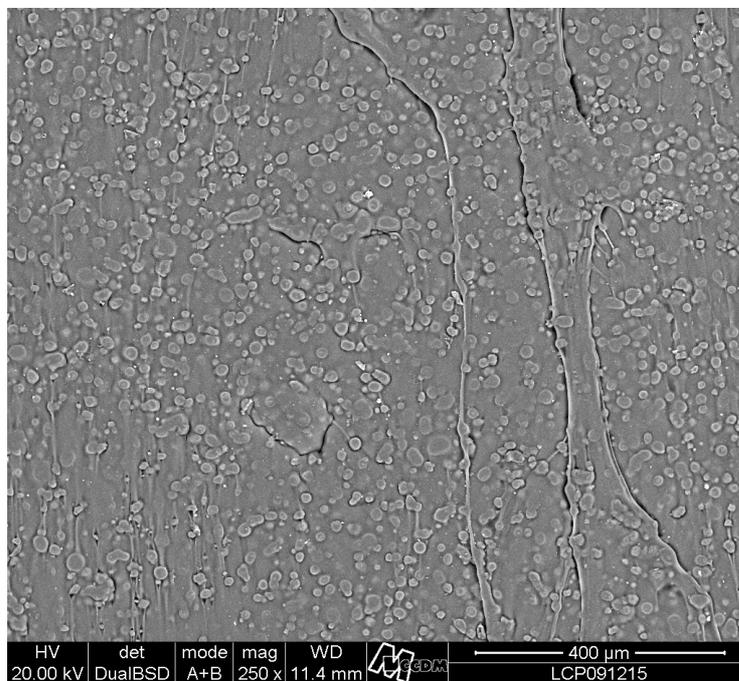


Figura 5.27 PLA + amido, resolução de 250 X

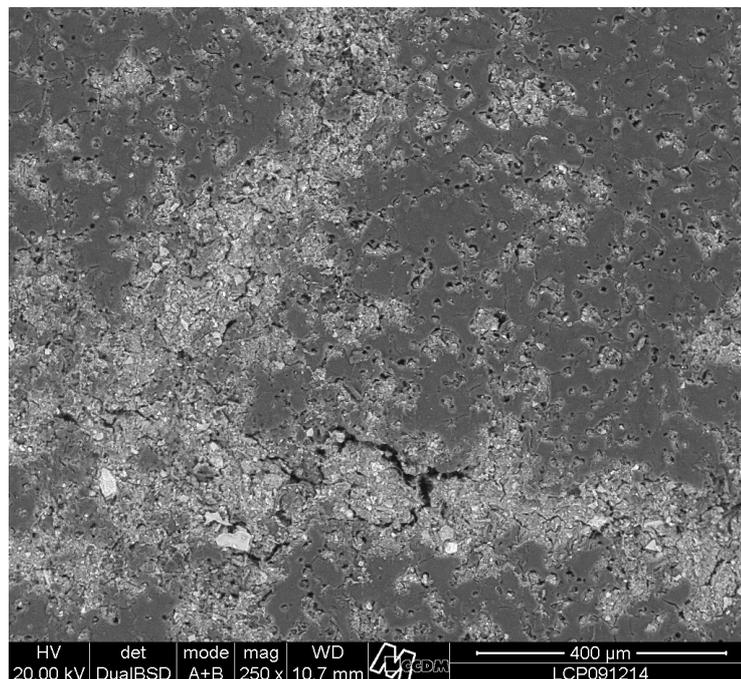


Figura 5.28 PLA + amido, após 120 dias de biodegradação, com resolução de 250 X

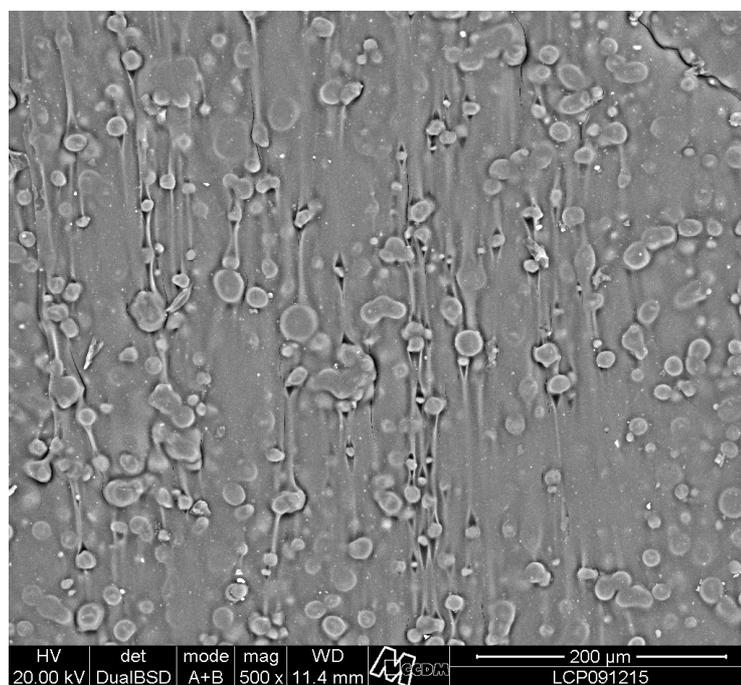


Figura 5.29 PLA + amido, resolução 500 X

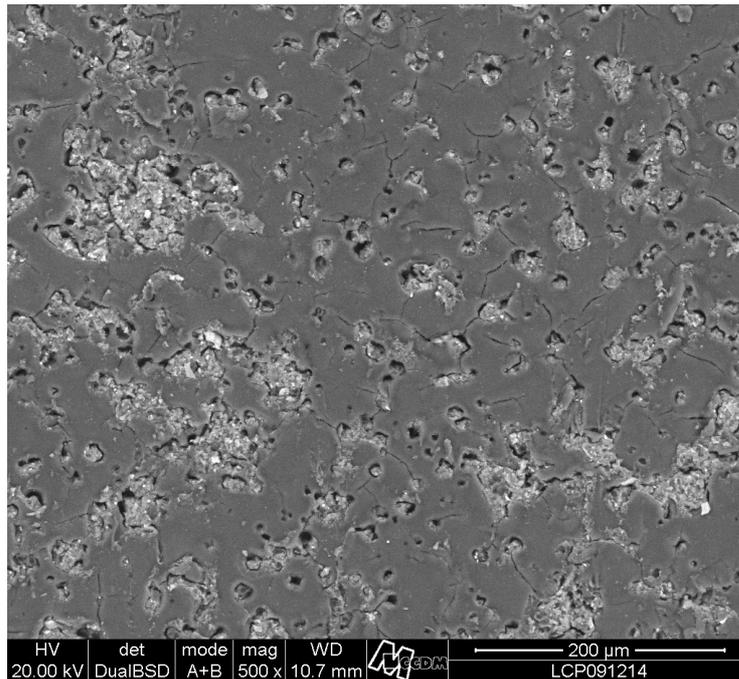


Figura 5.30 PLA + amido, após 120 dias de biodegradação, com resolução de 500 X

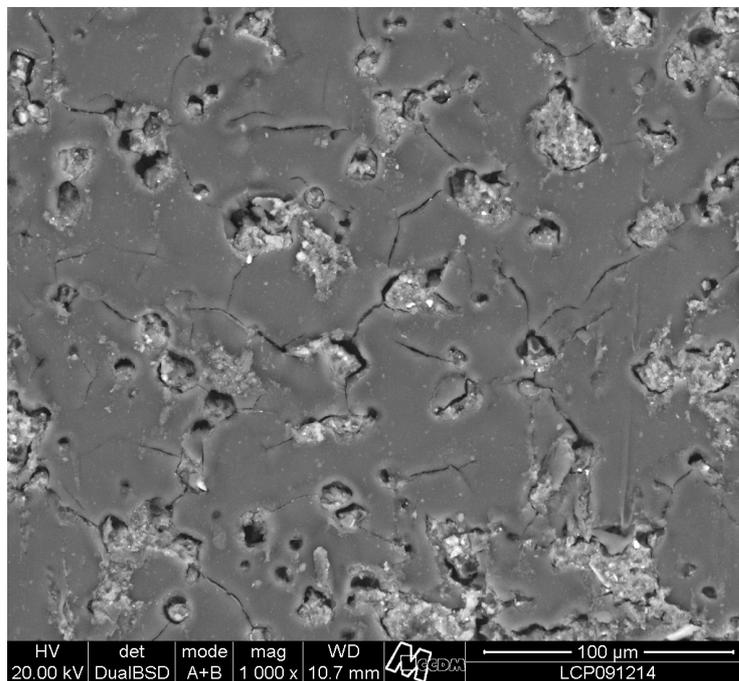


Figura 5.31 PLA + amido, após 120 dias de biodegradação, com resolução de 1000 X

Observou-se que os grãos de amido estavam dispersos de maneira homogênea na matriz de PLA.

Após os 120 dias de biodegradação em solo, observa-se regiões mais esbranquiçadas onde ocorreram fissuras no corpo de prova e provavelmente maior ataque de bactérias.

Na Figura 5.30 é possível observar a biodegradação do amido que devido à presença de buracos na matriz de PLA, onde antes da biodegradação estavam os grãos e amido.

5.2.6 Índice de fluidez após biodegradação

Para a amostra de PLA + amido biodegradado por 120 dias foi realizado o ensaio de índice de fluidez, mas como a viscosidade estava muito baixa, não foi possível fazer esta medição. O material escoava todo durante o tempo de estabilização da amostra (300s) apenas com o peso do pistão, sem a carga de 2,16 kg.

5.2.7 Viscosidade intrínseca do polímero

Nesta análise foi analisada a composição de PLA + amido, antes e após a biodegradação em composto orgânico.

O viscosímetro utilizado foi o Ubbelohde, tipo 0B, com constante do viscosímetro igual a 0,005 cSt/s, ASTM D446 [48].

Os parâmetros da Equação de Mark-Houwink para o PLA solubilizado em clorofórmio a 30°C são [49] :

$$K = 5,45 \cdot 10^{-4} \text{ dL/g}$$

$$a = 0,73$$

5.2.6.1 Medidas para o PLA da composição PLA + amido

Após a solubilização do PLA foi feita a remoção do amido por filtração - procedimento baseado na norma ISO 1628/S.

A Tabela A.1, que contém os tempos de escoamento do clorofórmio e das soluções diluídas (PLA/clorofórmio) está apresentada no ANEXO A.

Na Tabela 5.7 estão os valores de viscosidade da solução em função da concentração de PLA.

Tabela 5.7 Viscosidades de solução em função da concentração de PLA (C) antes da biodegradação.

C (dL/g)	Viscosidade relativa (η_r)	Viscosidade específica (η_{sp})	Viscosidade reduzida (η_{red}) (dL/g)
0,5	3,706	2,706	5,41
0,25	2,353	1,353	5,41
0,1	1,537	0,537	5,37
0,05	1,268	0,268	5,36

$$[\eta] = K \times \overline{M}_v^a$$

$$[\eta] = 5,35 \text{ dL/g (valor obtido graficamente)}$$

$$K = 5,45 \cdot 10^{-4} \text{ dL/g e } a = 0,73$$

$$5,35 = 5,45 \cdot 10^{-4} \times \overline{M}_v^{0,73}$$

$$\overline{M}_v = 294.000 \text{ g/mol}$$

Na composição PLA + amido, antes da biodegradação, o PLA apresentava peso molecular viscosimétrico médio (\overline{M}_v) de 294.000g/mol.

5.2.6.2 Medidas para o PLA da composição PLA + amido, após 120 dias de biodegradação

A Tabela A.2, que contém os tempos de escoamento do clorofórmio e das soluções diluídas (PLA/clorofórmio) para a composição após os 120 dias de biodegradação em composto orgânico está apresentada no ANEXO A.

Na Tabela 5.8 estão os valores de viscosidade da solução em função da concentração de PLA.

Tabela 5.8 Viscosidades de solução em função da concentração de PLA (C) na composição PLA + amido após 120 dias de biodegradação em composto orgânico.

C (dL/g)	Viscosidade relativa (η_r)	Viscosidade específica (η_{sp})	Viscosidade reduzida (η_{red}) (dL/g)
0,5	3,205	2,205	4,41
0,25	2,095	1,095	4,38
0,1	1,438	0,438	4,38
0,05	1,218	0,218	4,36

$$[\eta] = K \times \overline{M}_v^{-a}$$

$$[\eta] = 4,34 \text{ dL/g (valor obtido graficamente)}$$

$$K = 5,45 \cdot 10^{-4} \text{ dL/g e } a = 0,73$$

$$4,34 = 5,45 \cdot 10^{-4} \times \overline{M}_v^{-0,73}$$

$$\overline{M}_v = 220.800 \text{ g/mol}$$

Na composição PLA + amido, após a biodegradação em composto orgânico por 120 dias, o PLA apresentava peso molecular viscosimétrico médio (\overline{M}_v) de 220.800g/mol.

Houve uma queda de 25% no peso molecular viscosimétrico médio (\overline{M}_v) do PLA após 120 dias de biodegradação.

Conforme análise visual nos corpos de prova após a biodegradação, observou-se que os mesmos apresentavam uma camada superficial com maior ataque de microorganismos se comparado com o interior do corpo de prova.

Assim, a análise de viscosidade foi repetida coletando amostra apenas da região superficial do corpo de prova. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.9.

A Tabela A.3, que contém os tempos de escoamento do clorofórmio e das soluções diluídas (PLA da superfície do corpo de prova/clorofórmio) da composição PLA + amido após os 120 dias de biodegradação em composto orgânico está apresentada no ANEXO A.

Tabela 5.9 Viscosidades de solução em função da concentração de PLA (C) na composição PLA + amido após 120 dias de biodegradação em composto orgânico, para a camada superficial do corpo de prova.

C (dL/g)	Viscosidade relativa (η_r)	Viscosidade específica (η_{sp})	Viscosidade reduzida (η_{red}) (dL/g)
0,5	2,930	1,930	3,86
0,25	1,960	0,960	3,84
0,1	1,382	0,382	3,82
0,05	1,191	0,191	3,82

$$[\eta] = K \times \overline{M}_v^a$$

$$[\eta] = 3,82 \text{ dL/g (valor obtido graficamente)}$$

$$K = 5,45 \cdot 10^{-4} \text{ dL/g} \quad \text{e} \quad a = 0,73$$

$$3,82 = 5,45 \cdot 10^{-4} \times \overline{M}_v^{0,73}$$

$$\overline{M}_v = 185.350 \text{ g/mol}$$

Para o PLA retirado da superfície dos corpos de prova após biodegradação de 120 dias, o peso molecular viscosimétrico médio (\overline{M}_v) foi de 185.350g/mol, ou seja, houve uma queda de 37% em relação ao peso molecular viscosimétrico médio (\overline{M}_v) do corpo de prova antes da biodegradação.

5.2.8 Envelhecimento artificial acelerado

Como artefatos de PLA podem ser descartados em aterros sanitários ou em lixões, onde as condições para degradação são muito diferentes de ambientes de compostagem, foi realizado o envelhecimento artificial acelerado para avaliar as perdas de propriedades mecânicas do polímero quando submetido à intemperismos.

Este ensaio foi realizado apenas para o polímero PLA puro e na seqüência foram analisadas as perdas de propriedades mecânicas.

O equipamento para envelhecimento utilizado foi Weather-Ometer Atlas, modelo 65 XW-WR1, com lâmpada de xenônio de 6.500 W, com filtros interno e externo de borossilicato. A irradiância foi de 0,55 W/m² a 340 nm.

O ciclo de envelhecimento acelerado foi de 120 minutos, sendo 102 minutos de insolação e 18 minutos de simulação de chuva.

O tempo utilizado no ensaio foi de 400h, segundo ASTM G-155.

Após o envelhecimento por 400 horas, em termos visuais as amostras exibiram uma ligeira mudança na cor (Avaliação quantitativa da mudança de cor com base no valor de ΔE (Norma DIN EN ISO 105-A02/ AATCC, Procedimento 1): $\Delta E = 0,15$ implicando em Rating 5. Os valores de ΔE entre 0,2 e 0,3 representam aproximadamente o limite de percepção humana de uma diferença entre duas cores.

Os corpos de prova foram submetidos a ensaio de tração e os resultados estão na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 Comparativo de propriedades de tração do PLA puro, antes e após envelhecimento acelerado de 400h em Weather-Ometer.

	PLA sem envelhecimento	PLA após 400 h em Weather-Ometer
Tensão Escoamento (MPa)	64,2	40,5
Deformação no Escoamento (%)	2,6	2,0
Módulo de Elasticidade (GPa)	3,54	2,08
Tensão na Ruptura (MPa)	55,6	32,0
Deformação na Ruptura (%)	4,6	2,3

Observa-se que houve uma perda aproximada de 40% na tensão de escoamento, no módulo de elasticidade e na tensão de ruptura devido à degradação por umidade, temperatura e irradiação de raios UV no polímero.

Essa perda foi superior àquela ocorrida na biodegradação em composto orgânico, porém estes valores não podem ser comparados, já que as 400h em Weather-Ometer não têm correlação com o tempo real (dias).

6 CONCLUSÕES

Com exceção do talco, a adição de cargas minerais e de amidos no PLA resultou em perdas de propriedades mecânicas. Ou seja, estes aditivos, nas concentrações estudadas atuaram como cargas de enchimento.

No caso do talco, houve dificuldade de incorporação no PLA, sendo que dos 30% misturados na resina, apenas 10% foi de fato incorporado ao PLA. Mesmo assim, o talco atuou como carga de reforço.

Com relação às propriedades térmicas, tanto as cargas minerais (talco, caulim) quanto o amido não afetaram nas temperaturas de transição vítrea e de fusão. Na cristalização houve incremento para o caso do caulim e decréscimo com a adição de amido e talco. Considerando que o valor nominal de talco no composto era apenas de 10% em massa e que para o amido e o caulim era de 30%.

Na biodegradação das amostras em composto orgânico nos períodos de 30, 60, 90 e 120 dias, observou-se que a perda de massa das composições se manteve estável ao longo período para o caso do caulim, do talco e do PLA puro. Para o amido, a perda de massa chegou a 7,0% aos 120 dias. Esta perda foi refletida na queda abrupta das propriedades mecânicas para a composição PLA + talco. Nas composições com talco e caulim ocorreu um pequeno aumento no módulo elástico do material e queda na tensão de escoamento e ruptura. O PLA puro manteve as propriedades praticamente estáveis.

Foi observado no MEV que o amido foi muito atacado pelos microorganismos, ficando até mesmo ausente em algumas regiões da superfície da amostra.

A perda no peso molecular viscosimétrico médio (\overline{M}_v) foi estudada, e para a amostra de PLA + amido biodegradada por 120 dias, a redução de (\overline{M}_v) do PLA foi de 25% em relação à mesma amostra antes da biodegradação. No caso do PLA da superfície do corpo de prova da composição PLA + amido, o mesmo estudo foi realizado e a redução de (\overline{M}_v) do PLA foi de 37%.

No envelhecimento artificial acelerado em Weather –Ometer por 400h, estudou-se a perda nas propriedades mecânicas em tração. A redução na tensão de escoamento, de ruptura e no módulo elástico foi de 40%.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- melhorar as condições de processamento para incorporação de teores maiores de talco no PLA, bem como estudar diferentes teores dos outros modificadores;
- avaliar peso molecular de composições em biodegradação através de GPC/SEC;
- realizar estudos de biodegradação em composições contendo amido e cargas minerais por tempos maiores que 120 dias;
- realizar estudo de biodegradação de PLA com diferentes tipos de amido
- realizar estudos comparativos de biodegradação de composições de PLA com amido contendo e não contendo compatibilizantes
- avaliar as composições PLA/modificadores em ensaios térmicos, como temperatura de distorção térmica sob carga (HDT) e ponto de amolecimento VICAT e,
- estudar comportamento de envelhecimento acelerado do PLA e do PLA/modificadores em tempos que simulam até 1 ano de envelhecimento natural.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R.; *Biodegradação: um ensaio com polímeros*. Itatiba, SP: Moara Editora, 2003.
- [2] <http://www.bccresearch.com/report/treport.php?rcode=PLS025C>
acessado em 21.07.2008
- [3] http://www.plastemart.com/plasticnews_print.asp?news_id=10575&mode=1 acessado em 21.07.2008
- [4] GUPTA, A. P., KUMAR, V., New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique, *European Polymer Journal*, v. 43, p. 4043 – 4074, 2007.
- [5] GARLOTTA, D. A literature review of Poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, New York, v. 9, n. 2, p. 63-84, abr. 2002.
- [6] <http://www.rossetti.eti.br/dicuser/resultado.asp?vini=8&vfim=8> acessado em 19.04.2008
- [7] VINK, E. et al, Applications of life cycle assessment to Nature Works™ polylactide (PLA) production. *Polymer Degradation and Stability*, v. 80, p. 403 – 419, 2003.
- [8] <http://statusreports.atp.nist.gov/reports/94-01-0173.htm> acessado em 23.03.2008
- [9] <http://www.natureworkslc.com/news-and-events/press-releases/2007/12-04-07-jv-finalized.aspx> acessado em 23.03.2008
- [10] LUNT, J., Large scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, *Polymer Degradation and Stability*, v. 59, p. 145 – 152, 1998.
- [11] EDENBAUM, J., *Plastics Additives and Modifiers Handbook*. Londres, Chapman & Hall, 1996.

- [12] WYPYCH, G., *Handbook of Fillers*. New York, Plastics Design Library, 2ª edição, 1999.
- [13] FRANCO, C. M. L. et al. *Cultura de tuberosas amiláceas latino americanas: Propriedades gerais do amido*. Fundação Cargill, jan. 2002. v.1.
- [14] SWINKELS, J. J. M. Sources of starch, its chemistry and physics In: VAN BEYNUM, G. M. A.; ROELS, J. A. *Starch conversion technology*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1985.
- [15] JACOBS, H. DELCOUR, J.A. *Hydrothermal of granular starch, with retention of granular structure: a review*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. v. 43. n. 8, p. 2895-2905, 1998.
- [16] CHANDRA, R.; RUTSGI, R. *Biodegradable polymers*. Polymers science, v.23, p. 1273-1335, 1998.
- [17] MURARIU, M. et al, *Poly lactide compositions. Part 1: Effect of filler content and size on mechanical properties of PLA/calcium sulfate composites*, Polymer v. 48, p. 2613-2618, 2007.
- [18] PANDEY, J. K., *An overview on the degradability of polymer nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, v. 88, p. 234-250, 2005.
- [19] KUNIOKA, M. et al, *Biodegradation of poly(lactic acid) powders proposed as the reference test materials for the international standard of biodegradation evaluation methods*, Polymer Degradation and Stability, v. 91, p. 1919-1928, 2006.
- [20] JANG, W. Y. et al, *Thermal Properties and Morphology of Biodegradable PLA/Starch Compatibilized Blends*, J. Ind. Eng. Chem., Vol. 13, No. 3, 2007 p. 457-464, 2007.
- [21] STEVENS, E.S., *What does make plastics green?*, Backbones of polymers science, Byocycle, New York, 2003.

- [22] DEFENG, W. et al, *Rheology and thermal stability of polylactide/clay nanocomposites*, *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 3149-3155, 2006.
- [23] NAKAYAMA, N. et al, *Preparation and characterization of poly(L-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability*, *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, p. 1255-1264, 2007.
- [24] CICERO, J.A. et al, *Phosphite stabilization effects on two-step melt-spun fibers of polylactide*, *Polymer Degradation and Stability*, v. 78, p. 95–105, 2002.
- [25] ARNOULT, M. et al, *Mobile amorphous phase fragility in semi-crystalline polymers: Comparison of PET and PLLA*, *Polymer* 48, p. 1012-1019, 2007
- [26] STEFANI, M. et al, *In vitro ageing and degradation of PEG-PLA diblock copolymer-based nanoparticles*, *Polymer Degradation and Stability*, v. 91 p. 2554-2559, 2006.
- [27] FINKENSTADT, V. et al, *Evaluation of Poly(lactic acid) and Sugar Beet Pulp Green Composites*, *Journal of Polymers and the Environment*, v.15, p.1–6, 2007.
- [28] LI, S., GIRARD, A. et al, *Enzymatic degradation of polylactide stereocopolymers with predominant d-lactyl contents*, *Polymer Degradation and Stability*, v. 71, p. 61-67, 2001.
- [29] VIDAL, R. et al, *Environmental assessment of biodegradable multilayer film derived from carbohydrate polymers*, *Journal of Polymers and the Environment* v. 15, p.159–168, 2007.
- [30] ALAUZET, N. et al, *Earthworms and the Degradation of Lactic Acid-Based Stereocopolymers*, *Journal of Polymers and the Environment*, v. 10, p. 53-58, 2002.

- [31]FEIJOO, J.L. et al, *Development of amorphous PLA-montmorillonite nanocomposites*, Journal of Material Science, v. 40, p. 1785 – 1788, 2005.
- [32]HO, K.L.G., POMETTO, A. et al, *Degradation of Polylactic Acid (PLA) Plastic in Costa Rican Soil and Iowa State University Compost Rows*, Journal of Environmental Polymer Degradation, v. 7, n. 4, p. 173-177, 1999.
- [33]GREENE, J., *Biodegradation of Compostable Plastics in Green Yard-Waste Compost Environment*, Springer Science+Business Media, 2007.
- [34]WU, T.M., WU, C.Y., *Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization*, Polymer Degradation and Stability, v.91, p. 2198-2204, 2006.
- [35]MAHADEVAN, R., SMITH, L., *A Mechanistic Model Describing the Degradation of Polymers*, Journal of Polymers and the Environment, v. 15, p.75–80, 2007.
- [36]REDDY, N. et al, *Polylactic acid/polypropylene polyblend fibers for better resistance to degradation*, Polymer Degradation and Stability, v.93, p. 233-241, 2008.
- [37]HUANG, S., *Poly(Lactic Acid) and Copolyesters*, Handbook of Biodegradable Polymers, v. 287-300, 2005.
- [38]BALKCOM, M. et al, *Notes from the Packaging Laboratory: Polylactic Acid -- An Exciting New Packaging Material*, University of Florida-IFAS Extension, 2002.
- [39]ELDE, K., KIEKENS,P., *Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications*. *Polymer Testing*, v. 21, p. 433 – 442, 2002.
- [40]SCHNABEL, W., *Polymer Degradation, Principles and practical applications*. Hanser International, New York, 1981.

- [41] ACIOLI-MOURA, SUN, X.S., *Thermal degradation and physical aging of PLA and its blends with starch*, Polymer Engineering and Society, Abril, 2008.
- [42] *Crystallizing and Drying of PLA*, acessado no site: www.natureworksllc.com em 16.07.2008
- [43] http://www.ptonline.com/articles/article_print1.cfm acessado em 21.07.2008
- [44] http://www.ides.com/generics/PLA/PLA_suppliers.htm acessado em 23.03.2008
- [45] ASTM D 1238: *Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Plastometer* – Annual Book of ASTM, Philadelphia: 2003.
- [46] ASTM D 638: *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics* – Annual Book of ASTM, Philadelphia: 2003.
- [47] ASTM D 256: *Standard Test Method for Determining the Izod Pendulum Impact for Plastics* – Annual Book of ASTM, Philadelphia: 2004.
- [48] ASTM D 446: *Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers* – Annual Book of ASTM, Philadelphia: 2007.
- [49] Polymer Data Handbook, Oxford University Press, Inc., 1999, p. 629

APÊNDICE A

Os tempos de escoamento do clorofórmio e das soluções diluídas (PLA/clorofórmio) para a composição de PLA + amido antes da biodegradação, estão apresentados na Tabela A.1.

Tabela A.1 Tempos de escoamento para o solvente puro e para as soluções diluídas.

Medida	t_0 (s)	t (s)	t (s)	t (s)	t (s)
		$C=0,05$ dL/g	$C=0,10$ dL/g	$C=0,25$ dL/g	$C=0,50$ dL/g
1	68,5	86,5	104,2	162,0	252,8
2	69,3	87,0	104,9	159,3	254,0
3	68,2	86,2	105,3	159,6	252,5
4	68,1	86,5	105,8	160,5	253,2
5	67,3	86,8	104,8	162,1	253,0
Média	68,3	86,6	105,0	160,7	253,1

Os tempos de escoamento do clorofórmio e das soluções diluídas (PLA/clorofórmio) para a composição de PLA + amido após os 120 dias de biodegradação em composto orgânico estão apresentados na Tabela A.2.

Tabela A.2 Tempos de escoamento para o solvente puro e para as soluções diluídas de amostras biodegradadas por 120 dias.

Medida	t_0 (s)	t (s)	t (s)	t (s)	t (s)
		$C=0,05$ dL/g	$C=0,10$ dL/g	$C=0,25$ dL/g	$C=0,50$ dL/g
1	68,5	83,5	98,5	142,6	219,3
2	69,3	83,8	99,0	143,2	218,5
3	68,2	82,5	97,6	144,0	218,5
4	68,1	82,9	98,2	143,2	218,5
5	67,3	83,3	97,7	142,5	219,7
Média	68,3	83,2	98,2	143,1	218,9

A Tabela A.3 contém os tempos de escoamento do clorofórmio e das soluções diluídas (PLA da superfície do corpo de prova/clorofórmio) da composição PLA + amido após os 120 dias de biodegradação.

Tabela A.3 Tempos de escoamento para o solvente puro e para as soluções diluídas com o PLA da superfície de amostras biodegradadas por 120 dias.

Medida	t_0 (s)	t (s)	t (s)	t (s)	t (s)
		C=0,05 dL/g	C=0,10 dL/g	C=0,25 dL/g	C=0,50 dL/g
1	68,5	81,6	94,8	133,5	201,5
2	69,3	80,5	93,7	134,2	200,2
3	68,2	81,3	94,5	133,7	199,7
4	68,1	80,7	93,8	134,2	199,8
5	67,3	82,4	95,2	133,9	199,3
Média	68,3	81,3	94,4	133,9	200,1