

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO-UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO-IMA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
POLÍMEROS

JANAINA FERNANDES MORENO DE ALMEIDA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE SISTEMAS À BASE DE POLI(ÁCIDO
LÁTICO) (PLA) E BORRACHA NITRÍLICA (NBR) COMERCIAL COM
APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS TERMOFORMADAS**

Rio de Janeiro
2019

JANAINA FERNANDES MORENO DE ALMEIDA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE SISTEMAS À BASE DE POLI(ÁCIDO
LÁTICO) (PLA) E BORRACHA NITRÍLICA (NBR) COMERCIAL COM
APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS TERMOFORMADAS**

Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte para obtenção do grau de Doutora em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof.^a Dra. Ana Lúcia N. da Silva
Coorientadora: Prof. Dra Ana Maria Furtado de Sousa

Rio de Janeiro

2019

CIP - Catalogação na Publicação

FA447
aa Fernandes Moreno de Almeida, Janaina
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE SISTEMAS À BASE DE
POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA) E BORRACHA NITRÍLICA (NBR)
COMERCIAL COM APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS
TERMOFORMADAS / Janaina Fernandes Moreno de
Almeida. -- Rio de Janeiro, 2019.
147 f.

Orientadora: Ana Lúcia Nazareth da Silva.
Coorientadora: Ana Maria Furtado de Sousa.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora
Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Polímeros, 2019.

1. Poli(ácido lático). 2. Borracha Nitrílica. 3.
Mistura. 4. Termoformagem. 5. Biodegradação
anaeróbia. I. Nazareth da Silva, Ana Lúcia, orient.
II. Furtado de Sousa, Ana Maria, coorient. III.
Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

JANAINA FERNANDES MORENO DE ALMEIDA

**Avaliação das propriedades de sistemas à base de Poli (ácido láctico)
(PLA) e borracha Nitrilica (NBR) comercial com aplicação na indústria de
embalagens termoformadas**

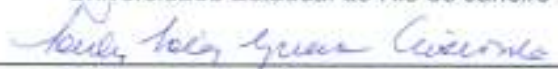
Tese submetida ao Instituto de
Macromoléculas Professora Eloisa
Mano, da Universidade Federal do Rio
de Janeiro, como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutora em
Ciências e Tecnologia de Polímeros.

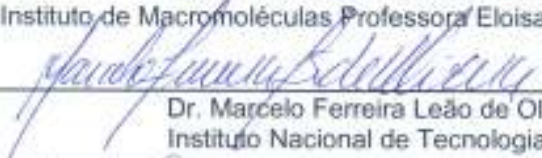
Aprovado em: 30/04/2019

BANCA EXAMINADORA


Orientadora Prof.ª Dra. Ana Lúcia Nazareth da Silva
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ


Orientadora Prof.ª Dra. Ana Maria Furtado de Sousa
Universidade Estadual do Rio de Janeiro - UERJ


Prof.ª Dra. Leila Léa Yuan Visconte
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ


Dr. Marcelo Ferreira Leão de Oliveira
Instituto Nacional de Tecnologia- INT


Dra. Cristiane Xavier da Silva Campos

Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
(Cenpes)


Prof.Dr. Antonio Henrique Monteiro F. T. da Silva
Departamento de Engenharia Mecânica – UFF

A Deus, aos meus familiares e
amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, sem ele nada disso teria sido possível.

À professora Dra. Ana Lúcia Nazareth da Silva, pela paciência, atenção e dedicação na orientação deste trabalho.

À professora Dra. Ana Maria Furtado de Sousa, pela orientação, pelas ideias incríveis, bom astral e motivação ao longo desses quatro anos e meio de estudo.

Ao Dr. Luiz Carlos Bertolino e todos os funcionários do Setor de Caracterização Tecnológica (SCT), do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI), pelas análises microscópicas.

Ao Paulo, funcionário da Companhia Estadual de Água e Esgotos (CEDAE), pela doação do lodo para o ensaio de biodigestão anaeróbia.

Todos os funcionários do laboratório de Processamento de Polímeros, da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ). Principalmente: Erickson Pereira pela ajuda nas extrusões e a Jéssica Chagas, pelo suporte nas análises microscópicas.

Todos os funcionários e colaboradores do IMA/UFRJ, em especial: À Juliana Oliveira, do LAPIN I, pelo suporte nas análises térmicas e pelo apoio técnico.

As pesquisadoras Viviane Alves Escócio e Teresa Maria Dias Fernandes, muito obrigada!! Vocês foram essenciais na execução deste trabalho.

Ao Júlio Cesar Jandorno Jr e Amanda Alves de Melo, muito obrigada pelo suporte, sem o trabalho e competência de vocês nada teria funcionado tão bem. Vocês são maravilhosos!

Aos meus amigos de turma (2014/2).

À minha velha e melhor amiga Débora Tavares, obrigada pela força e torcida.

A toda minha família por me apoiarem e torcerem pelo meu sucesso durante toda essa caminhada. Em especial, aos meus pais!! Sem eles, eu não conseguiria.

À minha princesinha, minha filha Ana Luisa Fernandes Moreno de Almeida, que mesmo sem entender, me ajudou com seu amor, beijos, carinhos e o “eu te amo mamãe”. Obrigada pela paciência e desculpa minhas ausências.

Ao meu marido, companheiro, amigo e amado Antonio José de Almeida Júnior, obrigada por sua ajuda, paciência, seu carinho, seu amor e seu imenso cuidado, por toda a compreensão durante todo esse tempo e claro, as ajudas no excel. Esse título também é seu, é nosso!! De nós três.

Capes e o CNPq por todo apoio financeiro.

Enfim, à todos que, de alguma forma, estiveram comigo e me apoiaram ao longo dessa batalha: muito obrigada!

“Algo só é impossível até que alguém duvide e resolva provar o contrário”

(Albert Einstein)

RESUMO

O poli(ácido láctico) possui elevada fragilidade e rigidez, o que o impede de ser utilizado em algumas aplicações. A maneira mais prática e econômica de superar a fragilidade e rigidez do PLA é pela obtenção de misturas por fusão. Sendo assim, misturas de PLA com diversos polímeros biodegradáveis e não biodegradáveis têm sido produzidas para melhorar as propriedades do polímero. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da incorporação da borracha nitrílica nas propriedades do biopolímero e o potencial de aplicação da mistura no processamento por termoformagem. Este efeito foi avaliado utilizando um PLA estereocomplexo, PLA(Sc), que foi sintetizado a partir de um *grade* de PDLA e outro de PLLA e um PLA comercial. Também foram utilizados dois *grades* de NBR, NP 2021 e NP3083, borracha não reticulada e reticulada, respectivamente. Os dois *grades* apresentavam-se em forma de pó e possuíam nas suas formulações carbonato de cálcio, CaCO_3 , cuja função era como agente de partição. Foi produzido um PLA(Sc) na composição PLLA/PDLA (50/50). Os resultados da incorporação da NP2021 e NP3083 no PLA(Sc) mostraram que o *grade* NP3083, no teor igual a 10 % m/m, foi o que apresentou o melhor balanço entre propriedades térmicas, morfológicas e reológicas. No entanto, não foi possível a obtenção dos corpos de prova, por moldagem por injeção, para a realização dos ensaios mecânicos das misturas PLA(Sc)/NP3083 (90/10). Porém, este mesmo *grade* de NBR (NP3083) foi escolhido para a próxima etapa do estudo, que consistiu na avaliação da incorporação da borracha em um PLA comercial através de um planejamento fatorial composto central rotacional (CCRD). As variáveis de processo avaliadas foram o teor de NBR (% m/m) e velocidade da rosca da extrusora (rpm). O comportamento das misturas foi avaliado através dos resultados de análises mecânicas, térmicas e reológicas. Além dessas análises foi realizado um ensaio de biodigestão anaeróbia, com o objetivo de estudar o potencial do PLA puro e das misturas serem biodegradadas em um biodigestor anaeróbio. Os resultados obtidos das propriedades mecânicas mostraram que todas as misturas de PLA / NBR apresentaram valores de resistência ao impacto mais altos comparado ao PLA puro, mostrando que a adição de NBR melhorou a tenacidade do PLA, como o esperado. Foi observado também que a incorporação da NBR causou um ligeiro decréscimo na estabilidade térmica da matriz de PLA. O material com o melhor balanço entre as propriedades de tenacidade e reológicas, sinalizando apresentar potencial para aplicação no processo de termoformagem, foi a mistura com maior teor de borracha. No entanto, tal composição foi a que apresentou uma menor biodegradação anaeróbia.

Palavras-chave: Poli(ácido láctico). Borracha nitrílica. Mistura. Termoformagem. Biodegradação anaeróbia.

ABSTRACT

Poly(lactic acid) has high fragility and rigidity, which prevents it from being used in some applications. The most practical and economical way of overcoming the fragility and rigidity of PLA is by obtaining blends. Thus, mixtures of PLA with various biodegradable and non-biodegradable polymers have been produced to improve the properties of the polymer. The objective of this work was to evaluate the effect of the incorporation of nitrile rubber on the properties of the biopolymer and the potential of application of the mixture in thermoforming. This effect was evaluated using a stereocomplexed PLA, PLA(Sc), which was synthesized from a PDLA and a PLLA grid, and a commercial PLA. Also, two grids of NBR, NP2021 and NP3083, non-crosslinked and crosslinked rubber, respectively, were used. The two grades were in the form of powder and had in their formulations calcium carbonate, CaCO_3 , whose function was as a partitioning agent. A PLA(Sc) was produced in the PLLA / PDLA composition (50/50). The results of the incorporation of NP2021 and NP3083 in PLA(Sc) showed that NP 3083 grade, with a content of 10 %, m/m, presented the best balance between thermal, morphological and rheological properties. However, it was not possible to obtain the specimens by injection molding for the mechanical tests of the PLA(Sc) / NP3083 (90/10) mixtures. However, this same NBR grade (NP3083) was chosen for the next stage of the study, which consisted in the evaluation of the incorporation of rubber NBR in a commercial PLA through a central composite rotational design (CCRD). The process variables evaluated were the NBR content (% m/m) and the extruder screw speed (rpm). The behavior of the blends was based on the results of mechanical, thermal and rheological analyzes. In addition to these analyzes, an anaerobic biodegradation test was carried out to study the potential of pure PLA and the mixtures to be biodegraded in an anaerobic bioreactor. The results obtained from mechanical properties showed that all PLA/NBR blends exhibited higher impact strength values compared to pure PLA, showing that the addition of NBR improved PLA tenacity as expected. It was also observed that the incorporation of NBR caused a slight decrease in the thermal stability of the PLA matrix. The material with the best balance between the tenacity and rheological properties, indicating potential for application in the thermoforming process, was the mixture with the highest rubber content. However, this composition was the one with the lowest anaerobic biodegradation.

Keywords: Poly(lactic acid). Mixture. Nitrile Butadiene rubber. Thermoforming. Anaerobic biodegradation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Síntese do PLA por polimerização por abertura do anel.....	25
Figura 2-Estereoisômeros do lactídeo.....	26
Figura 3- Produção da NBR	33
Figura 4-Termoformação de uma chapa plana (a) fixação da chapa; (b) aquecimento e moldagem e (c) peça termoformada.	39
Figura 5: Produtos termoformados.....	39
Figura 6- Medidas experimentais para determinação de parâmetros reológicos extensionais – equipamento Rheotens.	44
Figura 7-Curva Rheotens – medida da Resistência do fundido e do comportamento de “Drawability”.....	45
Figura 8-Diagrama de blocos da 1° etapa.....	47
Figura 9- Configuração da Extrusora HaakeThermo Scientific.....	49
Figura 10-Diagrama de blocos da 2° etapa – Preparação das misturas PLA comercial/NBR.	50
Figura 11- Coleta do lodo anaeróbio, na estação de tratamento da Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro (CEDAE), Caju, Rio de Janeiro.	59
Figura 12-Unidade de fixação do gás carbônico.	61
Figura 13-Equipamento montado, contendo, da esquerda para a direita, unidade de medição do volume de gás, unidade de fixação do gás carbônico e unidade dos reatores em banho- maria.	62
Figura 14-Curva de distribuição de tamanho de partículas da NBR NP2021, obtidas pela análise por espalhamento de luz (MALLS).	67
Figura 15- Curva de distribuição de tamanho de partículas da NBR NP3083, obtidas pela análise por espalhamento de luz (MALLS).	68
Figura 16-Curvas obtidas das análises por curvas de DSC referentes ao 1° aquecimento para as misturas PLLA/PDLA.	70
Figura 17-Curvas obtidas por DSC das misturas durante o 2° aquecimento das misturas PLA(Sc)/NP 2021.....	73

Figura 18- Curvas obtidas por DSC das misturas durante o 2° aquecimento das misturas PLA(Sc)/ NP3083.....	74
Figura 19-Micrografias MEV do PLA(Sc) (a) e das misturas PLA(Sc)/NP2021 nos teores 90/10 (b); 85/15 (c) e 80/20 (d).....	76
Figura 20-Micrografias MEV do PLA(Sc) (a) e das misturas PLA(Sc)/NP3083 nos teores 90/10 (b); 85/15 (c) e 80/20 (d).....	77
Figura 21- Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda(G'') das misturas produzidas: (a) PLA(Sc) ; (b) PLA(Sc)/NP3083 (90/10); (c) PLA (Sc)/NP3083 (80/20);.(d) PLA(Sc)/NP2021 (90/10); (e) PLA(Sc)/NP2021 (80/20);	79
Figura 22-Corpos de provas de tração das misturas PLA(Sc)/NP3083 (90/10, %, m/m).	81
Figura 23- Gráfico de Pareto da variavel de resposta resistência ao impacto, RI.	84
Figura 24- Gráfico de superfície 3D da variável de resposta resistência ao impacto, RI.	85
Figura 25-Diagrama apresentando uma curva típica de energia de impacto $E(t)$ e força de impacto $F(t)$ obtida nos ensaios de impacto instrumentado, demonstrando os parâmetros presentes nos vários estágios da fratura	86
Figura 26-Energia inicial (EI): (a) Gráfico de Pareto e (b) gráfico de superfície 3D.	87
Figura 27-Energia de propagação de trinca (EP): (a) Gráfico de Pareto e (b) gráfico de superfície 3D.	88
Figura 28- Módulo elástico (ME): (a) Gráfico de Pareto e (b) gráfico de superfície 3D.....	90
Figura 29-Tensão no escoamento:(a) Gráfico de Pareto e (b) gráfico de superfície 3D.	91
Figura 30- Micrografias do PLA puro e das misturas PLA/NBR.	94
Figura 31- Mecanismo de cavitação de partícula de borracha	96
Figura 32- Tensão elongacional <i>versus</i> razão de velocidade dos rolos de tração ($v = v/v_0$) para as variáveis de processo (NBR) // (Velocidade de rotação) dos experimentos 1 e 2.....	98
Figura 33- Tensão elongacional <i>versus</i> razão de velocidade dos rolos de tração ($v = v/v_0$) para as variáveis de processo (NBR) // (Velocidade de rotação) dos experimentos 3 e 4.....	99

Figura 34- Tensão elongacional <i>versus</i> razão de velocidade dos rolos de tração ($v = v/v_0$) para as variáveis de processo (NBR) // (Velocidade de rotação) dos experimentos 5 e 6.....	100
Figura 35- Tensão elongacional <i>versus</i> razão de velocidade dos rolos de tração ($v = v/v_0$) para as variáveis de processo (NBR) // (Velocidade de rotação) dos experimentos 7 e 8.....	101
Figura 36- Tensão elongacional <i>versus</i> razão de velocidade dos rolos de tração ($v = v/v_0$) para as variáveis de processo (NBR) // (Velocidade de rotação) dos experimentos 9 e PLA puro.	102
Figura 37-Viscosidade elongacional aparente: (a) Gráfico de Pareto e (b) gráfico de superfície 3D.	104
Figura 38-G' e G'' do PLA puro x ω e das misturas: Exp 2 (5; 300); Exp 4 (15; 300).	106
Figura 39- G' e G''x ω das misturas: Exp 5 (3;225) e Exp 6 (17;225).	107
Figura 40-Gráficos de Pareto das variáveis de resposta para o módulo G'.	108
Figura 41- Diagrama de superfície 3D das variáveis de resposta para o módulo de armazenamento, G'.	109
Figura 42- Gráficos de Pareto das variáveis de resposta para o módulo G'' (b).	110
Figura 43-Curvas de TGA sobrepostas das amostras PLA puro, NBR e experimentos 5, 6 e 9, processados nas mesmas condições (a) perda de massa e (b) derivada da perda de massa (DTG).....	112
Figura 44-Resultados do planejamento experimental para a Tonset: (a) Gráfico de Pareto e (b) Diagrama de Superfície 3D	113
Figura 45-Resultados do planejamento experimental para a Tmáx: (a) Gráfico de Pareto e (b) gráfico de superfície 3D.....	114
Figura 46-Variação da produção de metano em função do tempo.....	119
Figura 47- Variação da velocidade de produção de metano em função do tempo.	120
Figura 48- Variação do potencial bioquímico de metano em função do tempo.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades típicas dos <i>grades</i> da NBR usados neste trabalho.	46
Tabela 2- Composições utilizadas nas misturas PLLA/PDLA.	48
Tabela 3- Matriz do Planejamento com os níveis das variáveis de processo e seus respectivos valores.	52
Tabela 4- Resultados obtidos por TGA e DSC do PDLA e PLLA.	63
Tabela 5- Resultados obtidos por TGA e DSC da resina comercial de PLA.	65
Tabela 6- Resultados obtidos por TGA da NBR NP2021.	66
Tabela 7- Resultados obtidos por TGA da NBR NP3083.	67
Tabela 8- Dados obtidos nas análises de partículas da NP2021 e NP3083 por espalhamento de luz (MALLS).	68
Tabela 9-Resultados obtidos das análises por TGA e DSC para as amostras PLLA puro e composições PLLA/PDLA.	69
Tabela 10-Resultados da análise de TGA das misturas PLA(Sc)/NP2021 e PLA(Sc)/NP3083.	71
Tabela 11- Resultados obtidos nas curvas de DSC, durante o 2º aquecimento das misturas PLA(Sc)/NP2021 e PLA(Sc)/NP3083.	73
Tabela 12-Resultados das caracterizações das misturas de PLA/NBR e o PLA puro.	83
Tabela 13-Resultados obtidos do ensaio de resistência à tração dos experimentos.	89
Tabela 14-Modelo ajustado das propriedades mecânicas para as variáveis codificadas.	92
Tabela 15-Viscosidade elongacional aparente do PLA puro e dos experimentos.	103
Tabela 16- Modelo ajustado da propriedade viscosidade elongacional aparente.	105
Tabela 17- Valores de G' e G'' a 1 e 10 rad/s.	108
Tabela 18- Modelo ajustado para o módulo de armazenamento, G'	109

Tabela 19- Caracterização térmica dos experimentos PLA/NBR e do PLA puro.	111
Tabela 20- Modelo ajustado das propriedades térmicas.	115
Tabela 21- Teores de Umidade, ST, SF e SV das amostras.	117
Tabela 22- Massas das amostras introduzidas nos reatores	117
Tabela 23- Valores de pH obtidos das amostras antes e após 35 dias de ensaio.	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS- *Acrylonitrile Butadiene Stirene*, Acrilonitrila Butadieno Estireno

AME- Atividade Metanogênica Específica

ANOVA – *Analysis of Variance*, Análise de Variância

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ACN- Acrilonitrila

CCRD- *Central Composite Rotational Design*, Planejamento Fatorial Composto Central

DSC – *Differential Scanning Calorimetry*

FDA – *Food Drug Administration*

HDPE – *High Density Polyethylene*

HIPS- *High-Impact Polystyreners*

LDPE – *Low Density Polyethylene*

MALLS – *Multi-angle Laser Light Scattering*, técnica de detecção de espalhamento de luz em múltiplos ângulos

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura, Microscopia Eletrônica de Varredura

MFI – *Melt Flow Index*, Índice de Fluidez,

NBR- *Nitrile Butadiene Rubber*, Borracha Nitrílica

PA- Poliamida

PEBD– Polietileno de baixa densidade

PEAD- Polietileno de alta densidade

PBT- Polibutileno Tereftalato

PC-Policarbonato

PET– *Poly(ethylene terephthalate)*, Poli(tereftalato de etileno)

PDLA- Poli(D- ácido láctico)

PDLLA- Poli(D,L, ácido láctico)

PLA – Poli(ácido láctico) ou polilactídeo

PLLA– Poli(L-ácido láctico) ou poli(L-lactídeo)

PLA(Sc)- Poli(ácido láctico) estereocomplexo

PMMA- Poli(metacrilato de metila)

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PU- Poliuretano

PVC- Poli(cloreto de vinila)

SF- Sólidos Fixos

SV- Sólidos Voláteis

ST- Sólidos Totais

TGA – *Thermogravimetric Analysis*, Análise Termogravimétrica.

LISTA DE SÍMBOLOS

α – nível de significância

CaCO_3 - Carbonato de cálcio

Cr- Cromo

Cl- Cloro

Cu- Cobre

G – Módulo de deformação por cisalhamento

G' – Módulo de armazenamento

G'' – Módulo de perda

H_0 – Hipótese nula

H_1 – Hipótese alternativa

Hz – Frequência em rotações por segundo (s^{-1})

M_w - Massa molar ponderal média

Na – Sódio, elemento químico do grupo dos metais alcalinos (IA)

NaCl- Cloreto de Sódio

NH_3 - Amônia

η – Coeficiente de viscosidade absoluta

η^* – Viscosidade complexa

η' – Viscosidade dinâmica

η'' – Viscosidade imaginária

rpm – rotação por minuto (velocidade angular)

$\tan\delta$ - Tangente de delta; G''/G'

T_C – *Crystallization Temperature*, Temperatura de Cristalização

T_{CC} – *Cold Crystallization Temperature*, Temperatura de Cristalização no Resfriamento

T_g – *Glass Transition Temperature*, Temperatura de Transição Vítrea

T_m – *Melting Temperature*, Temperatura de Fusão

T_{onset} – Início extrapolado do evento térmico

μm – micrômetro (10^{-6}m)

ω – Frequência (velocidade) angular (rad/s)

χ_c – Grau de cristalinidade (%)

χ_m – Grau de cristalinidade total (%)

ΔH_c – *Crystallization Enthalpy*, Variação de entalpia de cristalização (J/g)

ΔH_m – *Melting Enthalpy*, Variação de entalpia de fusão (J/g)

ΔH_f – Calor latente de fusão (J/g)

ΔH^0 – Entalpia de fusão do polímero 100 % cristalino (J/g)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	JUSTIFICATIVA/INOVAÇÃO DO ESTUDO	22
3	OBJETIVO	23
3.1	OBJETIVO GERAL	23
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
4.1	POLI(ÁCIDO LÁTICO)	23
4.1.1	Mercado do poli(ácido láctico) (PLA)	27
4.1.2	PLA Estereocomplexo – PLA(Sc)	28
4.2	Borracha Nitrílica (NBR) e misturas á base de PLA/NBR	30
4.3	BIODEGRADAÇÃO ANAERÓBIA	34
4.3.1	Fatores importantes na biodigestão anaeróbia	35
4.4	MOLDAGEM POR TERMOFORMAÇÃO	39
4.4.1	Termoformagem do PLA e seus produtos	40
4.4.2	Avaliação do potencial de uso do PLA e seus produtos na termoformagem a partir de dados reológicos	41
5	METODOLOGIA	45
5.1	MATERIAIS	45
5.1.1	Poli(ácido láctico)- PLA	45
5.1.2	Borracha Nitrílica (NBR)	45
5.2	1º PARTE: PREPARAÇÃO DO PLA(SC) E DAS MISTURAS PLA(SC)/NP2021 E PLA(SC)/ NP3083	46
5.3	2º PARTE: PREPARO DAS MISTURAS PLA COMERCIAL/ NP3083 (PLA/NBR)	49
5.4	PROCEDIMENTOS E CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS NAS 1º E 2º ETAPAS	52
6	RESULTADOS	63
6.1	1º ETAPA: CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	63
6.1.1	PDLA e PLLA	63
6.1.2	PLA comercial	64
6.1.3	Borracha NBR- NP2021	66
6.1.4	Borracha NBR- NP3083	67
6.2	1º PARTE: PREPARAÇÃO DO PLA(SC) E DAS MISTURAS PLA(Sc)/NBR	69
6.3	2º PARTE: PREPARO DAS MISTURAS PLA COMERCIAL/NP3083	81
7	CONCLUSÃO	124
	REFERÊNCIA	126
	APÊNDICE A- PRODUÇÃO CIENTÍFICA A PARTIR DESSA TESE	147

1. INTRODUÇÃO

O PLA é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, biocompatível e biodegradável, sintetizado a partir do ácido láctico, obtido de fontes renováveis (BRITO *et al.*, 2011; FRONE *et al.*, 2013). É bastante usado em aplicações de materiais de embalagens descartáveis, como filmes, garrafas e em áreas médicas na liberação controlada de fármacos, onde a biodegradabilidade e a biocompatibilidade são desejáveis (DRUMRIGHT, GRUBER, HENTON 2000; ABDELWAHAB *et al.*, 2015; FARA, ANDERSON, LANGER, 2016; WU, ZHANG, 2017).

O PLA contém dois estereoisômeros de ácido láctico. Esse biopolímero pode ser sintetizado como poli(L-ácido láctico) (PLLA), poli(D-ácido láctico) (PDLA) ou poli(D, L, ácido láctico) (PDLLA) (ZENG, LI, DU, 2005). A maioria dos *grades* de PLA comercialmente disponíveis são constituídos principalmente por PLLA com uma pequena quantidade de PDLA (LANGER, BASU, DOMB, 2016). A formação de cristalitos estereocomplexos (Sc) entre o poli(L-lactídeo) enantiomérico (PLLA) e o poli(D-lactídeo) (PDLA) foi relatada pela primeira vez por IKADA *et al.* em 1987 (LEIPER, MCNEILL, 1985; IKADA *et al.*, 1987). O PLA estereocomplexo (PLA(Sc)) possui um ponto de fusão mais elevado, 230°C, cerca de 50 °C maior em relação ao PLLA e ao PDLA isolados.

Materiais com maior potencial de termoformabilidade são os que apresentam maior resistência à deformação, pois conseguem uma melhor distribuição de espessura em relação àqueles com comportamento mais flexível (URADNISHECK, 2012; URADNISHECK, 2013). Dados da literatura (MOHAMMADIAN *et al.*, 2006) revelam que materiais com valores de módulo de armazenamento (G') mais elevados, ou seja, materiais de maior comportamento elástico, devem apresentar uma melhor termoformabilidade.

Entretanto, é importante ressaltar, que um material adequado para termoformagem deve possuir tanto componentes viscosas como elásticas na temperatura de processo. A componente viscosa permite escoar sob uma dada tensão aplicada, de forma a garantir uma boa conformação do material no molde. Por outro lado, a componente elástica resiste ao escoamento na ausência de tensões geradas no processo, aumentando sua resistência à fluência. Portanto, um balanço adequado entre essas componentes deve ser

ajustado para que um dado material tenha uma capacidade de termoformabilidade (PHILLIPS, 2005; MOHAMMADIAN *et al.*, 2006).

A borracha nitrílica (NBR) é uma borracha sintética importante. O grupo ciano ($C\equiv N$) presente na estrutura da NBR é altamente polar (PASSADOR, PESSAN, 2006; VARGHESE *et al.*, 2013; JAHROMI *et al.*, 2017). Os *grades* de NBR são determinados pelo teor de acrilonitrila (ACN) presente em sua composição. De maneira geral, quanto maior o teor de acrilonitrila, maior a tensão na ruptura, porém menor a resiliência em baixas temperaturas (PASSADOR, PESSAN, 2006).

A NBR tem sido amplamente utilizada como modificadora de propriedades de diferentes tipos de materiais. O PLA é um termoplástico que possui elevada fragilidade e rigidez, o que dificulta seu processamento por termoformação. Estudos na literatura (TALBAMRUNG *et al.*, 2016; MAROUFKHANI *et al.*, 2017) mostraram que a incorporação de NBR na matriz de PLA promove um efeito tenacificador da fase elastomérica na matriz termoplástica.

No presente estudo, a borracha NBR em pó foi adicionada como agente de tenacificação do PLA. *Grades* de NBR, contendo carbonato de cálcio ($CaCO_3$) como agente de partição da borracha foram utilizados neste trabalho. As misturas foram preparadas sob diferentes condições de processamento e foram avaliadas em função do seu potencial de aplicação em embalagens termoformadas. Além disso, um estudo específico sobre o efeito da presença da NBR sobre a biodegradação anaeróbia do PLA foi realizado.

2. JUSTIFICATIVA/INOVAÇÃO DO ESTUDO

O presente estudo apresenta como foco inovador a avaliação de dois *grades* de NBRs, em forma de pó, os quais apresentam um agente de partição incorporado, o $CaCO_3$. O teor de NBR e a rotação da rosca durante a extrusão foram avaliados para determinar seus efeitos nas propriedades mecânicas, reológicas e térmicas, das misturas produzidas (PLA/NBR) com foco na área de embalagens termoformadas. Nenhum estudo foi encontrado na literatura técnica com estes *grades* de borracha NBR e a avaliação das propriedades finais de misturas com foco na moldagem por termoformação.

3. OBJETIVO

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito da incorporação de borracha nitrílica (NBR) como agente de tenacificação na matriz de PLA. Além disso, o trabalho também visa avaliar as propriedades finais da mistura PLA/NBR para aplicação no setor de embalagens termoformadas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Mistura e Caracterização de PLA estereocomplexo -PLA(Sc);
- Preparação de sistemas à base de PLA(Sc) e diferentes *grades* de NBR (um *grade* pré-reticulado e um não reticulado) e definição da mistura mais adequada para aplicação em embalagens termoformadas e resistentes a elevadas temperaturas;
- Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas das misturas PLA/NBR a partir de um planejamento fatorial composto central rotacional (CCRD);
- Desenvolvimento de uma correlação entre estrutura das matérias-primas, parâmetros de processamento, morfologia e propriedades finais das misturas PLA/NBR, com foco na aplicação de embalagens termoformadas;
- Avaliação do comportamento reológico, através de ensaios elongacionais e oscilatórios e a sua relação com o processamento por termoformagem de sistemas à base de PLA/NBR;
- Avaliação do comportamento dos sistemas à base de PLA/NBR, frente a condições de biodegradação anaeróbia.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 POLI(ÁCIDO LÁTICO)

As crescentes preocupações ambientais fizeram com que os polímeros biodegradáveis, ou de base biológica, encontrassem um nicho na indústria de polímeros, bem como a sua adaptação para serem usados em uma variedade

de aplicações, tais como produtos biomédicos, embalagens e itens de consumo de descarte rápido (SAINI, ARORA, KUMAR, 2016).

O poli(ácido láctico) ou polilactídeo (PLA) é um poliéster alifático, amplamente pesquisado e utilizado, derivado de recurso renovável e biodegradável. As propriedades do PLA fazem dele um polímero com potencial de substituir polímeros convencionais, de bases petroquímicas, para muitas aplicações industriais ou como um dos principais biomateriais para inúmeras aplicações em medicina (DRUMRIGHT, GRUBER, HENTON, 2000; LOPES, SAVIOLLI, FILHO, 2012).

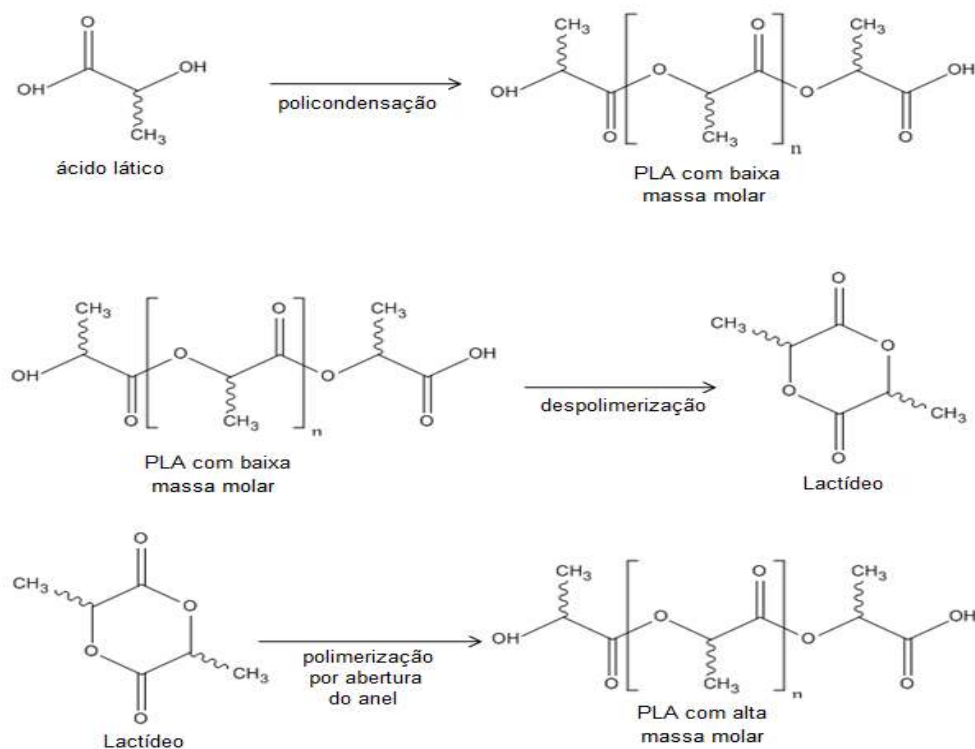
O PLA é um termoplástico que, além de biodegradável é bioabsorvível, ou seja, é naturalmente eliminado pelo organismo não produzindo efeito tóxico nas células animais, de alto módulo elástico, cujo monômero, ácido láctico, pode ser produzido a partir de recursos renováveis, tornando-o um dos principais candidatos para esta substituição. Além da área de embalagem, o PLA também vem sendo muito usado no mercado de dispositivos médicos biocompatíveis/bioabsorvíveis (FARA, ANDERSON, LANGER, 2016).

O PLA foi sintetizado pela primeira vez em 1932 por Carothers na empresa DuPont. Pelo aquecimento do ácido láctico sob vácuo enquanto removia-se a água condensada, foi produzido um PLA de baixa massa molar ponderal (M_w). A dificuldade encontrada foi aumentar o M_w dos produtos. Finalmente, por polimerização por abertura de anel do lactídeo, o PLA com alto M_w , foi sintetizado (GARLOTTA, 2001; JAMSHIDIAN *et al.*, 2010). A síntese do PLA requer controle rigoroso das condições, tais como temperatura, pressão, pH, uso de catalisadores e longos tempos de polimerização (GARLOTTA, 2001; ASTRID *et al.*, 2012). O PLA pode ser preparado por diferentes processos de polimerização a partir do ácido láctico, incluindo a policondensação por polimerização por abertura de anel e por métodos diretos como a desidratação azeotrópica e polimerização enzimática (GARLOTTA, 2001).

A polimerização direta e a polimerização por abertura de anel são as técnicas de síntese mais utilizadas. A produção do PLA, tem inúmeras vantagens comparada à dos outros biopolímeros: (JAMSHIDIAN *et al.*, 2010) 1) Ecologicamente correto - além de ser derivado de recursos renováveis (milho, trigo ou arroz), o PLA é biodegradável, reciclável e compostável (DRUMRIGHT, GRUBER, HENTON, 2000; SAWYER, 2003). Sua produção também consome

dióxido de carbono (JOHN *et al.*, 2001) 2) Biocompatibilidade – especialmente atrativo no que diz respeito às aplicações biomédicas, pois ele é naturalmente eliminado pelo organismo, caso seja ingerido ou absorvido pelo corpo. Um material biocompatível não deve produzir efeitos tóxicos ou carcinogênicos nos tecidos locais. Além disso, os produtos de degradação não devem interferir na cicatrização do tecido e os produtos de degradação do PLA não são tóxicos (RASAL, JANORKAR, HIRT, 2010). A *Food and drug administration* (FDA), também aprovou o PLA para contato direto com fluidos biológicos (AURAS, HARTE, SELKE, 2004) 3) O PLA apresenta melhor processabilidade térmica em comparação a outros biopolímeros. Pode ser processado por várias técnicas de moldagem, como moldagem por injeção, extrusão de filme, moldagem por sopro, termoformagem e fiação de fibra. (GUPTAA, REVAGADEA, HILBORNB, 2007) 4) Economia de energia - o PLA requer 25-55 % menos energia na sua produção do que os polímeros de base petroquímica (FARA, ANDERSON, LANGER, 2016). A Figura 1 mostra a síntese do PLA por polimerização por abertura do anel.

Figura 1- Síntese do PLA por polimerização por abertura do anel



Fonte: Elaborada pela autora.

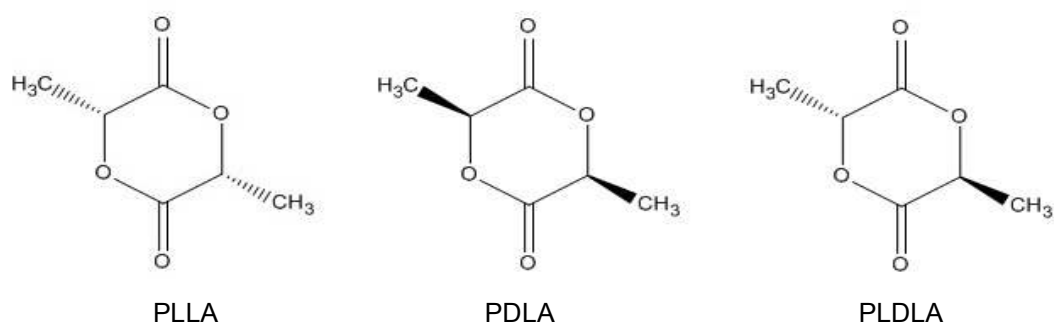
O PLA é um material frágil e de baixa tenacidade, apresentando alongamento na ruptura de até 10 %, limitando seu uso em aplicações que necessitam de deformação plástica com elevadas tensões (AURAS, HARTE, SELKE, 2004; JANORKAR, METTERS, HIRT, 2004; RASAL, JANORKAR, HIRT, 2010).

O processo de degradação do PLA ocorre através da hidrólise de grupos ésteres, a taxa de degradação é lenta e depende do grau de cristalinidade, da massa molar (M_w), sua distribuição de massa molar (DMM), morfologia, entre outros fatores (COURGNEAU *et al.*, 2012).

Vários estudos encontrados na literatura (AVÉROUS, 2008; ARRIETA *et al.*, 2013; SILVEIRA, 2015; ZHANG *et al.*, 2015) são baseados na obtenção de propriedades químicas, mecânicas e biológicas do PLA equivalentes ou superiores aos polímeros convencionais. A frequente necessidade de uma modificação química ou física do PLA para alcançar propriedades desejadas para determinadas aplicações exigiu atenção significativa nas últimas décadas (LUNT, 1998; HENTON *et al.*, 2005; BOUAPAO *et al.*, 2009).

Como o PLA contém dois estereoisômeros de ácido láctico, ele pode ser sintetizado como poli(L-ácido láctico) (PLLA), poli(D-ácido láctico) (PDLA) ou poli (D, L, ácido láctico) (PDLLA). Os dois homopolímeros enantiomericamente puros (PLLA e PDLA) e uma mistura racêmica PDLLA com proporções variáveis de monômeros D e L, apresentam uma ampla gama de propriedades físicas (ZENG, LI, DU, 2005). Além disso, as propriedades térmicas e mecânicas do PLA, como já mencionado, variam com a massa molar (GARLOTTA, 2001). A Figura 2 mostra os estereoisômeros do lactídeo.

Figura 2—Estereoisômeros do lactídeo



Fonte: Elaborada pela autora.

A maioria dos *grades* de PLA comercialmente disponíveis são constituídos principalmente por PLLA com uma pequena quantidade de PDLA, com o objetivo de ampliar a faixa de temperatura utilizada durante o processamento (LANGER, BASU, DOMB, 2016).

Geralmente, as propriedades térmicas, mecânicas e de biodegradação do PLA dependem da escolha e distribuição dos estereoisômeros dentro das cadeias poliméricas. Dependendo da escolha dos pré-polímeros e da rota de síntese, uma vasta diversidade de *grades* de PLAs podem ser obtidos, resultando em PLAs com uma ampla gama de propriedades físico-químicas (POH *et al.*, 2016).

O PLLA é um polímero semicristalino, de cristalização lenta, com grau de cristalinidade, T_m e T_g variando de 40 % a 50 %, 170–180 °C e 55–80 °C, respectivamente (MIGLIARESI *et al.*, 1991; LASPRILLA *et al.*, 2012). Da mesma forma, o PDLA também é um polímero semicristalino e tem valores de grau de cristalinidade e temperaturas T_m e T_g variando de 30 % a 45 %, 120 a 150 °C e 40 a 50 °C, respectivamente (SARASUA *et al.*, 2005; LASPRILLA *et al.*, 2012).

Diversos estudos têm sido realizados para superar as limitações das propriedades físicas existentes no PLA ou para ajustá-las a determinadas aplicações, como já dito anteriormente. Algumas das técnicas comumente empregadas para a modificação das propriedades do PLA incluem: copolimerização, reticulação e misturas com outros polímeros, incluindo borrachas ou plásticos (AVÉROUS, 2008).

4.1.1 Mercado do poli(ácido láctico) (PLA)

No setor de embalagem alimentícia, muitas modificações nas propriedades do PLA têm sido propostas para melhorar seu desempenho. O controle da transmissão de luz através das embalagens plásticas é um parâmetro importante para preservar e proteger alguns produtos alimentares até que cheguem ao consumidor. Aditivos são exigidos para filmes de PLA transparentes com o objetivo de bloquear a transmissão de luz (ARRIETA *et al.*, 2013).

Segundo a empresa *NatureWorks*, suas embalagens são diferenciadas, visto que oferecem aos consumidores uma oportunidade de adquirir um produto que seja “ambientalmente amigável” (VINK *et al.*, 2004).

O mercado de vestuário desportivo também vem utilizando fibras de PLA, devido à sua característica de bom isolamento térmico. Assim, o PLA apresenta um grande potencial para substituir os polímeros derivados de origens fósseis na indústria de fibras e têxteis, porém são necessárias modificações em sua estrutura para que ele tenha capacidade de estiramento (TSUJI, TAKAI, SAHA, 2006).

O Quadro 1 mostra o potencial de substituição do PLA, de acordo com as informações dos dois maiores produtores do polímero - *NatureWorks* e *PURAC*. Segundo informações obtidas, o PLA pode substituir, em diversas aplicações os seguintes polímeros: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), poliamida (PA) e poli(tereftalato de etileno) (PET). Há possibilidades do PLA também substituir o poli(metacrilato de metila) (PMMA) e o poliuretano (PUR). No entanto, não há possibilidade de substituição do poli(tereftalato de butileno) (PBT). Pouco ou nenhum potencial de substituição para o policloreto de vinila (PVC) e policarbonato (PC) (SHEN, HAUFÉ, PATEL, 2009; BRITO *et al.*, 2011).

Dependendo do tipo de aplicação, no setor dos não-tecidos, fibras de PLA podem substituir o PET e, em algumas áreas, também o PP. O PLA possui baixa resistência à abrasão em relação à poliamida, o que, conseqüentemente, limita as possibilidades de sua substituição em algumas aplicações específicas (SHEN, HAUFÉ, PATEL, 2009).

Quadro 1-Potencial de substituição técnica do PLA.

	PVC	PEAD	PEBD	PP	PS	PMMA	PA	PET	PBT	PC	POM	PUR	HIPS	ABS
NatureWorks	-	+	+	+	-	+/-	+	+	-	-	-	+/-	-	-
PURAC	+/-	+	+	+	+/-	+/-	+	+/-	-	+/-	-	+/-	+	+

+ - Substituição completa; +/- Substituição parcial; - Não substitui

Fonte: Adaptado de SHEN, HAUFÉ, PATEL, 2009.

4.1.2 PLA Estereocomplexo - PLA(Sc)

Apesar de ser um polímero semicristalino, o PLA é geralmente amorfo após ser processado, devido à sua taxa de cristalização extremamente lenta e à

rápida taxa de resfriamento aplicada em métodos convencionais de processamento (LI, HUNEALT, 2007). Além disso, sua T_g é relativamente baixa (na faixa de 50 a 60 °C) (KULINSKI, PIORKOWSKA, 2005), levando a uma baixa resistência térmica. A formação de cristalitos estereocomplexos (Sc) entre o poli(L-lactídeo) enantiomérico (PLLA) e o poli(D - lactídeo) (PDLA), foi relatado pela primeira vez por IKADA *et al.* em 1987 (LEIPER, MCNEILL, 1985; IKADA *et al.*, 1987). Os autores observaram que uma mistura equivalente de PLLA e PDLA formaram um material estereocomplexo (PLA(Sc)) com ponto de fusão mais elevado (230 °C) em relação ao PLLA e PDLA isolados (IKADA *et al.*, 1987; MURDOCK, LOOMIS, 1989).

Para aumentar o grau de cristalinidade do PLA, geralmente são empregados agentes de nucleação (IKADA *et al.*, 1987; TSUJI *et al.*, 1991; TSUJI, HYON, IKADA, 1992), dentre os quais os cristalitos estereocomplexos (Sc) de poli(L-ácido láctico) enantiomérico (PLLA) e poli(D- ácido láctico) (PDLA) têm sido usados como agentes nucleantes eficientes e biodegradáveis para o PLA (MIGLIARESI *et al.*, 1991; RADANO, BECKER, SMITH, 2000). O PLA(Sc) possui temperatura de fusão, T_m , cerca de 50 °C superior ao dos homocristalitos de PLLA ou PDLA (na faixa de 230 °C) (FAN *et al.*, 2004). Este aumento significativo, está relacionado às interações de ligação hidrogênio na estrutura cristalina do PLA(Sc) (ANDERSON, HILMER, 2006; XU, TENG, MUHUO, 2006). No entanto, o comprimento das sequências das unidades L e D é um parâmetro crucial para a estereocomplexação, visto que a homocristalização prevalece sobre a cristalização do estereocomplexo, quando misturas são preparadas a partir de PLLA e PDLA de alta massa molar (ARENAZA *et al.*, 2013).

Também há estudos na literatura que concluíram que a taxa de cristalização total do PLA(Sc) é muito maior que a do PLLA ou PDLA puros, devido à taxa de crescimento e densidade do raio extremamente altas (número por unidade de área ou volume) dos esferulitos estereocomplexos, além do período de indução muito curto para a formação desses esferulitos em comparação com os esferulitos de PLLA ou PDLA (homo-cristalitos de PLLA ou PDLA) (TSUJI, TEZUUKA, 2004). Portanto, o aumento da cristalinidade pela adição de nucleadores ao PLA, torna-se eficaz para a produção de materiais à base de PLA de baixo custo e com alta estabilidade térmica (TSUJI, TAKAI, SAHA, 2006). Ao mesmo tempo, outras propriedades como de barreira e

propriedades mecânicas, também podem ser melhoradas aumentando a cristalinidade do PLA. Há diversos estudos na literatura técnica que buscaram identificar o mecanismo e o efeito da massa molar do homopolímero, pureza óptica, razão de mistura, métodos de preparação e condições de cristalização na formação e propriedades dos estereocomplexos (TSUJI *et al.*, 1991; SUN *et al.*, 2012; ZOU *et al.*, 2012).

A morfologia dos esferulitos no PLA torna-se desordenada quando eles contêm tanto estereocomplexos e homocristalitos (TSUJI, NAKAHARA, IGARASHI, 2001). HE e colaboradores (2008) estudaram o comportamento térmico do PLA(Sc), através da mistura de PLLA e PDLA. Os autores concluíram que o estereocomplexo foi formado exclusivamente a partir da mistura 50/50 de PLLA e PDLA, com massas molares relativamente baixas (HE *et al.*, 2008; BOUAPAO, TSUJI, 2009).

4.2 Borracha nitrílica (NBR) e misturas à base de PLA/NBR

A mistura de polímeros é uma técnica de modificação física, conveniente para produzir materiais com propriedades diferenciadas. A mistura é uma alternativa para produzir novos materiais ou materiais com propriedades desejadas. Muitos polímeros de fontes biológicas e petroquímicas foram explorados para misturas com o PLA para uso em uma variedade de aplicações, tais como produtos biomédicos, embalagens, têxteis e produtos de consumo. A síntese, as propriedades, o perfil de degradação e as aplicações do PLA são descritos na literatura (AURAS, ARTE, SELKE, 2004; OYAMA, 2009; ASTRID *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2015).

Portanto, as misturas poliméricas apresentam uma alternativa para a obtenção de materiais poliméricos com propriedades que, em geral, não são encontradas em um único material. Como já comentado neste trabalho, o PLA é um polímero frágil e rígido e, com o objetivo de ampliar a sua aplicação, várias misturas físicas por fusão de PLA com diversos polímeros biodegradáveis e não biodegradáveis, têm sido produzidas para melhorar as propriedades deste biopolímero (BRITO, 2012; ZHAO, 2013).

Sendo assim, as misturas de PLA vêm sendo desenvolvidas com cristalinidade aumentada, propriedades mecânicas aprimoradas, como

tenacidade, alongamento na ruptura e degradação hidrolítica ou enzimática melhoradas (TAKAYAMA, TODO, TSUJI, 2011; NAIR, NAMPOOTHIRI, PANDEY, 2012; FERREIRA, 2013; FERNANDES, 2018).

As características superiores do PLA também são usadas para melhorar as propriedades existentes de outros polímeros. Polímeros naturais como quitosana, colágeno, elastina e ácido hialurônico, são preferíveis para aplicações biomédicas, pois simulam os materiais nativos encontrados em sistemas biológicos (ARMENTANO *et al.*, 2015). No entanto, as propriedades mecânicas desses polímeros naturais, não são satisfatórias para sua aplicação em ambientes mecanicamente exigentes. Os poliésteres sintéticos, como o PLA, são frequentemente misturados com polímeros naturais, para gerar materiais híbridos, com ótimas propriedades termomecânicas, para processamento e uso em aplicações biomédicas (YANGM *et al.*, 2013).

Materiais termoplásticos com propriedades elastôméricas e elastômeros têm despertado grande interesse de pesquisadores e indústrias na busca de materiais mais tenazes e com propriedades de deformação melhores, ou seja, através da incorporação de materiais elastôméricos à matriz termoplástica há a possibilidade de aumento significativo da tenacidade sob impacto de polímeros frágeis como o PLA. Como já sabido, elastômeros são polímeros que apresentam cadeias altamente flexíveis e são muito utilizados na forma de uma segunda fase dispersa em uma matriz polimérica para melhorar a resistência ao impacto, ou seja, a propriedade de tenacidade de determinado polímero (ZUIDERDUIN *et al.*, 2003).

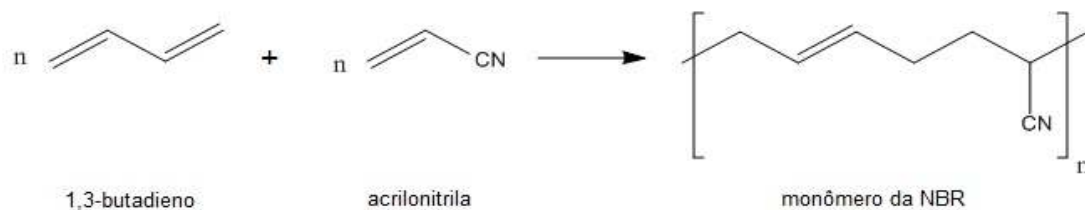
TALBAMRUNG *et al.*, (2016) estudaram as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de misturas envolvendo PLA/NBR (NBR com 34 % de ACN), com os teores de 0 a 30 %, em massa, de NBR. Os resultados mostraram separação de fase entre o PLA e a NBR, quando o teor, em massa, de NBR, aumentava de 10 para 15 %. Nas análises das propriedades mecânicas e térmicas, como esperado, os autores observaram que o módulo elástico das misturas foram reduzidos com o aumento do teor de NBR, enquanto o alongamento na ruptura foi aumentado com o teor de até 10 % de NBR. A estabilidade térmica do PLA foi melhorada pela adição de NBR e, com altos teores do elastômero, observou-se impedimento na cristalização do PLA pela presença da NBR. Isto foi confirmado pela característica da morfologia não

esferulítica. A presença da NBR não afetou significativamente a T_m do PLA. Os autores concluíram que a adição de NBR, nos teores de 5 a 10 %, houve uma melhora na ductilidade do PLA. Nas misturas com 15 a 30 % de NBR, as curvas de tensão-deformação mostraram um comportamento frágil. Tal comportamento foi atribuído pelos autores à ocorrência de separação de fases e presença de grandes domínios de NBR nas misturas. Como também esperado, os autores observaram que a resistência à tração diminuiu com o aumento do teor de NBR (TALBAMRUNG *et al.*, 2016).

Como já mencionado, os elastômeros são os materiais mais utilizados como agentes modificadores de impacto. Os tipos de elastômeros que são mais utilizados na tenacificação de polímeros, em geral, são a borracha natural (NR), as borrachas de copolímero de acrilonitrila-butadieno (NBR), copolímero de poli (etileno-co-propileno-co-dieno) (EPDM), copolímero estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA), entre outros (ROCETTO, ZENI, BRANDALISE, 2016).

A borracha nitrílica é um copolímero de um dieno e de uma nitrila insaturada, ou seja, é um elastômero sintético, que é obtido através da copolimerização em emulsão de acrilonitrila e butadieno, formando copolímeros elastoméricos estatísticos, acrilonitrila-butadieno (NBR). O teor de acrilonitrila (ACN) apresenta um papel importante nas propriedades dos *grades* de NBRs comerciais, porque eles são classificados de acordo com este teor. Quanto maior o teor de acrilonitrila, maior a resistência mecânica e a resistência a óleos e solventes, porém, menor a elasticidade e a flexibilidade (PASSADOR, PESSAN, 2006).

O processo de emulsão realizado na síntese da NBR, pode ser realizado à quente ou à frio. As borrachas polimerizadas à quente, distinguem-se por melhores propriedades de adesão, flexibilidade e deformação permanente por compressão. No entanto, as borrachas obtidas em emulsão à frio apresentam melhores características físicas e são mais facilmente processáveis (MORRIL, 1981; PASSADOR, PESSAN, 2006; SOUTO *et al.*, 2017). A Figura 3 mostra o esquema de síntese da NBR.

Figura 3- Produção da NBR

Fonte: Elaborada pela autora.

MAROUFKHANI e colaboradores (2017) usaram três *grades* de NBR, com diferentes teores de ACN, com o objetivo de avaliar o efeito desses teores nas propriedades do PLA. Os autores usaram a borracha NBR sem vulcanizar e as misturas com o PLA foram preparadas por extrusão. O teor de ACN na NBR desempenhou um papel relevante na estrutura morfológica e na resistência ao impacto da mistura final. Os resultados mostraram um aumento na compatibilidade entre as fases de PLA com a NBR com teores de ACN mais baixos. Isto foi evidenciado pela menor tensão interfacial entre o PLA e a NBR (MAROUFKHANI *et al.*, 2017).

A análise reológica oscilatória das misturas sugeriu melhor compatibilidade entre o PLA e a NBR19 (menor teor de ACN), corroborando os resultados das análises morfológicas por MEV e de tensão interfacial.

Os resultados dos ensaios de resistência à tração também indicaram a maior eficiência da NBR19 no mecanismo de tenacificação do PLA, mostrando um alongamento quase 18 vezes maior para fraturar as misturas, em comparação com o PLA puro. As misturas de PLA com 10 e 20 %, em massa, da NBR19, exibiram resistência ao impacto que foram, respectivamente, 5 e 7 vezes maior, quando comparadas a do PLA puro. No entanto, para a mistura com 30 % de NBR19, a resistência ao impacto diminuiu, devido à aglomeração dos domínios de borracha. Portanto, os autores concluíram que a incorporação de apenas 10 %, em massa, de NBR 19, pode dar origem a grandes aumentos no alongamento na ruptura e na resistência ao impacto, o que sugere um alto potencial de uso da NBR19 como agente tenacificador para o PLA (MAROUFKHANI *et al.*, 2017).

4.3 BIODEGRADAÇÃO ANAERÓBIA

Segundo COSTA *et al.*, (2015), as colônias de micro-organismos, que podem ser compostas por fungos, algas, arqueias e bactérias usam o carbono como fonte de crescimento e energia, na biodegradação de materiais poliméricos. Para que esse processo ocorra, são necessárias condições ideais de temperatura, pH, umidade e disponibilidade de oxigênio, no caso da degradação aeróbia.

Os processos de biodegradação podem ocorrer em condições diferentes: biodegradação aeróbia, na presença de oxigênio, ou biodegradação anaeróbia, na ausência de oxigênio. A biodegradação se completa quando o material polimérico original é completamente convertido em produtos gasosos e resíduos/biomassa (LUCKACHAN, PILLAI, 2011; ALVES *et al.*, 2012).

Na biodegradação anaeróbia, a matéria orgânica é decomposta e dá origem a uma mistura gasosa, conhecida como biogás, que é composto de gás metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2), além de ocasionalmente produzir gás sulfídrico (H_2S), nitrogênio (N_2) e hidrogênio (H_2). A composição do biogás gerado apresenta geralmente de 50 a 70 % de gás metano e de 25 a 50 % de gás carbônico (NOYOLA *et al.*, 2006).

Na biodigestão anaeróbia ocorrem as seguintes etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (ABOU-ZEID, MULLER, DECKWER, 2004).

Na hidrólise, as cadeias longas dos polímeros são quebradas pelas enzimas hidrolases, produzidas pelas bactérias hidrolíticas anaeróbias. Nesta etapa, os polímeros são transformados em seus monômeros e em oligômeros, capazes de atravessar as membranas celulares dos micro-organismos e serem metabolizados. Nessa fase, ocorre a transformação de polissacarídeos a oligossacarídeos e monossacarídeos, as proteínas a peptídeos e aminoácidos, os carboidratos em açúcares solúveis e os lipídeos a glicerol e ácidos graxos (ABOU-ZEID, MULLER, DECKWER, 2004, SOUZA, 2005). As bactérias acidogênicas são estritamente anaeróbias, no entanto, cerca de 1 % são facultativas, de grande importância, pois consomem o oxigênio presente no meio tóxico às bactérias anaeróbias restritas. O acetato, o hidrogênio e o dióxido de carbono, podem ser utilizados diretamente para a produção de metano. No

entanto, propionato, butirato, valerato e isobutirato ainda serão degradados por bactérias sintróficas acetogênicas para formar acetato e hidrogênio (SOUZA, 2005).

Na fase de acetogênese (fase de fermentação ácida), as bactérias acetogênicas, denominadas como produtoras de hidrogênio, convertem os produtos gerados da acidogênese (etapa anterior) em dióxido de carbono (CO_2), hidrogênio (H_2), acetato e ácidos orgânicos de cadeia curta (SOUZA, 2005).

Na última etapa do processo de biodigestão anaeróbia, a fase metanocênica, são produzidos o metano e o dióxido de carbono (SÁ *et al.*, 2014). As bactérias metanogênicas convertem os ácidos orgânicos de cadeia curta e o hidrogênio (H_2) em metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) (OLIVEIRA, 2004).

4.3.1 Fatores importantes na biodigestão anaeróbia

No processo de fermentação anaeróbia, é necessário que se tenha condições favoráveis para o crescimento de biomassa de micro-organismo (RUIZ, 1992). A seguir serão analisados cada um desses fatores:

- **Temperatura**

Para que ocorra o processo de biodegradação anaeróbia, há a necessidade do controle de temperatura, pois cada micro-organismo tem uma faixa ideal. O uso de temperaturas abaixo ou acima dessa faixa ideal, pode acarretar na inibição. Em função de sua temperatura ideal, os micro-organismos são divididos em psicrófilos, mesófilos e termófilos.

O processo de fermentação ocorre entre 15 a 65 °C, dividido em três faixas térmicas: psicrófila (abaixo de 20 °C), mesofílica (30 a 40 °C) e a termofílica (50 a 65 °C) (ARAÚJO *et al.*, 2010). Segundo CRAVEIRO (1982), o processo de biodigestão é mais efetivo na faixa mesofílica em que a temperatura ideal esteja em torno de 37 °C (CRAVEIRO *et al.*, 1982).

- **pH**

Para o desenvolvimento das atividades dos micro-organismos, o valor médio do pH deve estar entre 6,5 a 7,2 (RUIZ, 1992). Uma acidificação do meio, ocasionada pelas bactérias responsáveis pela degradação dos grandes polímeros, pode ocorrer por possuírem uma atividade com maior formação de ácidos orgânicos (PARITOSH *et al.*, 2017).

- **Umidade**

O teor de água varia de acordo com as diferenças apresentadas pelas matérias-primas, sendo importante que o teor de água esteja em torno de 90 % do peso do conteúdo total. Tanto o excesso quanto a falta de água é prejudicial à biodigestão (SOUZA, 2005).

- **Necessidades nutricionais das bactérias**

O material orgânico a ser digerido é o alimento para a população bacteriana, por possuir altas quantidades de carbono (NOGUEIRA, 1992). Além do carbono, o nitrogênio e os sais inorgânicos fazem parte da nutrição bacteriana, sendo considerados essenciais (AQUINO *et al.*, 2007). No entanto, apesar de todos os organismos vivos precisarem de nitrogênio na síntese de proteínas, a proporção C:N deve ser a mais próxima possível de 25-30:1, permitindo que a digestão anaeróbia prossiga mais rapidamente. Além disso, o excesso de nitrogênio levaria à formação de amônia, o que inibiria o processo de digestão (SGORLON *et al.* 2011).

O enxofre é um nutriente básico para a bactéria, porém, em teores muito elevados haverá o crescimento excessivo de bactérias redutoras de sulfatos, convertendo os sais de enxofre em sulfeto de hidrogênio, um gás venenoso e dificultador da queima do metano. O fosfato também é um elemento essencial, sua ausência poderá inibir o processo de biodegradação anaeróbia (NOGUEIRA, 1992).

- **Materiais tóxicos**

Substâncias como cromo (Cr), cloreto de sódio (NaCl), amônia (NH₃) e cobre (Cu), são tóxicas para as bactérias, podendo ser aceitáveis em concentrações baixas. Bactericidas, resíduos de antibióticos, água tratada com cloro (Cl), desinfetantes, se estiverem presentes nos dejetos poderão ocasionar a morte das bactérias responsáveis pela biodigestão (SILVA, 2005).

- **Tempo de retenção**

O tempo de retenção pode ser definido como o tempo de permanência do material orgânico no interior do reator, ou seja, o tempo entre a entrada e a saída no biodigestor após a biomassa ser completamente degradada. O tempo de retenção depende do tipo de substrato utilizado e pode variar de 4 a 60 dias. Quanto maior o volume de carregamento diário, menor é o tempo de retenção (CRAVEIRO *et al.*, 1982; NOGUEIRA, 1992).

- **Agitação**

O processo destina-se a fazer com que os micro-organismos entrem em contato íntimo com a matéria orgânica, para que haja uma produção eficiente de gás e uma melhor digestão da matéria orgânica (CRAVEIRO *et al.*, 1982; NOGUEIRA, 1992).

SOUTO *et al.* (2006) demonstraram que se a agitação magnética for muito intensa, os valores de Atividade Metanogênica Específica (AME) podem ser menores que os valores obtidos com a agitação orbital e com a agitação intermitente (agitação dos frascos uma vez por dia). O autor concluiu que a agitação muito intensa com barras magnéticas pode levar à ruptura dos flocos microbianos, afetando, conseqüentemente, a transferência de produtos e substratos entre os micro-organismos do consórcio anaeróbio.

Estudos de biodegradação de plásticos de diferentes fontes animais, vegetais e microbianas, juntamente com resíduos orgânicos, como substrato em processos de degradação aeróbia ou anaeróbia, foram estudados (CHO *et al.*, 2011; YAGI *et al.*, 2013; YAGI *et al.*, 2014; FERNANDES *et al.*, 2018).

CHO *et al.*, (2011) estudaram a biodegradabilidade e a taxa de biodegradação de dois tipos de polímeros biodegradáveis; poli(caprolactona) (PCL) e misturas de poli(butileno succinato) (PBS) com amido foram investigados em condições anaeróbias e aeróbias. Os autores observaram que as misturas de PBS/amido foram facilmente degradadas, com 88 % de biodegradabilidade em 44 dias sob condições aeróbias, enquanto a biodegradabilidade do PBS puro foi de 31 % em 80 dias nas mesmas condições. As bactérias anaeróbias degradaram bem a mistura PCL/amido, resultando em 93 % de biodegradabilidade durante 139 dias. O PCL foi pouco degradado em condições anaeróbias, com apenas 2 % de biodegradabilidade em 100 dias, no solo simulado (CHO *et al.*, 2011).

YAGI *et al.*, (2013) estudaram a biodegradabilidade anaeróbia de quatro bioplásticos, pós consumo, poli(caprolactona) (PCL), poli(ácido láctico) (PLA), poli(hidroxi-butilato) (PHB) e poli(butileno succinato) (PBS), em condições termofílicas (55°C). A biodegradabilidade do PHB, PCL e PLA foi de 90 % em 14 dias, 80 % em 50 dias e 75 % em 75 dias, respectivamente. O PBS não pode ser anaerobicamente biodegradado pelo lodo usado no estudo. As eubactérias participantes do processo de biodegradação dos bioplásticos, foram detectadas utilizando técnicas específicas (YAGI *et al.*, 2013).

YAGI *et al.*, (2014) em outro estudo, avaliaram a biodegradabilidade anaeróbia dos mesmos bioplásticos do estudo anterior (PCL PLA, PHB e PBS) em condições mesofílicas (37 °C). A biodegradabilidade do PHB, PLA, PCL foi de 90 %, em 9 dias, 29 % e 49 % em 277 dias. O PBS não foi anaerobicamente biodegradado pelo lodo usado no estudo (YAGI *et al.*, 2014).

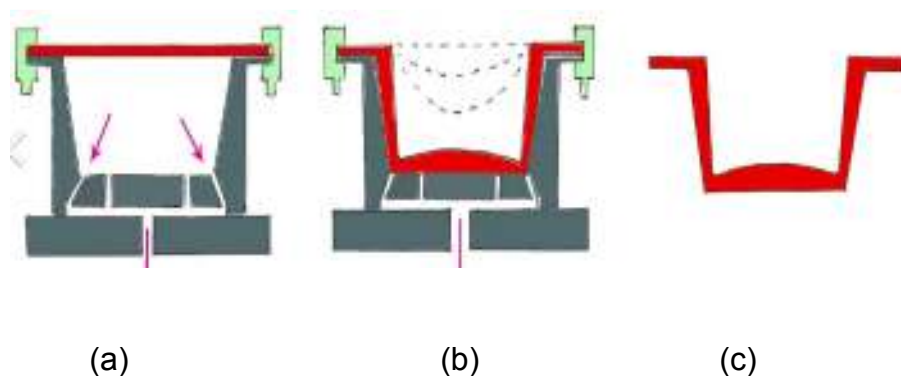
FERNANDES *et al.*, (2018) estudaram a biodigestão anaeróbia de misturas PLA/PBAT e PLA/PBAT/NBR. Foi observado que tanto as misturas sem NBR como com o teor máximo de NBR sofreram digestão anaeróbia, embora a produção de gás metano tenha sido bem inferior aos valores normalmente verificados para a digestão de resíduos animais ou de alimentos (CHATTERJEE, MAZUMDE, 2016; FERNANDES, 2018). O maior potencial bioquímico de metano foi observado na mistura sem a NBR e a liberação de gás metano da borracha NBR praticamente parou após 30 dias de teste (FERNANDES, 2018).

4.4 MOLDAGEM POR TERMOFORMAÇÃO

A termoformagem é um dos processos mais simples e baratos para a produção de embalagens plásticas, que pode ter alta produtividade e ser muito flexível. No processo de termoformagem uma chapa ou lâmina de um termoplástico é amolecida pelo calor e forçada contra um molde por meio de pressão e temperatura controladas, adquirindo o formato do molde (LEÃO, 2009).

As etapas do processo são: fixação da chapa; aquecimento; moldagem; resfriamento e extração. As Figuras 4 e 5 mostram as etapas durante o processo por termoformação e produtos termoformados, respectivamente.

Figura 4-Termoformação de uma chapa plana (a) fixação da chapa; (b) aquecimento e moldagem e (c) peça termoformada.



Fonte: IBTPLÁSTICOS, 2014.

Figura 5: Produtos termoformados



Fonte: TERMOFORMADO DE PLÁSTICOS, 2019

Segundo LEÃO (2009), a termoformagem apresenta as seguintes vantagens: moldes, máquinas e operações mais simples quando comparadas ao processo de injeção, menor custo dos equipamentos, possibilidade de produzir artefatos com menor espessura de parede e peças com grandes superfícies. É possível também alterações posteriores no molde, pois o custo ferramental é baixo. As desvantagens do processo por termoformação são: cantos com menor espessura; difícil controle de dimensão das peças; restrições no formato; tempo de ciclo maior; duas etapas de processo até chegar ao produto final e a necessidade de acabamento do produto final antes de ser utilizado em alguma aplicação (LEÃO, 2009).

4.4.1 Termoformagem do PLA e seus produtos

Na literatura (URADNISHECK, 2012; URADNISHECK, 2013) é reportado que as limitações físicas do PLA, tais como fragilidade e cinética lenta de cristalização dificultam seu processo por termoformagem para a produção de artefatos com níveis de tenacidade e estabilidade térmica apropriados para as diversas aplicações.

Como o PLA apresenta propriedades similares às das resinas de origem petroquímica, as empresas termoformadoras podem utilizar os mesmos equipamentos usados para a termoformagem de outros polímeros tradicionais, sem grandes alterações. Moldes de alumínio são recomendados para a termoformagem do PLA. Normalmente, a temperatura do forno é estabelecida em torno de 40 °C e a temperatura de entrada da chapa no molde é em torno de 100 °C. Seu tempo de moldagem é maior em relação ao PET e PS (PATEY, 2010).

Segundo URADNISHECK (2013), os artefatos termoformados de PLA não podem ser submetidos a altas temperaturas durante o uso. Como o PLA apresenta uma cinética de cristalização lenta nas condições usuais de termoformagem (altas velocidades de processo), pode-se concluir que o grau de cristalinidade de artefatos termoformados não é uniforme. Os copos descartáveis, por exemplo, possuem maior cristalinidade em regiões que foram orientadas durante o processo – as paredes do copo, e menor cristalinidade (ou nenhuma) em regiões com baixo grau de orientação – a base ou borda do copo.

As regiões não totalmente cristalizadas podem tanto amolecer na temperatura de transição vítrea (T_g) como podem sofrer cristalização lenta, seguida de inchamento, quando expostas a altas temperaturas. A temperatura de utilização de um copo descartável é limitada, em torno de 55-60 °C, ou seja, da T_g do PLA (URADNISHECK, 2013).

A temperatura de exposição de artigos termoformados pode ser aumentada por processo de *annealing* dos mesmos dentro dos moldes, realizado em uma faixa de temperatura entre a T_g e a T_m da resina. Este procedimento permite a cristalização da composição. No entanto, este processo eleva o tempo de ciclo do processo, aumenta o gasto na produção dos copos, diminui a produção e aumenta a quantidade de energia devido ao *annealing* (FLEXMAN, 2006).

4.4.2 Avaliação do potencial de uso do PLA e seus produtos na termoformagem a partir de dados reológicos

- **Relação entre termoformagem e comportamento reológico**

O conhecimento do comportamento reológico e dos mecanismos de fratura de fundidos poliméricos, durante estiramento uniaxial e biaxial, é necessário para prever o comportamento do material em uma variedade de aplicações comerciais, tais como a termoformagem. Estudos têm sido realizados com foco na reologia extensional de fundidos poliméricos e nos efeitos da viscosidade elongacional na resistência do fundido. Acredita-se que a viscosidade elongacional e a resistência à deformação são parâmetros importantes para a melhora do desempenho do polímero durante o processamento. Pesquisadores revelaram, a partir de estudos na área de termoformagem, que polímeros com maior resistência à deformação apresentam melhor distribuição de espessura em relação àqueles com comportamento mais flexível (PHILLIPS, 2005; MOHAMMADIAN *et al.*, 2006).

Dados da literatura (LEE *et al.*, 2002) revelaram que polímeros tenacificados com elastômeros podem exibir comportamentos reológicos interessantes, como por exemplo desvios da viscosidade linear nas regiões tanto de altas deformações, devido à resistência à deformação, como de baixas

deformações, como resultado de uma tensão no escoamento e/ou formação de aglomerados ou redes. Os autores também revelaram que os fundidos poliméricos podem ser estirados uniformemente apenas até um certo limite, a partir do qual ocorre a falha. Na termoformagem, significa rompimento da chapa polimérica e afinamento extremo da chapa em certas regiões, levando a uma espessura não uniforme (LEE *et al.*, 2002).

MOHAMMADIAN e colaboradores (2006) estudaram a termoformabilidade através da análise reológica de sistemas à base de PP/PEAD/EPDM. O estudo revelou que o principal objetivo nas análises reológicas é a avaliação do comportamento de viscoelasticidade dos polímeros. Segundo os autores, um material adequado para termoformagem deve apresentar componentes tanto viscosas quanto elásticas, na temperatura do processo, devendo haver um balanço ideal entre elas. A componente viscosa permite escoar sob uma dada tensão aplicada, para garantir uma boa conformação do material no molde; enquanto que a componente elástica resiste ao escoamento na ausência de tensões geradas no processo, afetando a sua resistência à fluência. Medidas extensionais (viscosidade elongacional e resistência do fundido), bem como ensaios de varredura de frequência, podem ser usados para avaliar o efeito da componente elástica do polímero (MOHAMMADIAN *et al.*, 2006).

É importante ressaltar que os processos de termoformagem envolvem apenas deformação extensional, sem deformação cisalhante. Sendo assim, as propriedades reológicas devem ser avaliadas a baixas frequências (baixas taxas de cisalhamento) para melhor simular as condições de termoformagem.

- Medidas experimentais

Segundo BRETAS, D'ÁVILA (2005), a avaliação do comportamento reológico pode ser feita através de ensaios oscilatórios ou através de testes extensionais.

Nos ensaios oscilatórios, o estudo do comportamento viscoelástico de um material é realizado em condições de fluxo cisalhante oscilatório de pequena amplitude. O parâmetro $G'(\omega)$, conhecido como módulo de armazenamento dinâmico, função da frequência ω , está relacionado ao comportamento elástico do polímero, representando a quantidade de energia estocada. Enquanto, o

parâmetro $G''(\omega)$, conhecido como módulo de perda dinâmico, também função da frequência ω , está relacionado à quantidade de energia dissipada e é associado ao comportamento viscoso do material (CIPRIANO *et al.*, 2013).

As propriedades G' e G'' estão relacionadas às viscosidades η'' (viscosidade imaginária) e η' (viscosidade dinâmica), respectivamente, através das seguintes equações (CIPRIANO *et al.*, 2013):

$$G'(\omega) = \omega \eta''(\omega) \quad \text{Eq. 1}$$

$$G''(\omega) = \omega \eta'(\omega) \quad \text{Eq. 2}$$

A viscosidade complexa, η^* , se relaciona com η' e η'' através da equação:

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \quad \text{Eq. 3}$$

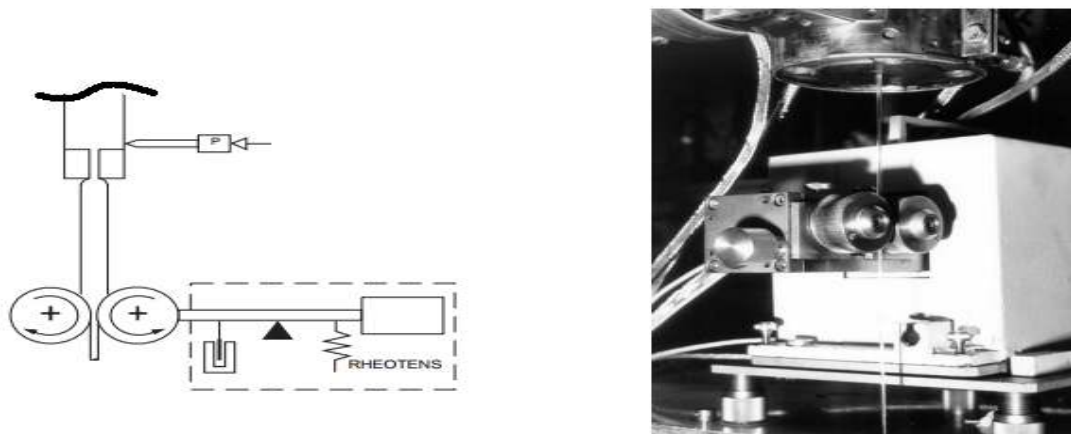
Onde η' é a viscosidade dinâmica, relacionada à parte viscosa e η'' é a viscosidade imaginária, relacionada à parte elástica.

Outro parâmetro importante nos ensaios oscilatórios é o fator dissipação ($\tan\delta$), que é a razão entre módulo de perda (G'') e módulo de estocagem (G'). Este fator indica a relação entre as componentes viscosas e elásticas. Um valor de $\tan\delta$ acima de 1 indica que o polímero possui uma componente viscosa predominante e abaixo de 1 sinaliza que a componente elástica é maior (BRETAS, D'ÁVILA, 2005; CIPRIANO *et al.*, 2013).

A literatura revelou que para o polímero ABS (terpolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila), que é o material com melhor comportamento de termoformabilidade, o valor de $\tan\delta$ é aproximadamente 1, ou seja suas componentes elásticas e viscosas são similares (LAU *et al.*, 2000).

Nos ensaios reológicos extensionais, o experimento ocorre em condição isotérmica. A análise é baseada no princípio de puxamento da massa fundida por duas bobinas rotacionais, a uma velocidade definida, produzindo, assim, uma deformação elongacional, sob a ação de uma força constante. A Figura 6 mostra o princípio do experimento (BERNNAT, 2001)

Figura 6- Medidas experimentais para determinação de parâmetros reológicos extensionais – equipamento Rheotens.



Fonte: Adaptado, BERNNAT, 2001.

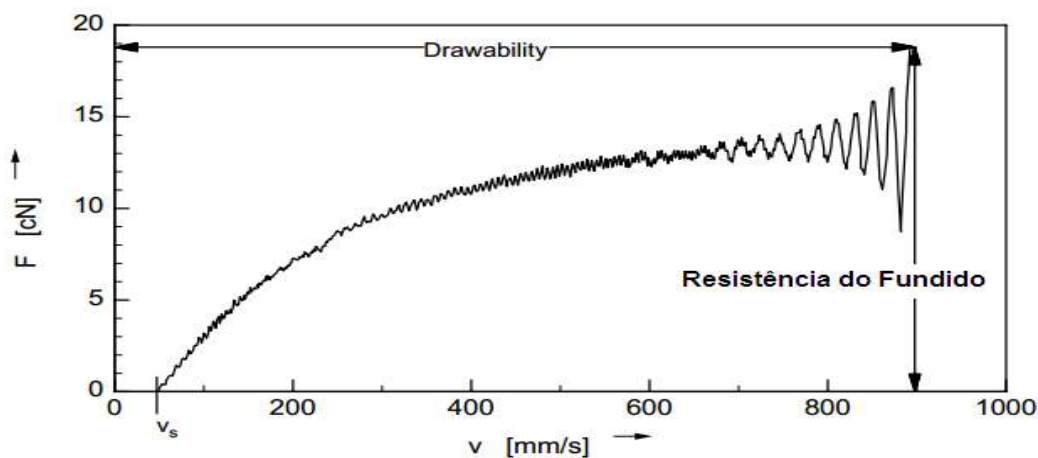
O experimento é realizado a partir da medida da distribuição da velocidade local. Baseado nesta informação, modelos matemáticos são desenvolvidos permitindo a determinação da viscosidade elongacional (BERNNAT, 2001).

A relação entre taxa de fluxo mássica, $\dot{m}$, e velocidade de extrusão, v_0 , é dada pela equação:

$$v_0 = \frac{\dot{m}}{\rho A_0} \quad \text{Eq.4}$$

Onde ρ é a massa específica do fundido e A_0 é a área da seção transversal da matriz. O polímero é extrusado continuamente e, após um comprimento L da linha de fiação, atinge as bobinas do sistema. Neste momento, a velocidade v das bobinas aumenta gradativamente e o fundido, na forma de “macarrão”, é puxado. A resistência do material ao seu estiramento é então medida por um balanço de força em uma haste na qual as bobinas são fixadas. Os dados são registrados em um diagrama extensional de força em função da velocidade de estiramento, v (Figura 7). A força máxima de ruptura do extrusado é relacionada à resistência do fundido (“*melt strength*” – “MS”) e a velocidade máxima corresponde ao endurecimento por tensão do fundido (“*Drawability*”) (BERNNAT, 2001).

Figura 7-Curva Rheotens – medida da Resistência do fundido e do comportamento de “*Drawability*”.



Fonte: Adaptado, BERNNAT, 2001.

5. METODOLOGIA

Nesse capítulo, serão apresentados os materiais que foram selecionados para a realização do presente estudo, as metodologias adotadas e as técnicas envolvidas em cada etapa.

5.1 MATERIAIS

5.1.1 Poli(ácido láctico) – PLA

Foram utilizados dois *grades* de PLA da empresa *PURAC*, PLLA e PDLA, fornecidos pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS) e um *grade* de PLA comercial, da empresa *NatureWorks*, com $M_w = 168.000$ g/mol e DMM=1,8, fornecido pela mesma. Não foi possível ter acesso as especificações técnicas dos *grades* PLLA e PDLA.

5.1.2 Borracha Nitrílica- (NBR)

Foram definidos dois *grades* de borracha nitrílica: NP2021 e NP3083 da empresa Nitriflex. A borracha NP3083 estava sob a forma pré-reticulada. É

importante ressaltar que esses dois *grades* de borracha tinham em suas formulações carbonato de cálcio (CaCO_3) incorporado, usado como agente de partição para evitar a compactação das partículas de borracha. As misturas com a NP2021 não foram vulcanizadas, já que não foi utilizado sistema de vulcanização na sua formulação.

A Tabela 1 mostra as propriedades típicas dos *grades* de borracha nitrílica fornecidas pelo fabricante.

Tabela 1- Propriedades típicas dos *grades* da NBR usados neste trabalho.

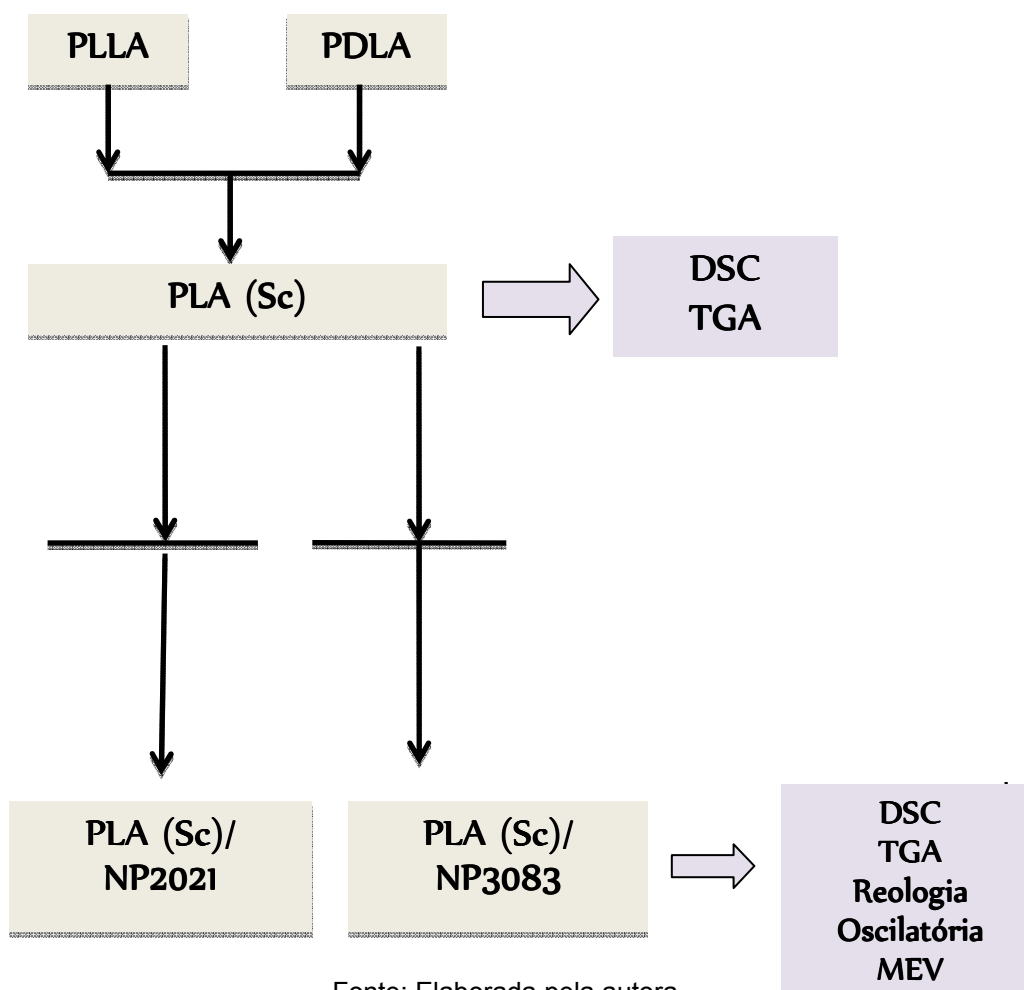
NBR	Agente de partição	Teor de agente de partição (%)	Teor de umidade máximo (%)	Teor de acrilonitrila (%)	Viscosidade <i>Mooney</i> do polímero MML1+4@10 0°C
NP2021	CaCO_3	8-12	0-0,7	31-34	20-30
NP3083	CaCO_3	10-14	0-0,7	30,5-33,5	30-45

Fonte : Empresa Nitriflex

5.2- 1º PARTE: PREPARAÇÃO DO PLA(SC) E DAS MISTURAS PLA (SC)/NP2021 E PLA(SC)/NP3083

Inicialmente, o objetivo do estudo foi a produção de misturas à base de PLA visando atender ao mercado de embalagens termoformadas e que fossem resistentes a altas temperaturas, como por exemplo “copinhos” de café. Sendo assim, a ideia inicial foi a obtenção de PLA(Sc) a partir de *grades* de PLLA e PDLA. A primeira parte da metodologia do presente estudo, encontra-se esquematizada na Figura 8.

Figura 8-Diagrama de blocos da 1ª etapa.



Fonte: Elaborada pela autora.

Para a obtenção do PLA(Sc), as misturas foram processadas em uma extrusora corrotacional dupla rosca (HAAKE Rheomex OS). O perfil de temperatura utilizado foi 170/190/200/200/200/200 °C e a velocidade de rotação do alimentador utilizada foi de 7 rpm. Estas condições foram estabelecidas a partir de estudos e testes preliminares de processamento (CIPRIANO, 2013; DE ALMEIDA, 2014).

A Tabela 2 mostra as composições que foram escolhidas nesta etapa.

Tabela 2- Composições utilizadas nas misturas PLLA/PDLA.

Composições	Teores
PLLA/PDLA	90/10
PLLA/PDLA	80/20
PLLA/PDLA	60/40
PLLA/PDLA	50/50

Fonte: Elaborada pela autora.

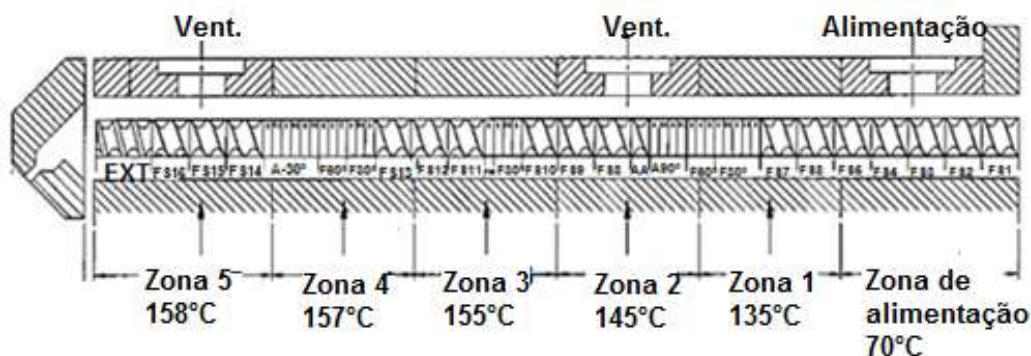
Após a extrusão, os materiais foram granulados e posteriormente caracterizados por calorimetria exploratória de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

É importante ressaltar que esta fase do estudo também teve por objetivo definir a composição PLLA/PDLA de maior estabilidade térmica e resistência térmica (maiores valores de T_m), o que caracteriza a formulação que resultou na obtenção mais eficiente do PLA(Sc). Nesta etapa, também foi definido o *grade* de NBR utilizado na próxima fase do trabalho. Foi avaliada a incorporação de dois *grades* comerciais de NBRs (NP2021 e NP3083), nas propriedades térmicas, reológicas e morfológicas da matriz do PLA(Sc). A caracterização das misturas em estudo foi feita a partir das análises de DSC, TGA, reologia oscilatória e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O PLA(Sc) e os *grades* de NBRs (NP2021 e NP3083) foram previamente secos em estufa a 60 °C no período de 24h.

Para a preparação das misturas PLA(Sc)/NP2021 e PLA(Sc)/NP3083 foi utilizada a mesma extrusora dupla rosca (HAAKE Rheomex OS) e o mesmo perfil de temperatura e velocidade de rotação do alimentador das misturas PDLA/PLLA na produção do PLA(Sc). O perfil da rosca usada no processamento é mostrado na Figura 9.

Figura 9- Configuração da Extrusora HaakeThermo Scientific.

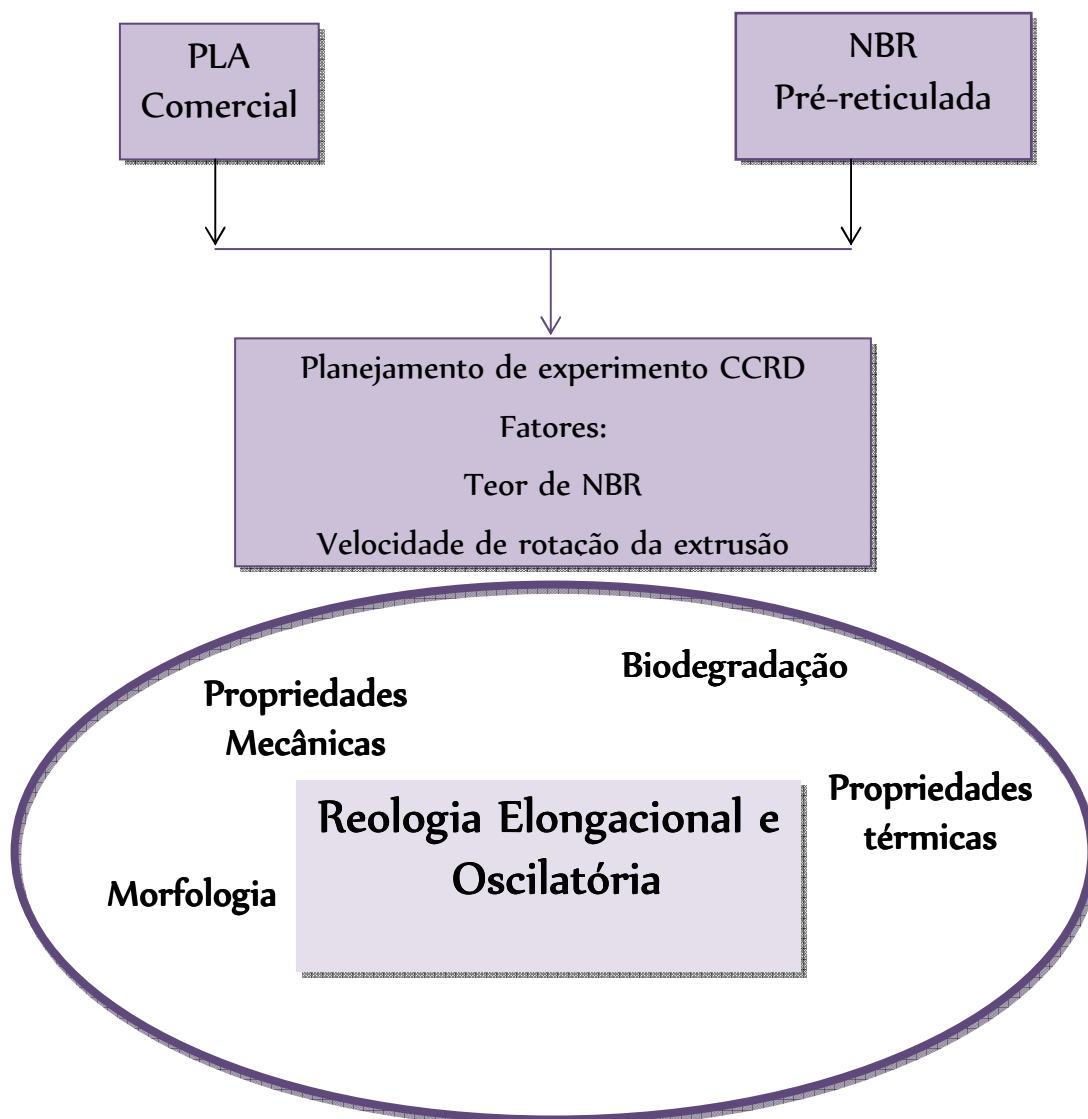


Fonte: Informações técnicas do equipamento – catálogo da HaakeThermoScientific (adaptado).

Após a escolha do melhor *grade* de borracha e a melhor composição, que apresentou melhores propriedades térmicas, reológicas e morfológicas, as novas misturas foram processadas em uma extrusora dupla rosca corrotacional TeckTril, modelo DCT-20. O perfil de temperatura utilizado foi 110/190/200/200/210/210/220/220/230/230 °C e a velocidade de rotação da extrusora foi de 300 rpm. Estas condições foram estabelecidas a partir de testes preliminares de processamento (CIPRIANO, 2013; DE ALMEIDA, 2014).

5.3 – 2º PARTE: PREPARO DAS MISTURAS PLA COMERCIAL /NP3083 (PLA/NBR)

Figura 10-Diagrama de blocos da 2ª etapa – Preparação das misturas PLA comercial/NBR.



Fonte: Elaborada pela autora.

Para a preparação das novas misturas foi mantido o *grade* de NBR definido na etapa anterior (NP3083). É importante lembrar que os *grades* de NBR usados no presente estudo possuem carbonato de cálcio (CaCO_3) como agente de partição.

Com o objetivo de facilitar a leitura e a interpretação dos resultados, todas as misturas do planejamento experimental serão apresentadas da seguinte maneira: o número do experimento e (x,y), onde x = teor de borracha adicionado e y = velocidade de rotação da rosca.

Todas as misturas foram secas em estufa de ar forçado a 60 °C antes do processamento. As misturas de PLA/NBR e o PLA puro foram processados em uma extrusora dupla rosca corrotacional HAAKE-Rheomex (OS-PTW, L/D: 25), com um perfil de temperatura de 90/150/180/185/190/200 °C. O perfil do parafuso foi similar ao usado no processamento das misturas PLA(Sc)/NBR(Figura 9).

Através do Planejamento Composto Central Rotacional (CCRD), buscou-se avaliar a influência do teor da borracha NBR na matriz de PLA e da velocidade de rotação da rosca na morfologia e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas, reológicas e térmicas das misturas produzidas. As variáveis de resposta estabelecidas foram: resistência ao impacto, energia de iniciação de trinca, energia de propagação de trinca, resistência à tração, módulo elástico, tensão no escoamento, estabilidade térmica (valores de T_{onset} e $T_{máx}$) e dados obtidos a partir das análises de reologia elongacional e reologia oscilatória.

Como já mencionado, o CCRD de dois níveis foi utilizado para investigar o efeito da rotação da rosca e do teor de NBR nas propriedades das misturas de PLA/NBR. Neste estudo, o planejamento CCRD foi composto pelo padrão 2^2 fatorial com um ponto central, ou seja, 3 processamentos na condição central (replicatas reais) mais 4 pontos axiais a uma distância fixa (1,41) do centro para gerar os termos quadráticos. O tratamento estatístico dos dados foi realizado utilizando-se o *software Statistica*, versão 8.0, que analisa os dados estatísticos com base em análises de variância (ANOVA).

Foi utilizado o valor p , o qual é calculado de modo a identificar os efeitos significativos para um dado nível de significância α , usualmente de 0,05. É possível, assim, avaliar com o valor de p , se os efeitos dos fatores de entrada nas variáveis dependentes analisadas são significativos, além de poder avaliar o quanto significativos são e se há qualquer tipo de interação entre eles.

Portanto, nas análises estatísticas, se os valores de p obtidos forem iguais ou inferiores ao nível de significância α (com $\alpha = 0,05$), ou seja, $p \leq \alpha$, a hipótese nula H_0 será rejeitada, o que indicará que o parâmetro analisado apresenta influência significativa sobre a variável de resposta. Quando o valor de p obtido for superior ao α ($p > \alpha$), H_0 não será rejeitada, ou seja, o efeito de uma

variável de entrada ou interação entre as variáveis não é estatisticamente significativo (NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2003).

A Tabela 3 exibe a matriz planejamento, mostrando os níveis codificados e não codificados das variáveis de processo - teor de NBR e velocidade de rotação da rosca. Além disso, o PLA puro foi preparado com a mesma velocidade de rotação do ponto central com o objetivo de ser usado como material de referência.

Tabela 3- Matriz do Planejamento com os níveis das variáveis de processo e seus respectivos valores.

Número de experimentos	Níveis		Valores		PLA (%)
	NBR	Rotação da extrusora	NBR (%) m/m)	Rotação da extrusora (RPM)	
01	-1	-1	5	150	95
02	-1	+1	5	300	95
03	+1	-1	15	150	85
04	+1	+1	15	300	85
05	-1,41	0	3	225	97
06	+1,41	0	17	225	83
07	0	-1,41	10	120	90
08	0	+1,41	10	330	90
09 ^(a)	0	0	10	225	90
PLA	---	0	---	225	100

(a)=3 réplicas no ponto central

Fonte: Elaborada pela autora.

As variáveis de resposta definidas para a análise da matriz de planejamento foram obtidas a partir das análises de TGA, resistência à tração e resistência ao impacto, reologia elongacional e reologia oscilatória.

5.4 PROCEDIMENTOS E CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS NA 1° E 2° ETAPAS:

▪ Quarteamento

Para garantir a homogeneização da amostra como um todo, bem como garantir uma representatividade confiável na amostragem, as matérias-primas

(PDLA, PLLA, PLA comercial e *grades* de NBRs) que foram utilizados neste estudo, foram homogeneizados, seguindo um processo adaptado de quarteamento. As etapas realizadas neste processo, foram as seguintes:

- O lote do material foi dividido em 4 partes aproximadamente iguais, atribuindo-se uma numeração imaginária de 1 a 4;
- Em seguida, foram misturados os quartos opostos, seguindo o sentido horário (1 e 3; 2 e 4) separadamente, homogeneizando-os;
- Os quartos opostos homogeneizados separadamente, foram então misturados novamente em uma única parte e o procedimento de divisão em 4 partes e mistura de quartos opostos foi repetido por mais 3 vezes.

▪ **Caracterização das matérias primas**

As matérias-primas utilizadas no estudo foram caracterizadas com o objetivo de garantir informações auxiliares para posterior avaliação das misturas obtidas e para identificação das condições ótimas de processamento. Os polímeros termoplásticos (PDLA, PLLA) foram caracterizados por: análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). O *grade* de PLA comercial foi caracterizado pelas mesmas técnicas e análise do índice de fluidez (MFI). Para os *grades* da borracha nitrílica (NBR) foram escolhidas as análises de TGA e MALLS.

▪ **Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

A análise foi realizada utilizando um equipamento DSC, modelo Q 1000, da TA *Instruments*, localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano- IMA-UFRJ. Neste ensaio térmico, foram avaliadas as temperaturas de fusão (T_m), bem como o comportamento de cristalização do PLA, observando a cristalização no aquecimento (T_c) e no resfriamento (T_{cc}). O tratamento térmico foi efetuado nas seguintes condições para os *grades* de PLAs (matéria-prima):

- 1) Aquecimento de 40 °C a 220 °C, na taxa de aquecimento de 5 °C/min;
- 2) Isoterma de 2 minutos;
- 3) Resfriamento até 40 °C a 5 °C/min;
- 4) Isoterma de 2 minutos;

- 5) Aquecimento até 220 °C a 5 °C/min;
- 6) Isoterma de 2 minutos.

O grau de cristalinidade, χ_c , das amostras foi calculado segundo a Equação 5 (LI, HUNEULT, 2007; TSAI *et.al.*, 2010; SABZI *et.al.*, 2012):

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^\infty \times \% PLA} \cdot 100 (\%) \quad \text{Eq.5}$$

onde ΔH_m é a variação de entalpia endotérmica do fundido e ΔH_m^∞ é o valor teórico de entalpia endotérmica para a amostra 100% cristalina, que é de 93 J/g para o PLA (LI; HUNEULT, 2007; HARRIS; LEE, 2008, LIM *et al.*, 2008; TSAI *et.al.*, 2010; SABZI *et.al.*, 2012; MARYUDI *et al.* , 2013).

As análises de DSC para as misturas PDLA/PLLA, na síntese do PLA (Sc), e para as misturas PLA(Sc)/NBR foram conduzidas na taxa de aquecimento de 5 °C/min, em uma faixa de temperatura de 40 a 270 °C.

O grau de cristalinidade das matérias-primas foi determinado no 1º aquecimento e das misturas PLA(Sc)/NBR, no 2º aquecimento e calculado segundo a Equação 5 (LI, HUNEULT, 2007; TSAI *et.al.*, 2010; SABZI *et.al.*, 2012).

▪ Índice de Fluidez (MFI)

Para as análises da fluidez do PLA utilizou-se o medidor de índice de fluidez modelo LMI 4000, da DYNISCO *Instruments*, localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano- IMA-UFRJ, segundo norma ASTM 1238 (2013). Os seguintes parâmetros de ensaio foram usados: temperatura de 210 °C, carga de 2,16 kg e tempos de fusão de 120 s e de corte de 10 s. É importante ressaltar que apenas o PLA comercial foi caracterizado por essa análise para controle de qualidade da matéria-prima.

▪ Espalhamento de luz- MALLS (Multi Angle Laser Light Scattering)

Esta técnica possibilitou a determinação do tamanho das partículas das borrachas. Para a análise dos *grades* de NBRs, foi utilizado equipamento

modelo *Mastersizer Hydro 2000SM*, da *Malvern Instruments*, localizado no . Setor de Caracterização Tecnológica (SCT), do Centro de Tecnologia Mineral-CETEM/MCTI- UFRJ. Pequena quantidade de borracha foi adicionada a um bécher, contendo aproximadamente 500 mL de água deionizada, sob agitação a 1700 rpm; a dispersão foi, então, homogeneizada através da aplicação de ultrassom por 5 minutos.

▪ **Análise Termogravimétrica (TGA)**

A técnica de TGA foi usada neste trabalho para avaliar a estabilidade térmica do PLLA, PDLA e do PLA (que serão chamados de *grades* de PLAs), da borracha NBR, das misturas PLA(Sc)/NBR e das misturas PLA/NBR, a partir de dados de temperatura de início de degradação (T_{ONSET}) e temperatura de máxima taxa de degradação (T_{PICO}).

A análise foi realizada utilizando equipamento modelo Q500, da TA *Instruments*, localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano-IMA-UFRJ, em atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e varredura de temperatura de 30 a 700 °C, para os *grades* de PLAs e para a análise da estabilidade térmica dos *grades* de NBRs e as misturas PLA (Sc)/NBR e PLA/NBR as condições de análise foram: varredura de temperatura 30–900 °C a 10 °C/min na presença de N₂ e isoterma a 900 °C por 10 min, em atmosfera oxidante.

▪ **Reologia Oscilatória**

A análise reológica oscilatória foi realizada no Reômetro oscilatório AR 2000, da TA Instruents, localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano- IMA-UFRJ. A reologia oscilatória foi utilizada para se obter informações sobre o comportamento elástico e viscoso dos materiais. O parâmetro $\tan \delta$ (relação entre G'' e G') também foi determinado e usado para avaliar o potencial de termoformabilidade das misturas produzidas. As propriedades dinâmicas reológicas foram conduzidas em reômetro oscilatório, na temperatura de 230 °C para as misturas PLA(Sc)/NBR e temperatura de 190 °C para as misturas PLA/NBR, usando geometria de placas paralelas (25 mm). Foi

realizado um teste preliminar de varredura de tensão para determinar a região viscoelástica linear dos materiais, onde foi estabelecida a tensão de oscilação de 300 Pa. Os ensaios de varredura de frequência (tensão de oscilação: 300 Pa e faixa de frequência de 0,01 a 628 rad/s) foram realizados para avaliação das propriedades dinâmicas dos materiais - η^* (viscosidade complexa); G' (módulo de armazenamento); G'' (módulo de perda), como funções da frequência (ω). Curvas $G' \times G''$ foram analisadas para prever o comportamento de fluxo das misturas produzidas.

▪ **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Na primeira etapa do trabalho, a análise de MEV foi realizada com o objetivo de observar as morfologias geradas nas condições de processamento e correlacionar com as propriedades dos sistemas PLA(Sc)/NBR produzidos. A morfologia das misturas PLA(Sc)/NBR foi investigada a partir dos grânulos das misturas. Para as análises de MEV, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6510/LV, localizado no laboratório de processamento de polímeros no Instituto de Química, da Universidade Estadual do Rio de Janeiro-UERJ. As micrografias foram obtidas com aumento de 500x e tensão de aceleração de 20 kV.

Para os sistemas PLA/NBR produzidos, a morfologia das misturas foi investigada a partir dos corpos de prova dos ensaios de resistência ao impacto. Foi utilizado o mesmo microscópio (SM JEOL JSM-6510/LV) e as micrografias foram obtidas com aumento de 1000x e 300x e tensão de aceleração de 20 kV.

▪ **Ensaio Mecânicos**

As propriedades mecânicas das misturas PLA/NBR e do PLA puro foram analisadas por ensaios de resistência à tração e ao impacto, seguindo normas específicas.

O ensaio de resistência à tração permite determinar a resistência ao alongamento e ruptura do material quando submetido a um esforço de tração,

como nos processos de impressão, laminação e durante todo o manuseamento de uma embalagem plástica.

Para os ensaios de resistência à tração foi utilizada a Máquina de Ensaio Universal, modelo EMIC, localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano- IMA-UFRJ. Foram testados corpos de prova do tipo I, conforme a norma ASTM D638 (2014), com velocidade de 5 mm/min (definida após testes preliminares) e condições padrões de temperatura e umidade de 23 °C e 41 %, respectivamente. Os resultados finais representaram a média aritmética e respectivos desvios-padrões dos resultados de cinco corpos de prova testados.

Para o ensaio de resistência ao impacto, segundo a norma ASTM D256 (2018) os corpos de prova entalhados do PLA puro e suas composições (PLA/NBR) foram submetidos ao impacto de um pêndulo de 2 J a um ângulo de 60° em equipamento CEAST, modelo Resil Impactor, localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano- IMA-UFRJ. Os resultados finais representaram a média aritmética e respectivos desvios-padrões dos resultados de cinco corpos de prova testados.

Nesse estudo, o teste de impacto instrumentado foi utilizado não só para a avaliação da resistência ao impacto do PLA puro processado e suas composições, como também para a obtenção de informações a respeito do comportamento dúctil-frágil dos materiais durante o início e propagação da trinca. Sendo assim, dados de energia de iniciação e propagação de trinca também foram determinados neste ensaio.

▪ Reologia Elongacional

A análise reológica elongacional foi realizada usando equipamento *Rheograph, da Göttfert*, localizado no Instituto Politécnico do Estado do Rio de Janeiro- IPRJ. O teste consiste na extrusão do polímero fundido a uma taxa de fluxo constante e alongado por um conjunto de roldanas de compressão contragirando. O diâmetro do barril foi de 12 mm e o diâmetro do capilar (d) foi de 1 mm. A relação comprimento-diâmetro foi de 20 e a distância entre a saída da matriz capilar e a polia de retorno (H) foi de 100 mm. A velocidade de extrusão, v_0 , no capilar foi de $14,4 \text{ mm.s}^{-1}$, e a aceleração da velocidade das rodas comprimidas foi de 40 mm.s^{-2} . Todos os testes foram realizados na temperatura

de 180 °C, a qual foi determinada através de testes preliminares para garantir que o estado de ressonância fosse atingido e, portanto, a ruptura do filamento. A viscosidade extensional (η_e), na correspondente tensão extensional (τ) e taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$) pode ser calculada pela Equação 6.

$$\eta_{e=\frac{\tau}{\dot{\epsilon}}} = \frac{4*F*H}{\pi*v_0*D^2*ln(\lambda)} \quad \text{Eq.6}$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{v_0}{H} \lambda * ln(\lambda) \quad \text{Eq.7}$$

$$\tau = (4/(\pi D^2)) * \lambda * F \quad \text{Eq.8}$$

Onde, $\dot{\epsilon}$ e τ são a taxa de deformação extensional e a tensão extensional, respectivamente, e descritas pelas Equações 7 e 8, respectivamente. O parâmetro F é a força de estiramento e λ é a razão extensional dada pela Equação 9.

$$\lambda = \frac{v}{v_0} \quad \text{Eq.9}$$

▪ Ensaio de Biodigestão Anaeróbia- Determinação do potencial bioquímico de metano

Este estudo foi realizado para as misturas PLA/NBR, sendo escolhidos os EXP 2 (5, 300), o EXP 6 (17, 225), PLA PURO e a NBR pura. Foram escolhidas estas composições, pois o objetivo era avaliar a capacidade de produção de metano, através da biodigestão anaeróbia, das misturas com menor e maior teores de NBR, PLA puro e NBR pura. Neste trabalho foi utilizado o AMPTS II, *Automatic Methane Potential Test System II*, composto por três módulos e interface com um computador, localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano- IMA-UFRJ.

O lodo, coletado no biodigestor anaeróbio de uma estação de tratamento da Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro (CEDAE) (Figura 11), foi mantido por 3 dias na temperatura ambiente, sem contato com o ar, de

forma a digerir a matéria orgânica presente, enquanto eram determinados o teor de sólidos voláteis (SV), tanto do lodo quanto das misturas poliméricas.

Figura 11- Coleta do lodo anaeróbico, na estação de tratamento da Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro (CEDAE), Caju, Rio de Janeiro.



Fonte: Elaborada pela autora.

▪ **Determinação dos Sólidos Voláteis (SV)**

A metodologia utilizada nesta etapa do trabalho, foi a indicada no manual do equipamento, o AMPTS II, *Automatic Methane Potential Test System II*. Foi a mesma utilizada por FERNANDES, 2018.

Na primeira etapa foi determinado o teor de sólidos voláteis (SV), o teor de sólidos totais (ST) e massa de cinzas ou sólidos fixos (SF).

Para a determinação do teor de sólidos totais (ST) dos substratos e do lodo foi pesada cerca de um grama do material ($m_{úmida}$) em bécher limpo, seco e previamente pesado e cerca de 10 g do lodo. O bécher com o material foi mantido por 24 horas numa estufa a 105 °C. Após esse tempo, deixou-se o conjunto bécher e amostra esfriar num dessecador e em seguida foi efetuada nova pesagem. O processo de aquecimento, resfriamento e pesagem foi repetido até obter massa constante (m_{seca}). O teor de ST foi calculado pela Equação 10.

$$ST(\%) = \frac{m_{seca}}{m_{úmida}} * 100 \% \quad \text{Eq.10}$$

Para a determinação do teor de sólidos fixos (SF) presentes, um cadinho, anteriormente limpo e seco, contendo cerca de 1 grama de material polimérico e cerca de 3 gramas do lodo ($m_{úmida}$) foi aquecido por 3 horas a 550 °C (m_{cinzas}). O SF foi calculado, segundo a Equação 11 :

$$SF(\%) = \frac{m_{cinzas}}{m_{úmida}} * 100 \% \quad \text{Eq.11}$$

Em seguida, o teor de sólidos voláteis foi determinado pela Equação 12.

$$SV(\%) = ST - SF \quad \text{Eq.12}$$

▪ **Determinação das massas de lodo e amostras utilizadas nos reatores**

De acordo com o manual do equipamento, baseado na norma DIN 4630, foram calculadas as massas de lodo e de cada um dos substratos, utilizando seus teores de sólidos voláteis, uma proporção lodo/substrato de 2:1 e uma massa total de 400 g para cada reator, sendo usada a Equação 13.

$$\frac{m_l * SV_l}{m_s * SV_s} = 2 \quad \text{Eq.13}$$

Onde m_l corresponde à massa de lodo, m_s a massa de substrato, SV_l o teor de sólidos voláteis do lodo e SV_s o teor de sólidos voláteis do substrato.

▪ **Montagem da unidade de fixação do gás carbônico**

Foram preparados 2 litros de solução a 3 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH) e 10 mL de solução de timolftaleína a 0,4 %. As duas soluções foram misturadas e 80 mL dessa mistura foram colocadas em cada um dos recipientes da unidade. Os frascos foram fechados e as mangueiras foram conectadas, conforme mostra a Figura 12.

Figura 12-Unidade de fixação do gás carbônico.



- 1 Entrada do biogás (CH_4 e CO_2)
- 2 Saída do CH_4

Fonte: Elaborada pela autora.

▪ Montagem da unidade dos reatores

Foram preparados 12 reatores com as massas calculadas, sendo que 2 reatores são em branco, ou seja, somente o lodo, e no reator 3 com sacarose comercial, para verificar a atividade do lodo, 3 com a mistura ternária PLA/NBR com 5 % m/m de NBR (EXP 2), 3 com a mistura ternária PLA/NBR-17 % m/m de NBR (EXP 6), 3 com a NBR e 3 com o PLA puro. A Figura 13 ilustra o sistema de reatores montado.

Após a preparação dos reatores, os mesmos foram fechados com as tampas equipadas com agitadores, sendo então colocados em banho, à temperatura de 35 °C. Por fim, foram conectadas as mangueiras ligadas à unidade de fixação de gás carbônico, conforme também mostra a Figura 13.

Figura 13-Equipamento montado, contendo, da esquerda para a direita, unidade de medição do volume de gás, unidade de fixação do gás carbônico e unidade dos reatores em banho- maria.



Fonte: Elaborada pela autora.

▪ Funcionamento do AMPTS II

Para iniciar o funcionamento do equipamento, as mangueiras da unidade de fixação do gás carbônico foram conectadas à unidade de medição do volume de gás (Figura 13). Logo a seguir, foi passada pelas misturas dos reatores uma corrente de nitrogênio por 1 minuto (YAGI *et al.*, 2012) e a aparelhagem foi fechada.

Os dados de cada reator foram inseridos no computador ligado ao aparelho. Foi iniciado o experimento e este ficou em funcionamento por 35 dias, até que o volume de gás produzido pelo equipamento não mais sofresse alteração.

6. RESULTADOS

A seguir serão apresentados os resultados obtidos em cada etapa do trabalho com as respectivas análises e discussões.

6.1 – 1º ETAPA: CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Nesta primeira etapa do trabalho, as matérias primas foram caracterizadas por análises selecionadas com o objetivo de auxiliar na discussão dos resultados apresentados nas etapas seguintes.

6.1.1 PDLA e PLLA

O PDLA e o PLLA, conforme recebido, foram caracterizados pelas técnicas de DSC e TGA. Essas técnicas de caracterização permitiram verificar, respectivamente, a temperatura de fusão e de cristalização no aquecimento e no resfriamento e a estabilidade térmica do polímero, que são informações importantes para avaliar os resultados obtidos em etapas posteriores. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Resultados obtidos por TGA e DSC do PDLA e PLLA.

Propriedades	PDLA	PLLA
$T_{\text{onset}} (^{\circ}\text{C})^*$	328	341
$T_{\text{máx}} (^{\circ}\text{C})^*$	371	365
Resíduo a 400°C (%) [*]	0,94	0,81
$T_g (^{\circ}\text{C})^{**}$	60	60
$T_m (^{\circ}\text{C})^{**}$	175	175
$T_c (^{\circ}\text{C})^{**}$	109	111
$\Delta H_m (\text{J/g})^{**}$	52	54
$\chi_c (\%)^{**}$	48,3	48,5

* Dados obtidos por TGA; ** Dados obtidos por DSC (1º aquecimento)

Fonte: Elaborada pela autora.

Através da análise das propriedades térmicas foi possível observar que o PLLA e o PLDA, utilizados neste trabalho, apresentam estabilidade térmica nas condições de processamento estabelecidas neste estudo, conforme mostram as

temperaturas de T_{onset} e $T_{\text{máx}}$. Ressalta-se que o valor de T_{onset} para o PLLA foi próximo ao que foi reportado por CHEN *et al.*, 2006, em torno de 330°C.

Os resultados da Tabela 4 também mostram que o PDLA apresentou uma T_{onset} menor quando comparado ao PLLA, ou seja, o seu processo de perda de massa por degradação térmica foi iniciado primeiro em relação ao PLLA, possivelmente devido à presença de frações de cadeias com menores massas molares. Entretanto, o isômero PDLA apresentou um pico de máxima degradação ($T_{\text{máx}}$) superior ao PLLA.

Os resultados de DSC, também apresentados na Tabela 4, mostraram que o PLLA e o PDLA possuem os mesmos valores de T_g e T_m , 60 °C e 175 °C, respectivamente. Estes valores de temperatura observados estão de acordo com a literatura que relata que o PLLA e o PDLA apresentam valores de T_g numa faixa de 50 a 80 °C e T_m de 130 a 180 °C (AVÉROUS, 2008). Os dois isômeros do PLA utilizados neste estudo apresentam valores de cristalinidade e temperatura de cristalização (T_c) similares.

6.1.2 PLA comercial

O PLA, conforme recebido, foi caracterizado através das técnicas de DSC, TGA e MFI. Estas análises de caracterização permitiram verificar, respectivamente, a temperatura de fusão e de cristalização no aquecimento e no resfriamento, a estabilidade térmica do polímero e o comportamento de fluxo.

▪ Análises Térmicas

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos pela curva de TGA e DSC do *grade* de PLA comercial.

Tabela 5- Resultados obtidos por TGA e DSC da resina comercial de PLA.

Propriedades	PLA
T_{onset} (°C)*	314
$T_{\text{máx}}$ (°C)*	355
Resíduo a 400 °C (%)*	0,61
T_g (°C)**	59
T_m (°C)**	150
T_c (°C)**	-
ΔH_m (J/g)**	54
χ_c (%)**	22,1

* Dados obtidos por TGA; ** Dados obtidos por DSC (1º aquecimento)

Fonte: Elaborada pela autora.

Através da análise foi possível observar que o PLA apresenta estabilidade térmica confiável até uma temperatura em torno de 300 °C. Avaliando a estabilidade térmica dos três *grades* de PLA utilizados neste estudo foi observado que o PLA comercial apresentou uma menor estabilidade térmica quando comparado aos isômeros PDLA e PLLA, ou seja, seu processo de degradação térmica foi iniciado em menor temperatura. Entretanto, ainda está acima do perfil de temperatura estabelecido para o processamento.

▪ Índice de fluidez (MFI)

O índice de fluidez é uma análise muito usada como medida de fluidez de resinas comerciais, visto que é de fácil determinação. Na análise de índice de fluidez (MFI), o PLA comercial apresentou valor de MFI de 30 g/10 min $\pm$ 0,90 g/10 min. É importante ressaltar que o PLA apresenta considerável hidrofiliabilidade e tendência à perda de massa molar com o tempo. O *grade* de PLA usado nesse trabalho encontrava-se em estoque há algum tempo, sugere ser a causa do alto valor obtido de fluidez.

6.1.3 Borracha NBR - NP2021

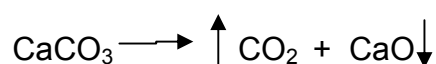
A estabilidade térmica da NBR NP2021 foi feita pela técnica de TGA sendo os resultados apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Resultados obtidos por TGA da NBR NP2021.

Propriedades	NP2021
Perda de Massa entre 30-500 °C (%)	85,5
Perda de Massa entre 500 ~ 675 °C (%)	4,5
T _{máx} (°C)	644
Resíduo a 900 °C (%)	8,7

Fonte: Elaborada pela autora.

A primeira perda de massa observada, na faixa até 500 °C foi referente a perda de massa da borracha NBR. É importante ressaltar que a NBR NP2021 utilizada no presente estudo possui na sua formulação carbonato de cálcio (CaCO₃) incorporado como agente de partição. Esta carga sofre degradação a partir de 550 °C, liberando CO₂ e, acima de 700 °C, deixando um resíduo de CaO, segundo a reação (PEREIRA *et al.*, 2009):



Segundo MEYER *et al.*, (2006), a NBR perde 61 % de massa até 520 °C, que corresponde à perda de massa do elastômero e produtos voláteis. Este comportamento está de acordo com o reportado na literatura (CAO *et al.*, 2013; FERNANDES, 2018).

A Figura 14 mostra a curva de distribuição do tamanho de partículas da NBR NP2021 determinada por espalhamento de luz- MALLS. Observa-se uma distribuição unimodal assimétrica. O diâmetro médio de partícula (D50) calculado foi de 20 µm.

Figura 14-Curva de distribuição de tamanho de partículas da NBR NP2021, obtidas pela análise por espalhamento de luz-MALLS.



Fonte: Elaborada pela autora.

6.1.4 Borracha NBR - NP 3083

A Tabela 7 mostra os dados obtidos através da análise de TGA da NBR NP3083.

Tabela 7- Resultados obtidos por TGA da NBR NP3083.

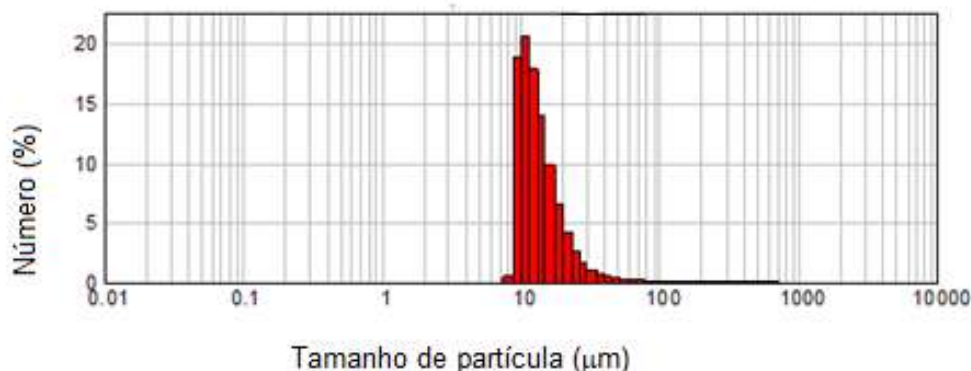
Propriedades	NP3083
Perda de Massa entre 30-500 °C (%)	87,4
Perda de Massa entre 500-650 °C (%)	3,3
T _{máx} (°C)	626
Resíduo a 900 °C (%)	7,7

Fonte: Elaborada pela autora.

A primeira perda de massa também observada, na faixa até 500 °C foi referente a perda de massa da borracha NBR. A degradação observada a partir de 550 °C, está relacionada com a perda de massa do CaCO₃ presente na borracha, liberando CO₂ e, acima de 700 °C, deixando um resíduo de CaO.

A Figura 15 mostra a curva de distribuição de tamanho de partículas da NBR NP3083 obtida pela análise por espalhamento de luz- MALLS. Observa-se que este *grade* apresenta uma estreita distribuição de tamanho de partícula, com diâmetro médio (D50) em torno de 12 µm.

Figura 15- Curva de distribuição de tamanho de partículas da NBR NP3083, obtidas pela análise por espalhamento de luz -MALLS.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 8 apresenta uma comparação entre as características das borrachas NP2021 e NP3083 determinadas por espalhamento de luz -MALLS.

Tabela 8- Dados obtidos nas análises de partículas da NP2021 e NP3083 por espalhamento de luz -MALLS.

Propriedades	NP2021	NP3083
Área superficial específica (µm)	0,021	0,030
Diâmetro de partícula D50 (µm)	20	12
Diâmetro de partícula D90 (µm)	55,7	21,0

Fonte: Elaborada pela autora.

Segundo LIMA (2007), as propriedades físico-químicas das partículas de cargas utilizadas em compósitos exercem influência direta sobre seu processamento e propriedades finais do produto obtido. Influências como tamanho da partícula, morfologia e sua área superficial cristalina irão determinar a sua dispersão e adesão à matriz polimérica, definindo as características do compósito final. Sendo assim, comparando os dois *grades* de borracha NBR utilizados neste estudo, é esperado que a NP3083, que apresentou o menor diâmetro médio de partícula (12 µm), ou seja, maior área superficial, tenha uma melhor dispersão e adesão à matriz de PLA e, conseqüentemente, apresente melhores resultados nas propriedades mecânicas, principalmente na tenacificação do PLA. Este fator é reforçado pelo trabalho de ISHIDA *et al.*

(2009) que concluiu que quanto menor o tamanho de partícula da NBR dispersa na matriz de PLA, maior o seu efeito tenacificador.

6.2 1° PARTE: PREPARAÇÃO DO PLA(SC) E DAS MISTURAS PLA (SC)/NBR

Esta etapa teve como objetivo obter o PLA estereocomplexo a partir da mistura de PLLA com PDLA e aumentar a tenacidade do material obtido com a adição da NBR. Para isto foram processadas as seguintes misturas: PLLA/PDLA-100-0, 10/90, 20/80, 40/60 e 50/50, % m/m. As análises utilizadas para avaliação da melhor composição do PLA estereocomplexo foram: DSC e TGA. Através da análise de DSC, foi avaliada a temperatura T_m de cada composição em estudo e a partir da análise de TGA, determinou-se a temperatura T_{onset} e $T_{MÁX}$. A Tabela 9 mostra os resultados obtidos por essas duas análises.

Tabela 9-Resultados obtidos das análises por TGA e DSC para as amostras PLLA puro e composições PLLA/PDLA.

Composição PLLA/PDLA (% m/m)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{onset} (°C)	$T_{máx}$
PLLA 0%	174	-	318	347
PLLA/PDLA (90/10)	174	224	321	347
PLLA/PDLA (80/20)	174	231	322	343
PLLA/PDLA (60/40)	-	236	343	370
PLLA/PDLA (50/50)	-	238	346	371

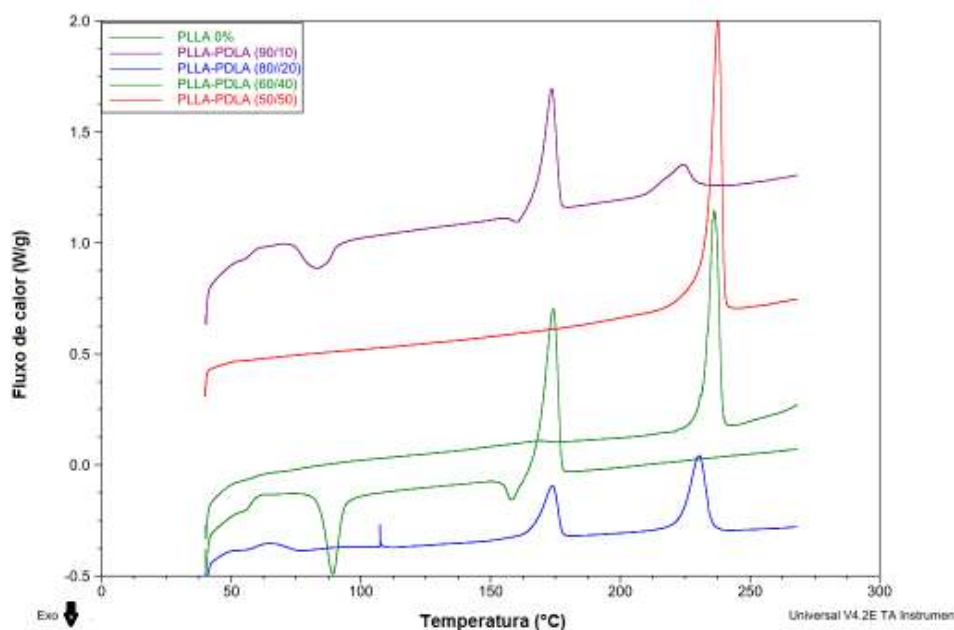
Fonte: Elaborada pela autora.

Como mostrado na Tabela 9, pode-se observar que conforme foi adicionando PDLA à matriz de PLLA, a estabilidade térmica do PLLA foi aumentada, ou seja, a T_{ONSET} foi deslocada para temperaturas superiores. A mistura que apresentou maior estabilidade térmica, das composições estudadas, como mostra a Tabela 9, foi a PLLA/PDLA (50/50, %m/m).

Os dados de DSC da Tabela 9 mostraram que o PLLA puro apresentou uma T_m de 174 °C. Já as misturas com 10 e 20 % (% m/m) de PDLA apresentaram picos relacionados à fusão de homocristais (174 °C, HE *et al*, 2008; BOUAPAO, TSUJI, 2009) e picos correspondentes à fusão de

estereocristais (224 °C e 231 °C, respectivamente, HE *et al.*, 2008). Com a incorporação de 40 % de PDLA à matriz de PLLA, observou-se apenas um único pico de fusão, na temperatura de 236 °C, indicando que houve, predominantemente, a formação de estereocristais. Com a incorporação de 50% de PDLA também houve a formação predominante de estereocristais, porém, em uma temperatura um pouco superior em relação à composição com 40 % de PDLA. Portanto, através da análise desses resultados, para a próxima etapa do trabalho, a composição escolhida para o presente estudo foi PLLA/PDLA (50/50, % m/m), já que ela apresentou as melhores propriedades térmicas. A Figura 16 mostra as curvas das análises de DSC das misturas PLLA/PDLA.

Figura 16-Curvas obtidas das análises por curvas de DSC referentes ao 1º aquecimento para as misturas PLLA/PDLA.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados obtidos nesta etapa corroboram os estudos encontrados na literatura sobre a formação do PLA(Sc). AHMED, VARSHNEY e JANVIER (2013) estudaram misturas de PLLA/PDLA na formação de estereocomplexos. As composições estudadas foram: PLLA/PDLA 5/95; 25/75; 50/50 e 75/25. O método de mistura utilizado foi por solução. A mistura de PLLA / PDLA levou à formação de estereocomplexos, que foi evidenciada por análise de DSC. O maior valor de T_m foi alcançado com a mistura PLLA/PDLA (50/50). Os autores

conseguiram obter um PLA(Sc) com uma T_m igual a 222 °C. A entalpia de fusão (ΔH_m) para os cristalitos Sc na mistura PLLA/PDLA (50/50) foi mais elevada em relação a dos homocristalitos (AHMED, VARSHNEY, JANVIER 2013).

Os autores AHMED, VARSHNEY, JANVIER (2013) observaram dois picos de fusão para misturas de PDLA/PLLA quando o teor, em massa, do PDLA era superior ou igual a 25 %. Os polilactídeos apresentaram um pico de entalpia com temperatura mais baixa (157–163 °C), correspondendo à fusão de homocristais puros, e outro na região de temperatura de fusão mais alta (219–222 °C), com elevado valor de entalpia (valor máximo), correspondente à fusão de estereocristais.

Resultados semelhantes foram relatados por XU *et al.*, (2012) para o PLA (Sc), onde um novo pico, determinado por DSC, apareceu em torno de 200 °C (além do pico original a 149 °C), correspondente à fusão de cristalitos de estereocomplexos.

A avaliação do tipo de NBR mais adequado na mistura PLA(Sc)/NBR, bem como a melhor composição foi realizada a partir das análises de DSC, TGA, reologia oscilatória e MEV.

A seguir, serão descritos os resultados obtidos em cada uma das análises.

▪ Termogravimetria (TGA)

A Tabela 10 mostra os resultados obtidos pela análise por TGA das misturas PLA(Sc)/NP 2021 e PLA(Sc)/NP 3083.

Tabela 10-Resultados da análise de TGA das misturas PLA (Sc)/NP2021 e PLA (Sc)/NP 3083.

Composição (%m/m)	T_{onset} (°C)	$T_{máx}$
PLA(Sc)	344	368
PLA(Sc)/NP2021 (95/5)	335	354
PLA(Sc)/NP2021(90/10)	321	340
PLA(Sc)/NP2021(85/15)	312	339
PLA(Sc)/NP2021(80/20)	313	334
PLA(Sc)/NP3083(95/5)	327	344
PLA(Sc)/NP3083(90/10)	331	348
PLA(Sc)/NP3083(85/15)	327	346
PLA(Sc)/NP3083(80/20)	322	341

Fonte: Elaborada pela autora.

Os dados de T_{ONSET} e $T_{\text{MÁX}}$ apresentados na Tabela 10 mostram que a estabilidade térmica do PLA(Sc) foi reduzida com a incorporação dos *grades* de NBR, independente do tipo de borracha. Todas as misturas PLA(Sc)/NBR produzidas apresentaram estabilidades térmicas inferiores quando comparadas ao PLA(Sc) puro, ou seja, os valores de T_{onset} e $T_{\text{MÁX}}$ foram deslocados para temperaturas mais baixas em todos os sistemas PLA(Sc)/NBR. É importante ressaltar que a redução da estabilidade térmica do PLA(Sc) foi mais acentuada com a incorporação da NP2021. Os resultados também mostraram que à medida que o teor de NP2021 aumentou, esse decréscimo foi mais pronunciado.

Não foram encontrados estudos recentes na literatura técnica relacionados à estabilidade térmica de misturas de PLA/NBR em função da incorporação de borracha NBR. No entanto, PONGTANAYUT, THONGPI, SANTAWITEE (2013), analisaram a T_{ONSET} e a $T_{\text{MÁX}}$ do PLA com a incorporação de borracha natural (NR). As composições escolhidas no estudo foram: PLA/NR (90/10); (80/20) e (70/30), % m/m. Os resultados mostraram que todas as misturas produzidas apresentaram um valor de T_{ONSET} cerca de 30 °C menor quando comparado ao PLA puro, ou seja, a NR causou uma redução na estabilidade térmica do PLA. Provavelmente, este resultado pode ser atribuído à fraca interação entre as cadeias da NR que possui uma estrutura predominantemente apolar e as cadeias do PLA, o que não possibilitou uma melhora nas propriedades térmicas (PONGTANAYUT, THONGPI, SANTAWITEE, 2013).

▪ Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

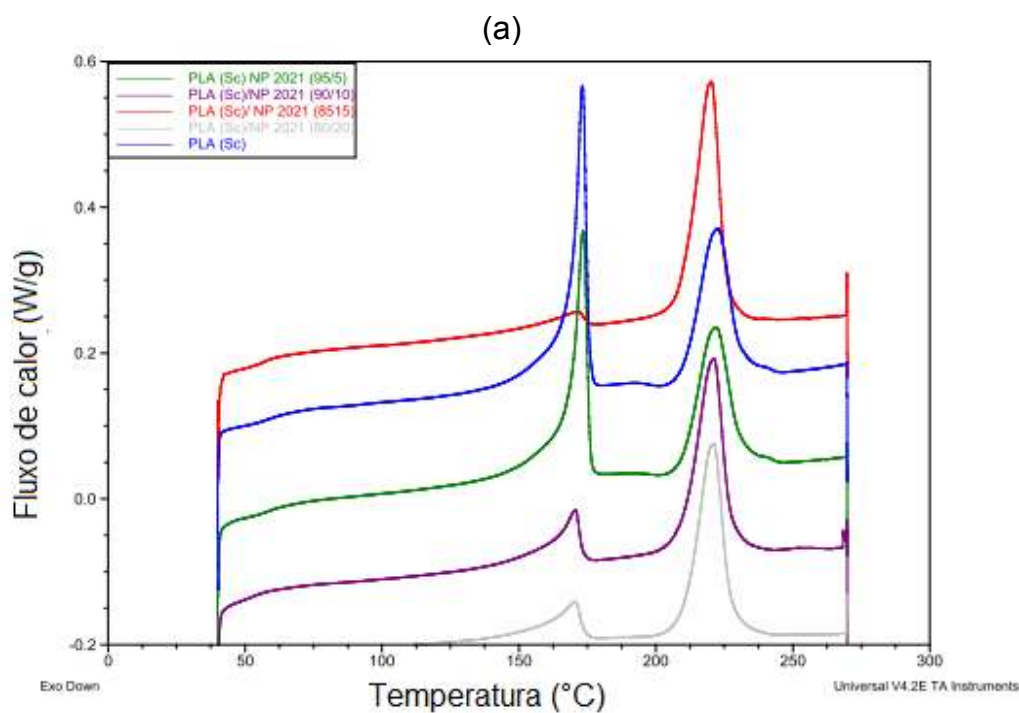
As propriedades térmicas das misturas produzidas foram avaliadas a partir das curvas durante o 2º aquecimento nas análises de DSC. É importante ressaltar que a avaliação da segunda curva de aquecimento, para essa etapa do trabalho, é de extrema importância, visto que o foco do presente estudo é embalagem termoformada, ou seja, o material processado na extrusora será novamente submetido a um outro processo de aquecimento. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11. As curvas obtidas na varredura no 2º aquecimento das misturas PLA(Sc)/NP2021 estão na Figura 17 e das misturas PLA(Sc)/NP3083 estão na Figura 18.

Tabela 11- Resultados obtidos nas curvas de DSC, durante o 2º aquecimento das misturas PLA(Sc)/NP2021 e PLA(Sc)/NP3083.

Composição (%m/m)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	X _c (%)
PLA(Sc)	173	223	65,6
PLA(Sc)/NP2021 (95/5)	173	222	61,1
PLA(Sc)/NP2021(90/10)	171	221	53,6
PLA(Sc)/NP2021(85/15)	-	220	51,9
PLA(Sc)/NP2021(80/20)	170	221	55,1
PLA(Sc)/NP3083(95/5)	172	221	56,7
PLA(Sc)/NP3083(90/10)	173	223	49,0
PLA(Sc)/NP3083(85/15)	-	221	46,9
PLA(Sc)/NP3083(80/20)	-	218	58,9

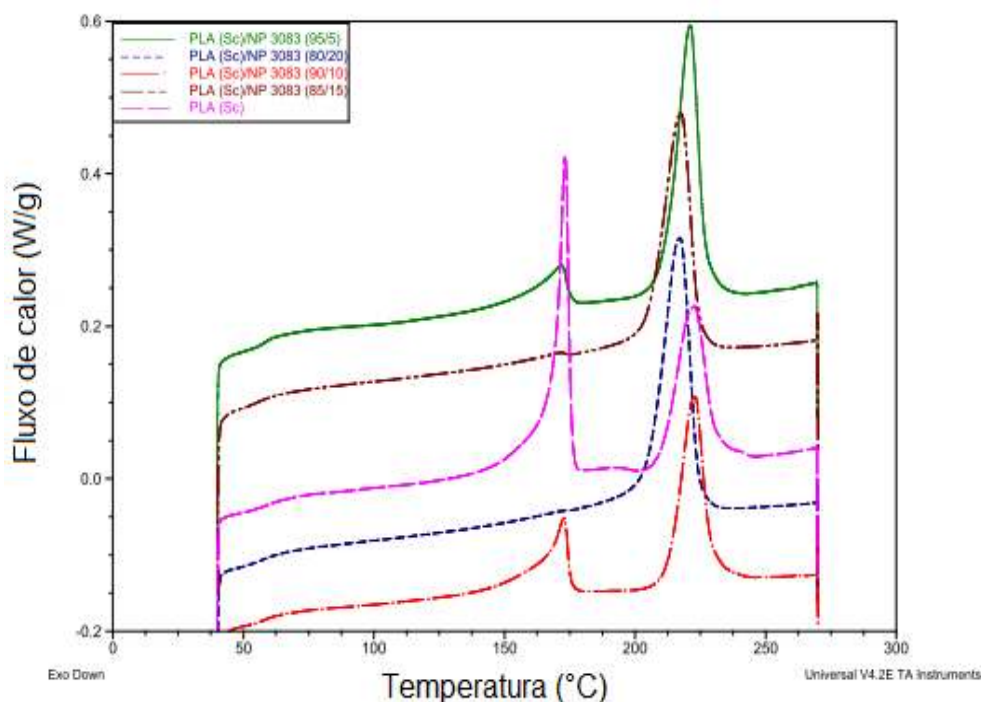
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 17-Curvas obtidas por DSC das misturas durante o 2º aquecimento das misturas PLA(Sc)/NP 2021.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 18- Curvas obtidas por DSC das misturas durante o 2º aquecimento das misturas PLA (Sc)/ NP3083.



Fonte: Elaborada pela autora.

Através dos resultados da Tabela 11 é possível observar que a adição dos dois tipos de NBR (NP3083 e NP2021) levou a um decréscimo no grau de cristalinidade do PLA(Sc). Esta redução na cristalinidade também foi observada por PONGTANAYUT, THONGPIN, SANTAWITEE (2013) para os sistemas à base de PLA/NR. Os autores observaram que, ao incorporar NR na matriz de PLA, ocorreu uma redução no grau de cristalinidade conforme o teor em massa de borracha foi aumentado, os autores relacionaram estes resultados com aglomeração de partículas de NR, que poderiam ter atrapalhado a organização das cadeias e consequentemente o grau de cristalinidade (PONGTANAYUT, THONGPIN, SANTAWITEE, 2013).

Durante a varredura no 2º aquecimento foram observados dois valores relacionados a picos duplos de fusão, relacionados à fusão de homocristais, em torno de 170 °C e estereocristais, em torno de 220 °C. Nas misturas PLA (Sc)/NP2021 (85/15), PLA(Sc)/NP3083 (85/15) e PLA(Sc)/NP3083 (80/20) este comportamento térmico bimodal não foi observado.

Durante o processamento por termoformação não é desejável ter um material muito cristalino já que isso acarretaria em uma demanda maior de

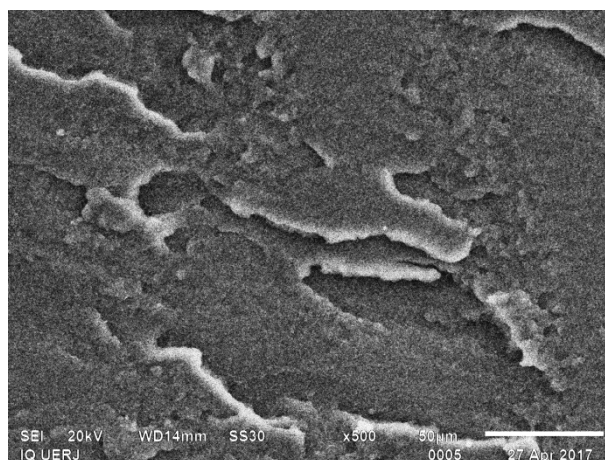
energia no processo. Avaliando a cristalinidade de todas as misturas produzidas e relacionando com o objetivo principal deste estudo, que é a produção de embalagens termoformadas, as composições que provavelmente apresentariam um grau de cristalinidade mais apropriado para o processamento por termoformação seriam as misturas com 10 e 15 % de NBR NP3083.

▪ **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

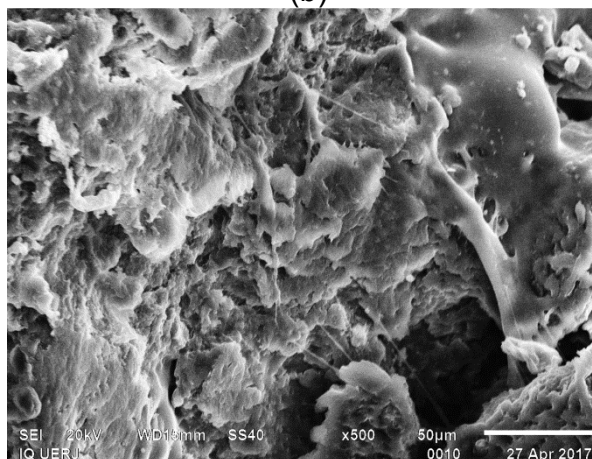
As morfologias geradas das misturas PLA(Sc)/ NP2021 e PLA(Sc)/NP 3083 durante o processamento foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise foi realizada nos *pellets* de cada composição com o objetivo de verificar a dispersão da borracha na matriz polimérica. As Figuras 19 e 20 mostram as micrografias das misturas PLA(Sc)/NP2021 e PLA (Sc)/NP3083. A Figura 19.a apresenta a superfície de fratura do PLA puro, a qual exibe aspecto frágil, sem deformação plástica aparente. A incorporação da borracha levou a uma morfologia mais dúctil. Com o aumento do teor de NBR de 10 para 20 % em massa parece que as partículas de NP2021 tendem a coalescer, aumentando de tamanho.

Figura 19-Micrografias MEV do PLA(Sc) (a) e das misturas PLA(Sc)/NP2021 nos teores 90/10 (b); 85/15 (c) e 80/20 (d).

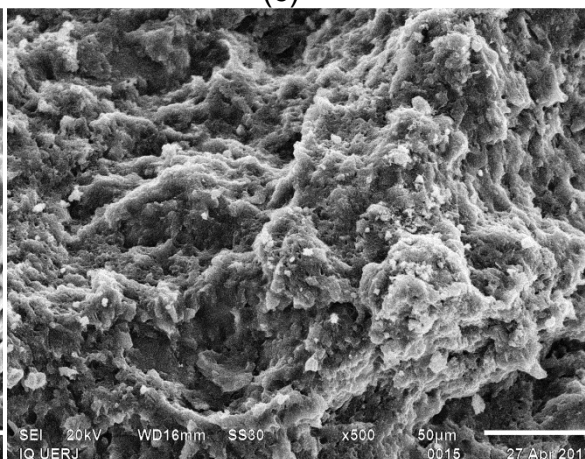
(a)



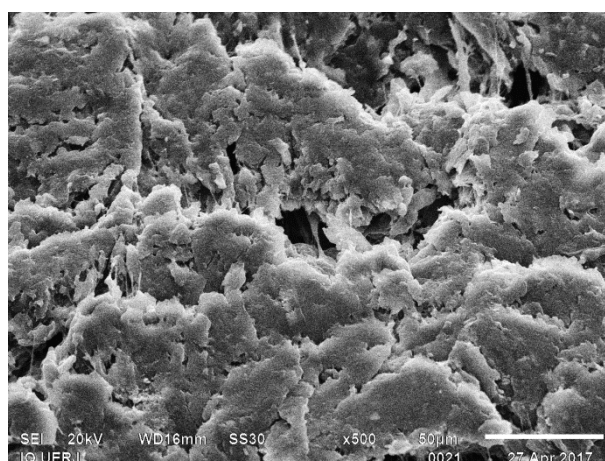
(b)



(c)



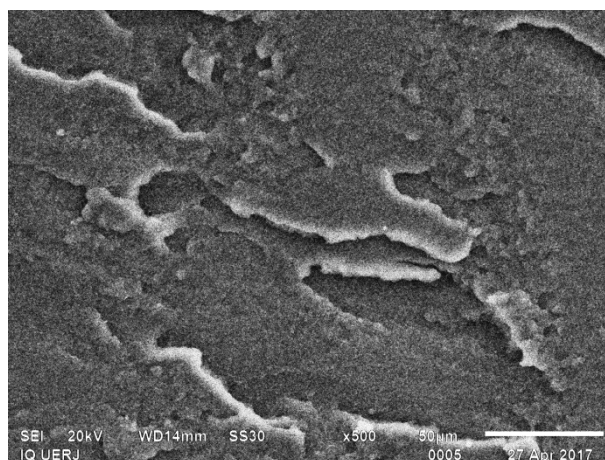
(d)



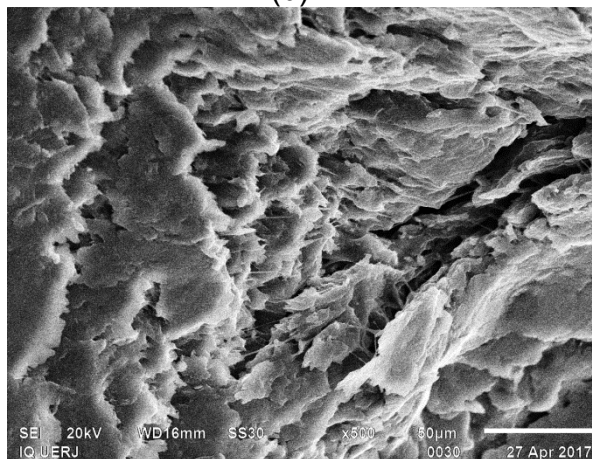
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 20-Micrografias MEV do PLA (Sc) (a) e das misturas PLA (Sc)/NP3083 nos teores 90/10 (b); 85/15 (c) e 80/20 (d).

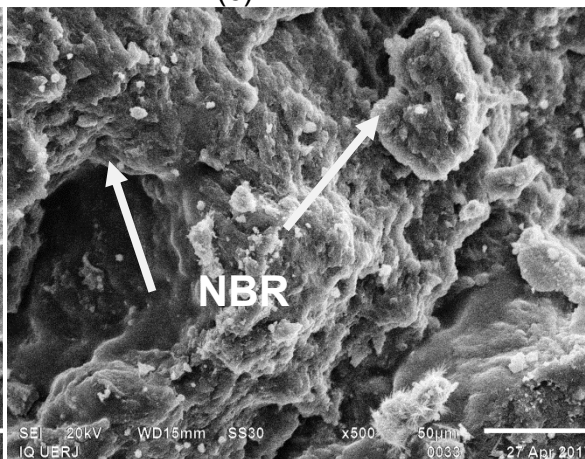
(a)



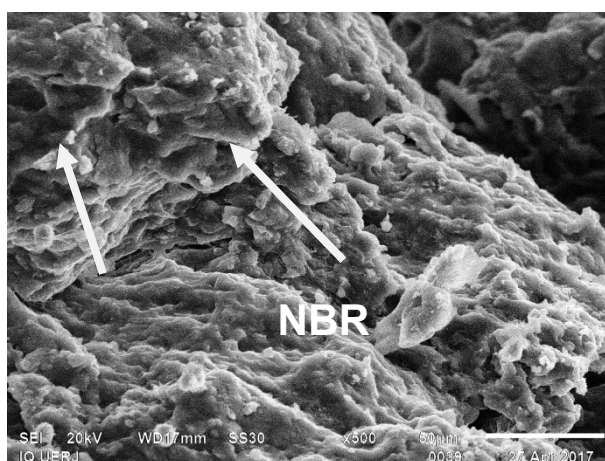
(b)



(c)



(d)



Fonte: Elaborada pela autora.

Comparando as micrografias MEV dos sistemas pode-se observar que diferentes morfologias foram observadas, ou seja, parece que houve uma melhor dispersão da fase elastomérica NP3083 na matriz do PLA(Sc). É importante lembrar que, na análise por espalhamento de luz-MALLS, que a borracha NP3083 apresentou um diâmetro de partícula D50 de 12 μm , enquanto que NP2021 exibiu um diâmetro de partícula D50 igual a 20 μm . Deste modo, era esperado uma melhor dispersão da NP3083 na matriz de PLA, já que estudos (ZUIDERDUIN *et al.*, 2003; BRITO *et al.*, 2011) mostram que quanto menor o tamanho de partícula da fase dispersa, melhor a sua dispersão na matriz plástica.

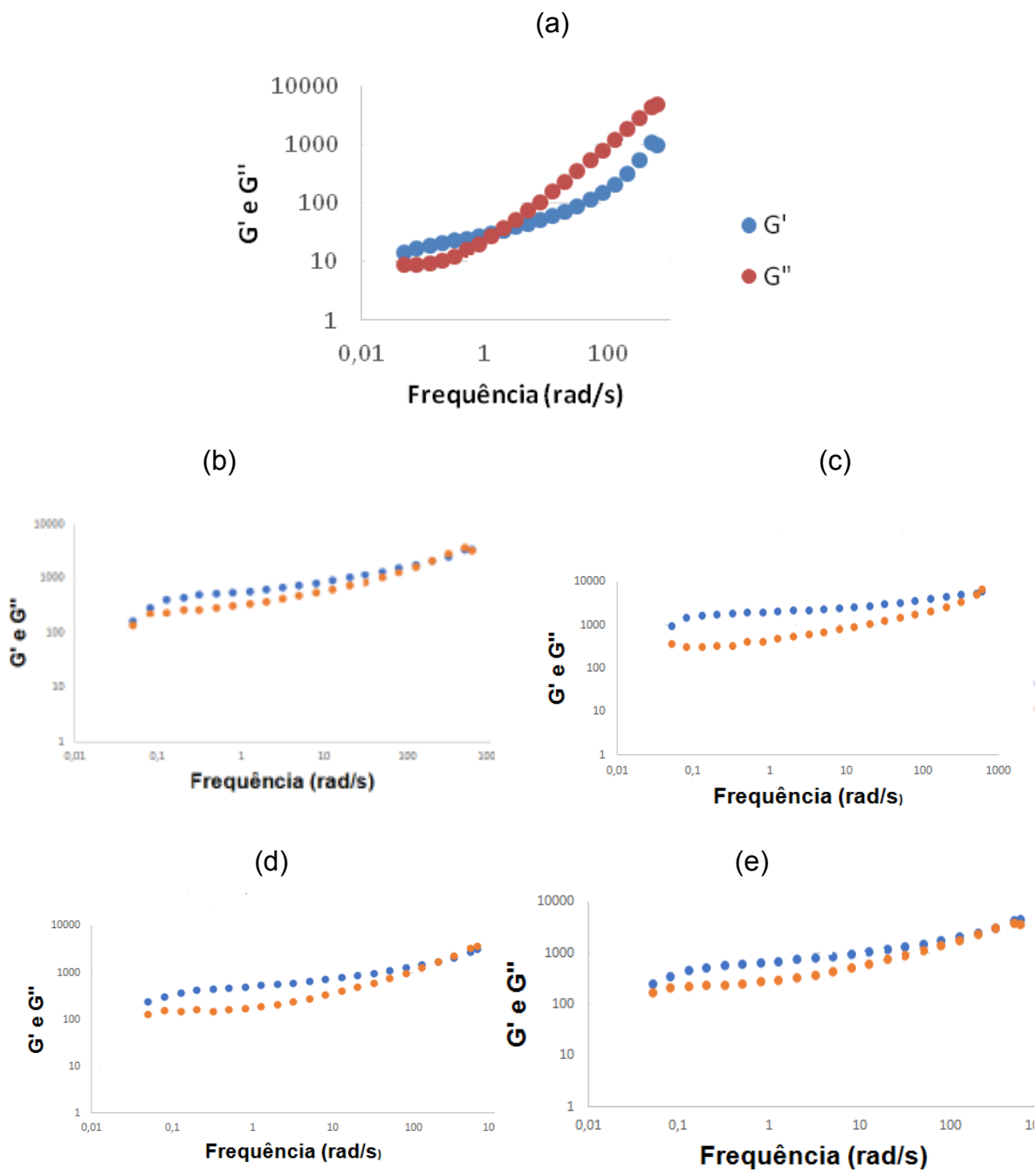
ISHIDA *et al.*, 2009, estudaram misturas de PLA com quatro tipos de borrachas com o objetivo de melhorar a tenacidade do PLA. As borrachas avaliadas foram o copolímero etileno-propileno (EPM), borracha de etileno-acrílico (AEM), borracha de acrilonitrila-butadieno (NBR) e borracha de isopreno (IR). Neste estudo, o tamanho da partícula de borracha na matriz afetou muito a tenacidade do PLA. A mistura com a borracha NBR apresentou o menor tamanho de partícula de borracha (3-4 μm) e exibiu um valor 2 vezes maior da resistência ao impacto em comparação com o PLA puro. A análise morfológica mostrou que todas as misturas exibiram separação de fases distintas. O valor da tensão interfacial entre as fases PLA e NBR foi o mais baixo e isso sugeriu que a borracha com alta polaridade era mais adequada para tenacificar o PLA (ISHIDA *et al.*, 2009).

▪ Ensaios Reológicos

Segundo OTHMAN *et al.* (2011), a caracterização reológica de sistemas poliméricos além de fornecer uma visão sobre a microestrutura dos componentes da mistura, ela também dá uma compreensão da capacidade de processamento da mistura, bem como a extensão das interações entre as fases correspondentes que governam a dinâmica dos segmentos de polímeros. Os ensaios reológicos foram realizados nesta etapa com o objetivo de, através dos módulos de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') obter informações sobre as contribuições elástica e viscosa do material, pois tais informações são de extrema importância para a moldagem por termoformação. No presente

trabalho foi realizada a análise de reometria oscilatória para o estudo do comportamento reológico em cisalhamento do PLA(Sc) processado e suas misturas com os diferentes *grades* de NBR. A Figura 21 mostra as curvas de G' e o G'' do PLA(Sc) e da misturas PLA(Sc)/ NP2021 e PLA(Sc)/NP3083.

Figura 21- Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda(G'') das misturas produzidas: (a) PLA(Sc) ; (b) PLA(Sc)/NP3083 (90/10); (c) PLA (Sc)/NP3083 (80/20);.(d) PLA(Sc)/NP2021 (90/10); (e) PLA(Sc)/NP2021 (80/20);



Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se que, independentemente do tipo de borracha, todas as misturas produzidas apresentaram maiores valores de G' em relação ao PLA (Sc) puro, indicando que a incorporação das borrachas leva a um comportamento elástico mais pronunciado em relação ao PLA(Sc). O CaCO_3 presente nas formulações de ambos os *grades* de NBR pode ter contribuído também para o aumento do módulo elástico, visto que, normalmente, a incorporação de cargas minerais em matrizes poliméricas leva à obtenção de materiais mais elásticos.

A Figura 21 também mostra que a adição da NBR NP3083 no teor de 10%, em massa, foi a mistura que apresentou os valores de G' e G'' mais similares, indicando que o comportamento elástico e o viscoso da mistura PLA (Sc)/NP3083 nessa composição são bem próximos na faixa de frequência analisada, ou seja, o parâmetro $\tan \delta$ está próximo de 1. A literatura revelou (LAU *et al.*, 2000) que para o polímero ABS (terpolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila), que é o material com melhor comportamento de termoformabilidade, o valor de $\tan \delta$ é aproximadamente 1, ou seja suas componentes elásticas e viscosas são próximas. Esse resultado sinaliza que a mistura PLA(Sc)/NP3083 (90/10) tem características um pouco mais adequadas para o processo de termoformação. Em outras palavras, a mistura tem resistência suficiente para não romper durante a etapa de pressurização contra o molde, mas, ao mesmo tempo, tem a capacidade de fluir para preencher a cavidade do molde e obter o artefato.

Em resumo, os resultados obtidos nesta etapa, mostraram que a borracha NBR NP3083, onde a borracha está sob a forma pré-reticulada, apresentou os melhores resultados nas propriedades aqui estudadas. Avaliando o potencial de aplicação da mistura em processo de termoformação, verificou-se que a composição PLA(Sc)/NP3083 (90/10) foi a que apresentou um melhor balanço de propriedades reológicas (G' e G'' próximos) e térmicas (maior estabilidade térmica e menor grau de cristalinidade). Além disso, essa composição foi a que apresentou, aparentemente, uma melhor dispersão da borracha na matriz do PLA(Sc), conforme análise feita por MEV.

- **Preparo de misturas PLA(Sc)/NP3083 (90/10)**

Nesta etapa do estudo foram preparadas novas misturas baseadas no plano de trabalho apresentado no item 5.2. De acordo com os resultados preliminares, já discutidos anteriormente, definiu-se o uso da NBR NP3083, no teor de 10 %, em massa. No entanto, nas condições de processo utilizadas na etapa de injeção, não foi possível a obtenção de corpos de prova adequados para os ensaios mecânicos. A fragilidade do PLA(Sc), devido a sua elevada cristalinidade, apesar da incorporação da borracha, dificultou o processamento por injeção dos materiais. É importante ressaltar que nessa etapa do trabalho vários parâmetros de injeção foram testados com o objetivo de melhorar as condições de processamento; entretanto, não se obteve sucesso. A injeção do PLA(Sc) é alcançada desde que se consiga as condições adequadas, porém devido a quantidade limitada de material, não foi possível a realização de novos testes com novos teores de NBR adicionados. Sendo assim, decidiu-se prosseguir o estudo, usando somente o *grade* de PLA comercial.

A Figura 22 mostra o aspecto das amostras obtidas após injeção e a fragilidade dos corpos de prova quando submetidos ao ensaio de tração.

Figura 22-Corpos de provas de tração das misturas PLA (Sc)/NP3083 (90/10, %, m/m).



Fonte: Elaborada pela autora.

6.3– 2º PARTE: PREPARAÇÃO DAS MISTURAS PLA COMERCIAL / NP3083

Nesta etapa do trabalho, foram processadas novas misturas com um novo *grade* de PLA comercial (PLA INGEO 2003). Como já mencionado, definiu-se o

grade NBR NP3083, no teor de 10 %, em massa. O objetivo foi, através de um Planejamento Composto Central Rotacional, avaliar a influência do teor da borracha na matriz polimérica e da velocidade de rotação da extrusora, na morfologia, nas propriedades mecânicas, reológicas e térmicas e obter uma mistura com balanço ótimo de propriedades mecânicas e reológicas para o processamento por termoformação. As variáveis de resposta selecionadas para tal estudo foram: propriedades mecânicas (resistência à tração e ao impacto), propriedades térmicas (TGA) e propriedades reológicas. A morfologia observada a partir dos experimentos também foi avaliada e relacionada com as propriedades.

Um dos principais objetivos do planejamento fatorial é identificar qual (quais) dos fatores de entrada (teor de borracha e velocidade da rosca) apresenta(m) efeitos significativos ($p < \alpha$) sobre as variáveis de resposta.

Neste estudo, o *design* do Planejamento Composto Central Rotacional foi composto pelo padrão 2^2 fatorial com um ponto central (3 repetições) e mais 4 pontos axiais a uma distância fixa (1,41) do centro para gerar os termos quadráticos. O PLA puro foi processado com a mesma velocidade do ponto central, sendo usado como material de referência. A análise estatística foi realizada no *software* Statistica versão 8.0, com nível de confiança de 95 %, sendo as propriedades ajustadas por modelos lineares ou quadráticos. Os gráficos de Pareto foram mostrados para a visualização facilmente da ordem decrescente de significância das variáveis de processo estabelecidas, através da análise dos valores de p .

- **Propriedades mecânicas (Resistência à tração e ao impacto)**

- **Resistência ao impacto**

Diversos fatores são determinantes nas propriedades de misturas com elastômero tais como o grau de dispersão e o tamanho dos domínios do elastômero na matriz do outro polímero; a adesão na interface entre as duas fases, a estrutura e as propriedades da camada interfacial (ROCETTO, ZENI, BRANDALISE, 2016).

A Tabela 12 mostra a média e o erro padrão das propriedades determinadas na análise de resistência ao impacto das misturas de PLA / NBR e do PLA puro.

Tabela 12-Resultados das caracterizações das misturas de PLA/NBR e o PLA puro.

Experimentos	NBR (Valor teórico)	Vel. de rotação (rpm)	RI (J.m ⁻¹)	EI (J, 10 ⁻³)	EP (J, 10 ⁻³)
01	5	150	49±2	136±6	21±1
02	5	300	46±1	141±6	14±1
03	15	150	81±3	241±6	21±1
04	15	300	76±2	230±6	21±1
05	3	225	48±1	150±6	15±1
06	17	225	83±3	240±6	27±1
07	10	120	67±4	210±6	10±1
08	10	330	59±1	179±6	21±1
09 ^(a)	10	225	61±1	192±6	12±3
PLA	---	225	18±1	40±6	19±1

Fonte: Elaboração pela autora.

Nota: (a) replicata (3x).

RI= Resistência ao impacto; EI= Energia de iniciação de trinca; EP= Energia de propagação de trinca

Para a tenacificação de polímeros com modificadores de impacto, a adesão entre as duas fases é essencial, porque em condições de fraca adesão, as tensões da matriz não serão transferidas para a fase elastomérica e as propriedades mecânicas da mistura serão prejudicadas. Portanto, é necessário certo grau de compatibilidade entre os dois constituintes da mistura para que a tenacificação do polímero em questão, seja efetiva (OKADA, KESKKULA, PAUL, 2000).

Os resultados obtidos do ensaio de resistência ao impacto mostraram que todas as misturas de PLA / NBR apresentaram valores de resistência ao impacto mais altos (Tabela 12) comparado ao PLA puro, mostrando que a adição de

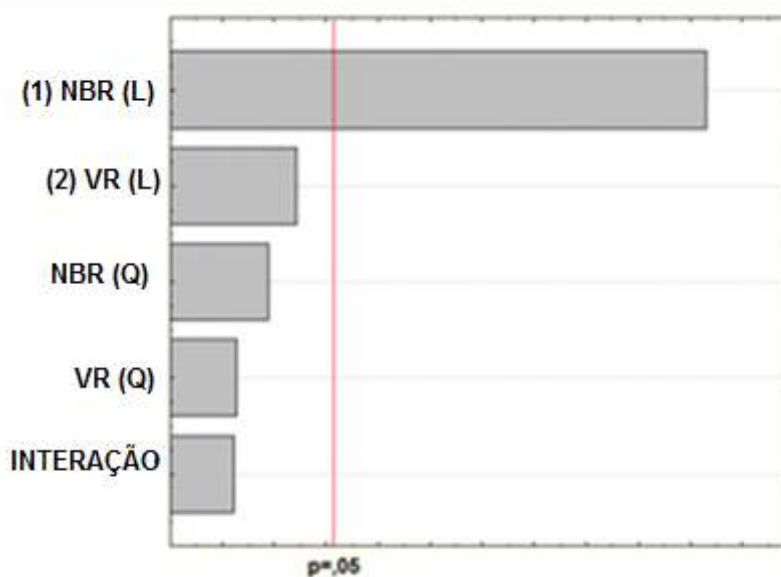
NBR melhorou a tenacidade do PLA, como esperado (ISHIDA *et al.*, 2009; MAROUFKHANI *et al.*, 2017; FERNANDES, 2018 MAROUFKHANI, KATBAB, ZHANG, 2018).

Segundo CANEVAROLO (2003), a tenacidade pode ser também quantificada através de solicitações mecânicas realizadas sob impacto padronizado, além de ensaios de tração ou flexão. Assim, os ensaios de impacto permitem uma avaliação comparativa da tenacidade de diferentes materiais nas mesmas condições de ensaio (CANEVAROLO, 2003).

Neste trabalho o teste de impacto instrumentado foi utilizado não só para a avaliação da resistência ao impacto do PLA puro e suas misturas, como também para a obtenção de informações a respeito do comportamento dúctil-frágil dos materiais durante o início e propagação da trinca.

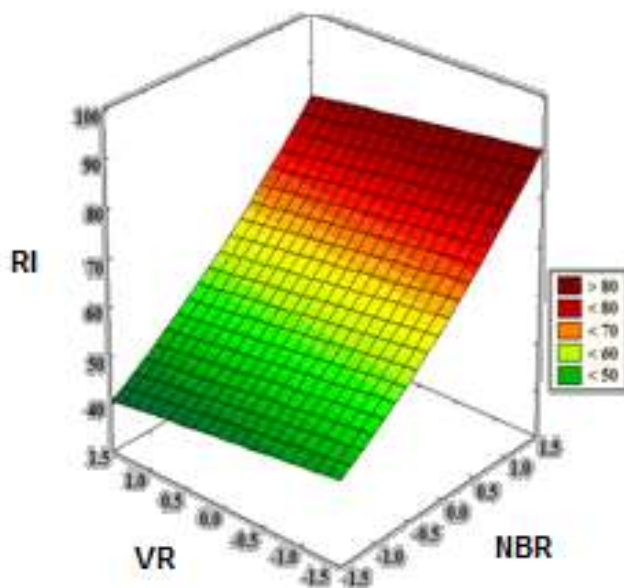
A Figura 23 mostra o gráfico de Pareto e Figura 24 a superfície de resposta 3D referente à variável de resposta – Resistência ao impacto (RI).

Figura 23- Gráfico de Pareto da variavel de resposta resistência ao impacto, RI.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 24- Gráfico de superfície 3D da variável de resposta resistência ao impacto, RI.



Fonte: Elaborada pela autora.

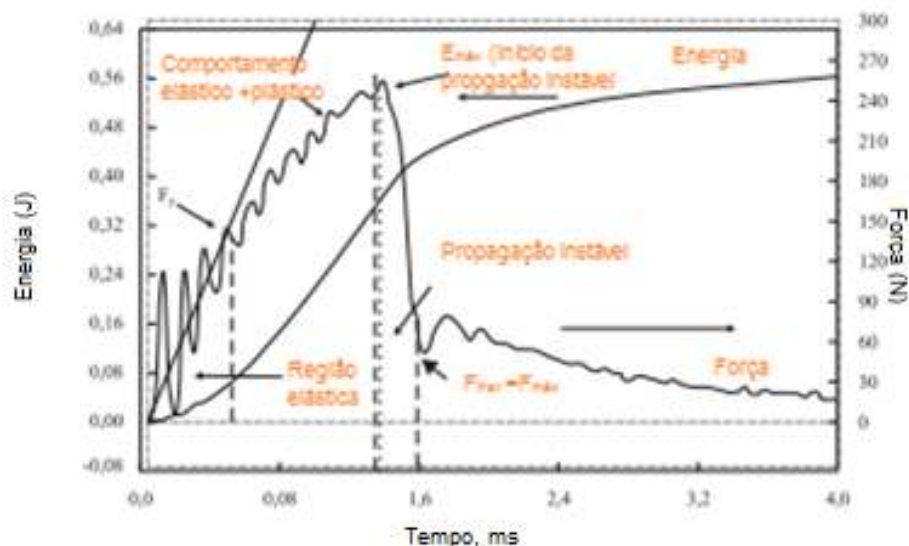
A análise estatística indicou que apenas o fator NBR ($p=0,00$) estudado influenciou a resistência necessária para quebrar as misturas de PLA/NBR. A energia para quebrar a amostra pelo impacto do martelo aumentou consideravelmente conforme o teor de NBR foi aumentado (5 – 17 %, em massa, Tabela 12), comprovando o efeito tenacificador da NBR na matriz do PLA, apesar da presença da carga mineral, CaCO_3 , na sua formulação.

O efeito da velocidade de rotação da rosca, durante o processamento, mostrou que na faixa de valores de velocidade estudada neste trabalho (120 - 330 rpm), não produziu diferença significativa na dispersão/distribuição da borracha em pó na matriz PLA.

Buscando estudar melhor o efeito tenacificador da NBR no PLA, tanto a energia de iniciação (EI) quanto a energia de propagação de trinca (EP) foram avaliadas. No teste de impacto instrumentado, o processo de fratura é caracterizado por curvas de tempo de carga ($f-t$) (Figura 25), que podem ser divididas em duas regiões. A primeira permite calcular a energia necessária para deformar a amostra e gerar uma trinca instável (EI), e a segunda reflete a energia necessária para a propagação de trinca (EP). Neste estudo, as propriedades EI e EP foram calculadas, respectivamente, integrando a área sob a curva $f-t$ do início até a carga máxima ($F_{\text{máx}}$) e da $F_{\text{máx}}$ para a quebra total da

amostra. Os valores calculados de EI e EP também são mostrados na Tabela 12.

Figura 25-Diagrama apresentando uma curva típica de energia de impacto $E(t)$ e força de impacto $F(t)$ obtida nos ensaios de impacto instrumentado, demonstrando os parâmetros presentes nos vários estágios da fratura

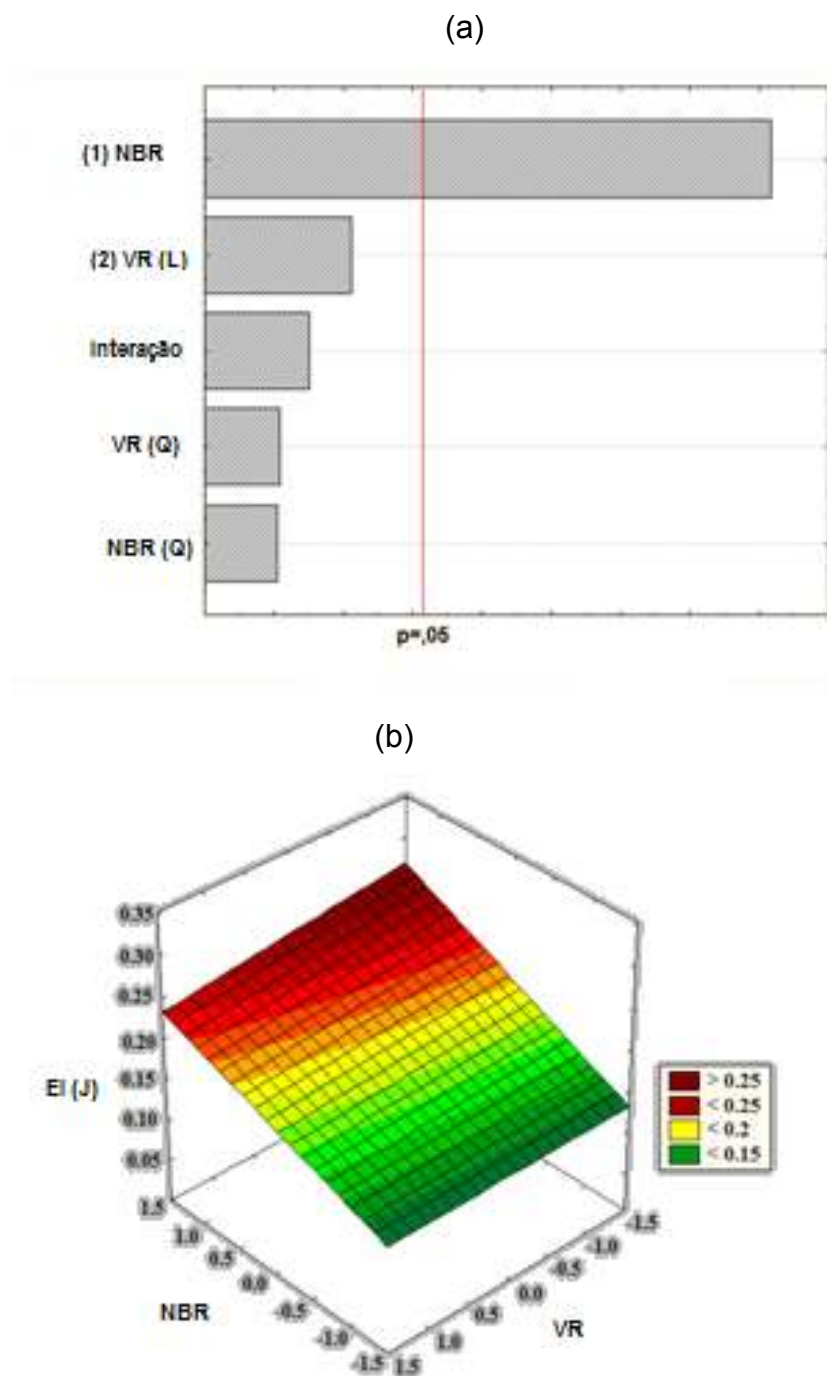


Fonte: Adaptado de CORREA, YAMAKAWA, HAGE, 1999.

Segundo CORREA, YAMAKAWA, HAGE (1999), durante o processo de fratura nos ensaios mecânicos, o material poderá apresentar uma fratura dúctil ou uma fratura frágil, que está relacionada à ocorrência de uma deformação plástica ou não. Em uma fratura dúctil não é observada uma queda brusca da força até o valor zero, pois há um gasto contínuo de energia promovido pela deformação plástica nas proximidades da propagação da trinca até a fratura do corpo de prova. Porém, na fratura frágil não é observada qualquer deformação plástica antes ou depois da propagação da trinca e a curva de força de impacto apresenta uma queda brusca a partir do ponto máximo ($F_{\text{máx}}$, correspondente ao pico – Figura 25), onde ocorre o início da propagação instável da trinca e a queda brusca da força até o valor zero (CORREA, YAMAKAWA, HAGE, 1999).

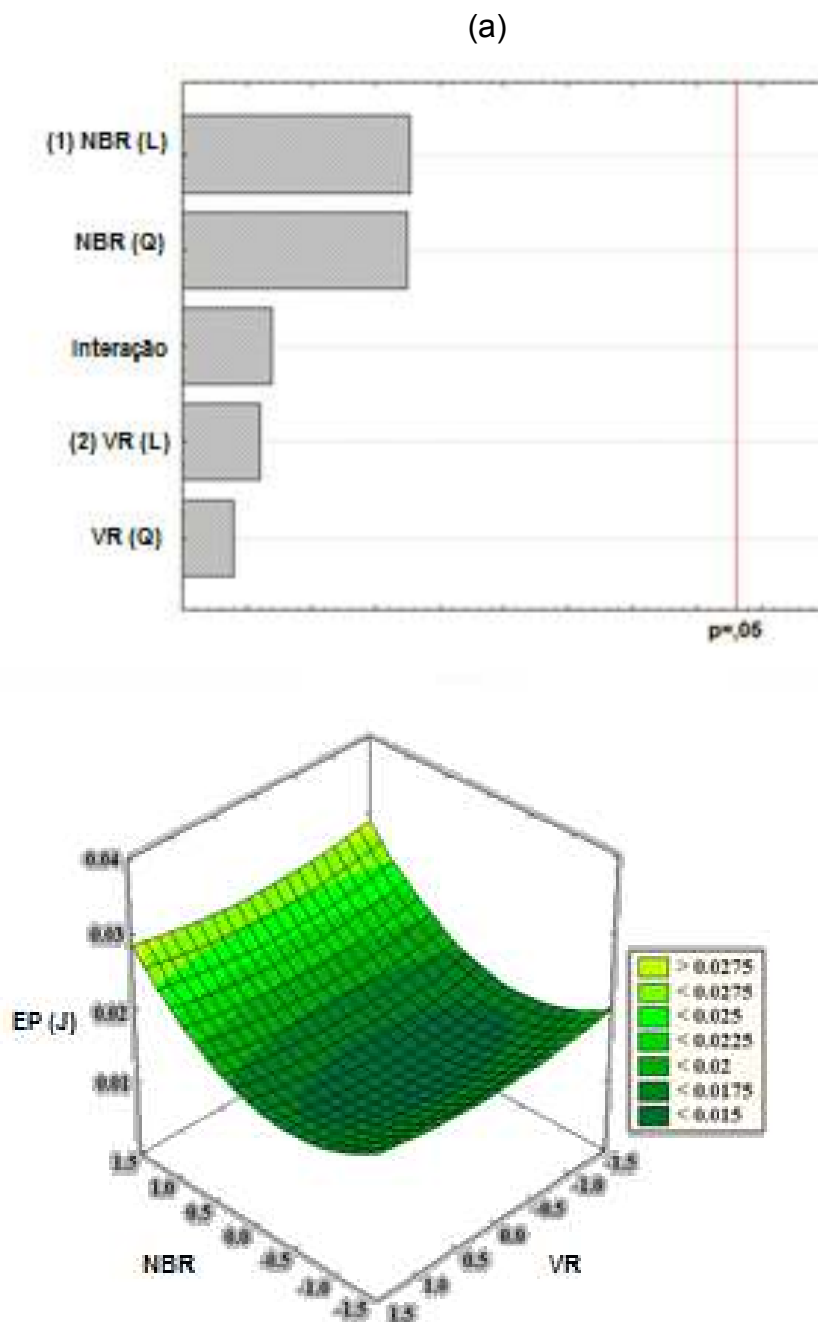
As Figuras 26 e 27 mostram o gráfico de Pareto e a superfície de resposta 3D das variáveis de resposta – Energia de iniciação (EI) e Energia de propagação (EP), respectivamente.

Figura 26-Energia inicial (EI): (a) Gráfico de Pareto e (b) gráfico de superfície 3D.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 27-Energia de propagação de trinca (EP): (a) Gráfico de Pareto e (b) gráfico de superfície 3D.



Fonte: Elaborada pela autora.

A análise estatística referente ao efeito da NBR na EI e EP mostrou que enquanto a EI aumentou com o aumento do teor de NBR ($p= 0,00$, Figura 26), EP ($p= 0,09$, Figura 27) não foi afetada por este fator (NBR). Uma comparação dos valores de EP para PLA/NBR e PLA puro (Tabela 12) mostra, claramente, que não há diferenças significativas. Sendo assim, parece que a maior parte da energia de impacto proveniente do golpe do martelo foi gasta na deformação da

amostra (deformação elástica e plástica) e no início das fissuras. Porém, quando as fissuras alcançaram um certo tamanho, elas se propagaram rapidamente com baixo consumo de energia.

➤ Resistência à tração

A Tabela 13 mostra os valores de módulo elástico e tensão no escoamento das misturas produzidas.

Tabela 13-Resultados obtidos do ensaio de resistência à tração dos experimentos.

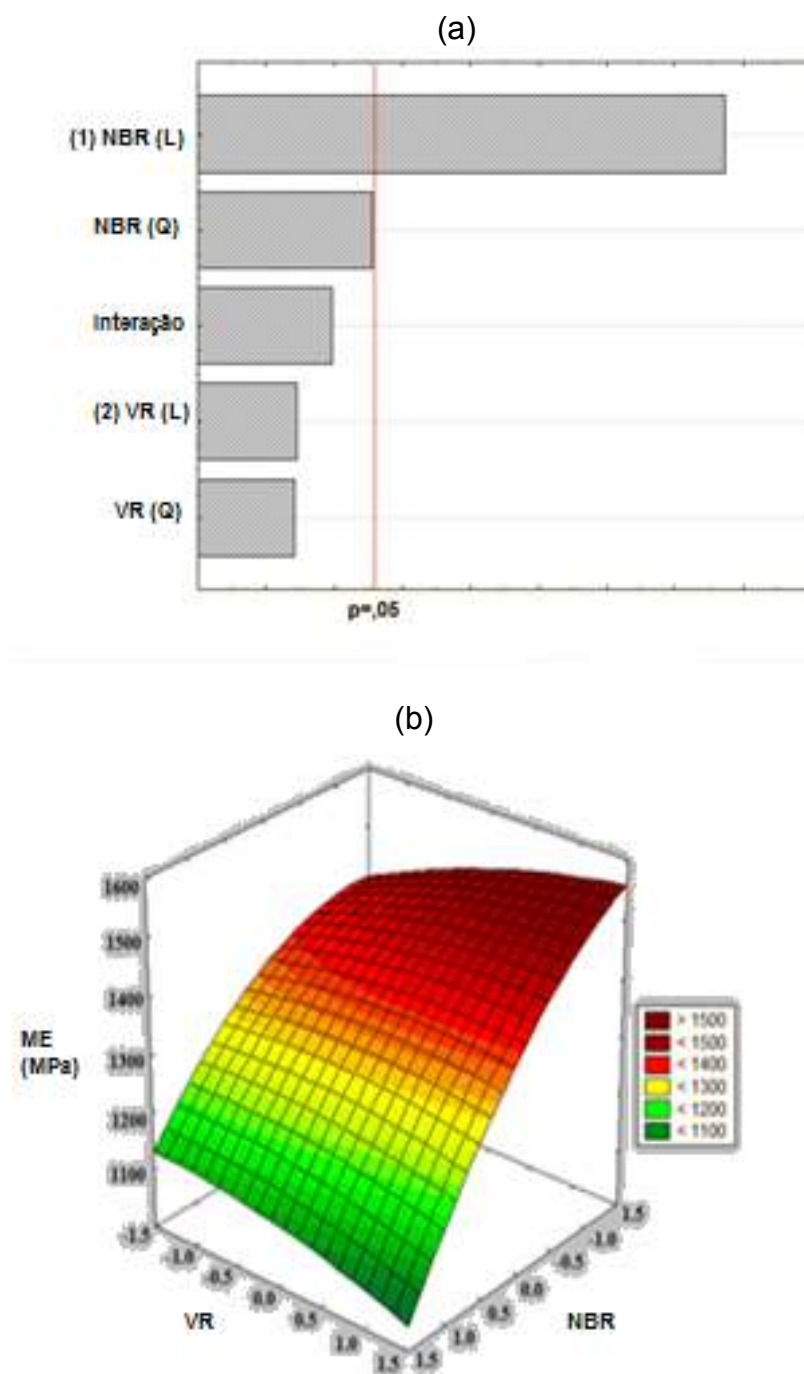
Experimentos	NBR (Valor teórico)	Vel. de rotação (rpm)	Módulo elástico (MPa)	Tensão no escoamento (MPa)
01	5	150	1418±47	44±1
02	5	300	1534±47	47±1
03	15	150	1210±47	32±1
04	15	300	1217±47	33±1
05	3	225	1497±47	49±1
06	17	225	1120±47	29±1
07	10	120	1378±47	37±1
08	10	330	1340±47	39±1
09 ^(a)	10	225	1383±47	38±1
PLA	---	225	1583±47	52±1

Fonte: Elaborada pela autora.

Com relação aos resultados obtidos pelos ensaios de resistência à tração, como esperado, a comparação dos valores apresentados na Tabela 13, mostra que à medida que o teor de NBR aumenta, a rigidez da mistura final tende a diminuir. É importante ressaltar que não foi possível obter os valores de tensão na ruptura durante o ensaio, pois não ocorreu a quebra dos corpos de prova após a realização de 5 min de teste.

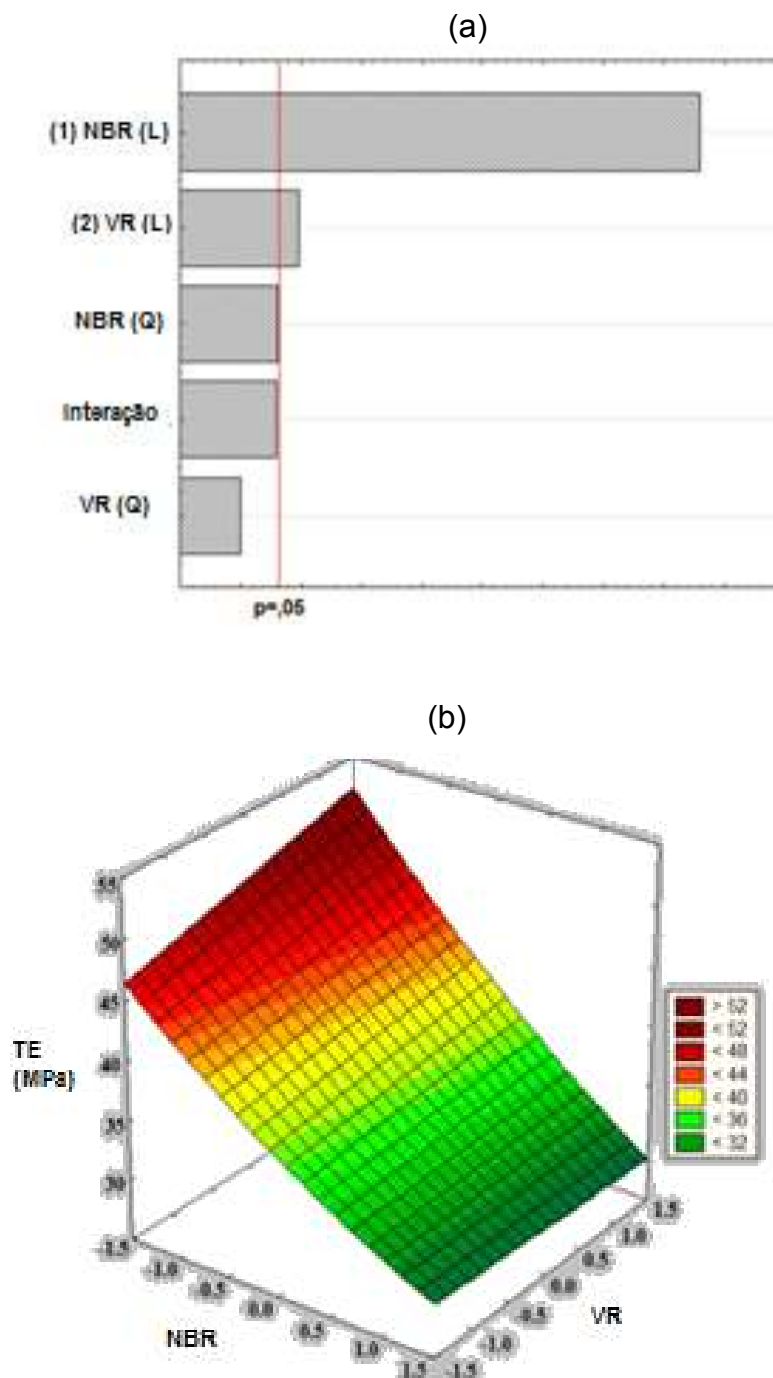
As Figuras 28 e 29 mostram o gráfico de Pareto e a superfície de resposta 3D das variáveis de resposta – módulo elástico e tensão no escoamento, respectivamente.

Figura 28- Módulo elástico (ME): (a) Gráfico de Pareto e (b) gráfico de superfície 3D



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 29-Tensão no escoamento:(a) Gráfico de Pareto e (b) gráfico de superfície 3D.



Fonte: Elaborada pela autora.

A análise estatística do módulo elástico (Figura 28) indicou que apenas o fator NBR influenciou o módulo elástico (valor $p = 0,00$, Figura 28.a). A análise da tensão no escoamento (Figura 29.b) mostrou que ambos os fatores estudados influenciaram a propriedade - NBR (valor de $p = 0,00$) e a velocidade de rotação da rosca (valor de $p = 0,02$). No entanto, a variável NBR apresentou efeito mais

significativo (menor valor de p) que o fator velocidade de rotação da rosca, sinalizando seu efeito mais pronunciado no decréscimo da propriedade.

Conforme já mencionado, o gráfico de Pareto é uma ferramenta útil para mostrar quais fatores de processo ou interações têm efeito significativo sobre a variável de interesse. Assim, o fator mais importante que tem impacto sobre as propriedades mecânicas analisadas (exceto a propriedade energia de propagação - EP) foi a variável NBR, já que se apresentou como o fator predominante de significância na maioria dos gráficos de Pareto apresentados.

A Tabela 14 mostra as equações dos modelos ajustados e respectivos R^2 para as propriedades mecânicas analisadas.

Tabela 14-Modelo ajustado das propriedades mecânicas para as variáveis codificadas.

Modelo ajustado (Variáveis codificadas)	R^2
<u>Resistência ao impacto (RI)</u> $RI \text{ (J/m)} = 61,88 + 14,00*(NBR) + 1,44*(NBR)^2 - 2,15*(VR)$	0,98
<u>Energia inicial (EI)</u> $EI \text{ (J)} = 0,191 + 0,040*(NBR) - 0,006*(VR) - 0,004*(NBR)*(VR)$	0,93
<u>Módulo Elástico (ME)</u> $ME \text{ (MPa)} = 1383 - 132*(NBR) - 34,5*(NBR)^2 + 9,1*(VR) - 9,0*(VR)^2 - 26,8*(NBR)*(VR)$	0,96
<u>Tensão no escoamento (TE)</u> $TE \text{ (MPa)} = 37,8 - 6,8*(NBR) + 0,62*(NBR)^2 + 0,86*(VR) + 0,01*(VR)^2 - 0,76*(NBR)*(VR)$	0,96

Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados obtidos no ensaio de resistência ao impacto corroboraram os resultados obtidos no ensaio de resistência à tração, ou seja, materiais mais tenazes foram produzidos com a incorporação da NBR na matriz do PLA. A energia de iniciação de trinca aumentou em todos os experimentos quando comparada ao PLA puro, ou seja, os sistemas PLA/NP3083 apresentaram uma capacidade de deformação maior. Em outras palavras, é necessária uma energia maior para romper as misturas em relação ao PLA puro. Como já dito anteriormente, os experimentos 3, 4 e 6, os quais apresentam maior teor de fase elastomérica, foram os que apresentaram maior tenacidade, sinalizando que

quanto maior a quantidade de partículas elastoméricas dispersas na matriz polimérica, mais elas concentram ou absorvem essa tensão da fase matricial, provocando uma elevada deformação plástica. É importante ressaltar que este comportamento ocorre dentro de um certo limite, pois se a concentração de borracha for alta, pode ocorrer aglomeração das partículas e consequentemente o mecanismo de tenacificação não será efetivo.

Os mecanismos de tenacificação são diferentes se a matriz polimérica é frágil ou dúctil. Os principais mecanismos de fratura dúctil em sistemas tenacificados com elastômeros são o fissuramento (*crazing*) e o escoamento por bandas de cisalhamento (*shear yielding*), e ambos são mecanismos de deformação plástica, ou seja, há a deformação permanente do polímero (ROCETTO, ZENI, BRANDALISE, 2016).

Em polímeros frágeis, a formação de fissuras em volta dos domínios é o mecanismo dominante e é necessária boa adesão com os domínios de elastômeros (LIU *et al.*, 2001; PASSADOR, PESSAR, JR, 2006; ROCETTO, ZENI, BRANDALISE, 2016). Em polímeros dúcteis, o principal mecanismo de deformação é o escoamento por bandas de cisalhamento. Quando o mecanismo de deformação se dá por fissuramento, ocorre a formação de microfissuras por um processo conjunto de escoamento localizado e de início de uma trinca (LIU *et al.*, 2001; PASSADOR, PESSAR, JR, 2006; ROCETTO, ZENI, BRANDALISE, 2016).

▪ Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

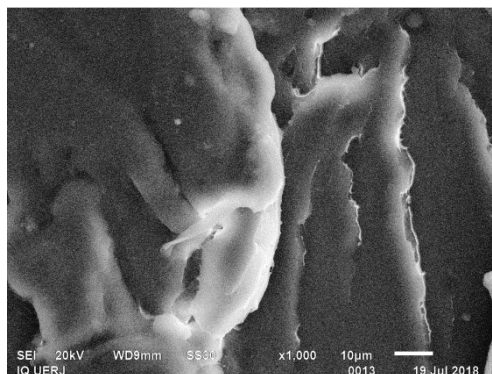
Um fator muito importante que precisa ser considerado sobre misturas poliméricas é a miscibilidade das fases presentes. Misturas poliméricas miscíveis apresentam apenas uma fase, não há qualquer segregação entre os componentes. Outra questão que deve ser levada em consideração é a compatibilidade. Quando a compatibilidade é alcançada, as propriedades finais da mistura estão de acordo com os valores desejados. No caso de incompatibilidade, as propriedades atingidas pelas misturas em determinadas composições, são inferiores às propriedades dos polímeros puros (OSHINSKI, KESKULA, PAUL, 1992; FU, WANG, LIU, 1995; ZUIDERDUIN, 2003).

Para uma melhor avaliação do efeito tenacificador da NBR na matriz do PLA, as morfologias das superfícies fraturadas das misturas PLA e PLA / NBR,

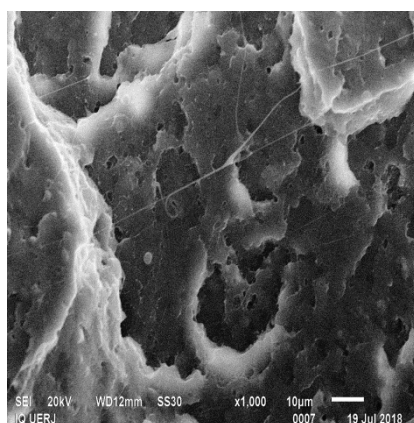
após testes de impacto, foram estudadas. A Figura 30 mostra as micrografias do PLA puro e das misturas PLA / NBR apresentadas no planejamento de experimentos.

Figura 30- Micrografias do PLA puro e das misturas PLA/NBR.

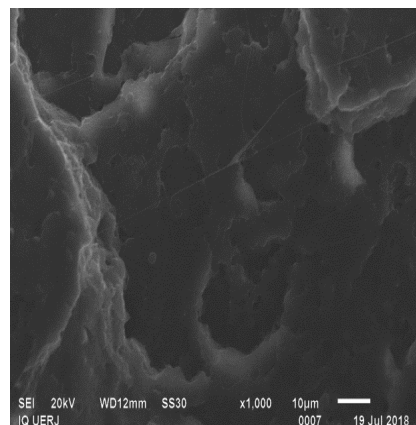
PLA PURO



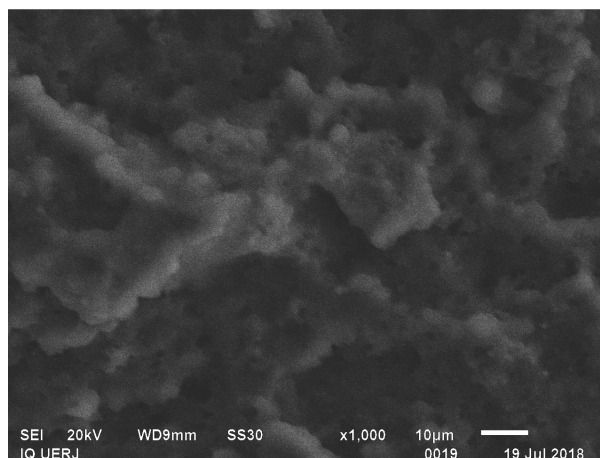
EXP 3



EXP 4



EXP 6



Fonte: Elaborada pela autora.

A microscopia é uma técnica que auxilia para avaliar a forma, o tamanho e a distribuição dos domínios da fase dispersa e, no caso desta tese, avaliar os domínios de fase elastomérica na matriz do PLA e relacioná-las com as propriedades macroscópicas das misturas resultantes.

Através das micrografias obtidas por MEV, foi possível observar diferentes tipos de morfologia. A superfície do PLA (Fig. 30.a) apresentou uma característica de material frágil, ou seja, uma morfologia lisa e vítrea. Conforme foi adicionado NBR na matriz de PLA, a morfologia gerada apresentou uma superfície mais rugosa, comparada ao PLA puro. Além disso, foi possível observar várias regiões esbranquiçadas, apresentando morfologias características de materiais dúcteis.

Segundo CORREA, YAMAKAWA, HAGE, (1999), uma fratura dúctil é caracterizada por uma superfície de fratura rugosa, com regiões cisalhadas, enquanto que uma fratura frágil apresenta-se como uma superfície lisa (CORREA, YAMAKAWA, HAGE, 1999; CANEVAROLO, 2006)

O experimento 6 apresentou a superfície mais rugosa, com deformação plástica localizada, apresentando característica de um material dúctil.

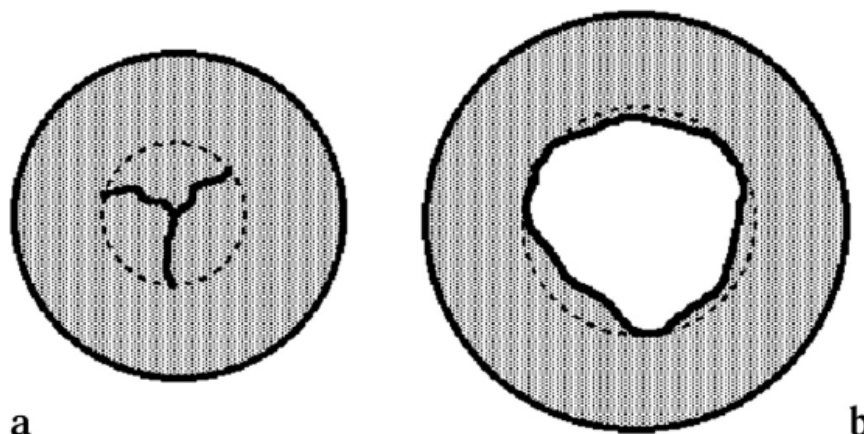
Também foi possível observar na Figura 30 a presença de pequenas partículas (menores que $10\mu\text{m}$) e fibrilas de NBR estiradas nas micrografias dos experimentos 3 e 6, os quais contêm maior teor de NBR, demonstrando alongamento das partículas de borracha (fibrilas) durante a fratura, o que contribuiu para aumentar ainda mais a tenacidade da mistura PLA/NBR, corroborando os resultados obtidos pelo ensaio de resistência ao impacto, onde esses dois experimentos apresentaram uma tenacidade mais elevada.

Esses resultados sugerem a existência de interação intermolecular entre PLA e NBR pela presença de grupos polares como $-\text{CN}$ do NBR e $-\text{CO}-$ do PLA. Interações intermoleculares, tais como ligações de hidrogênio e forças dipolo - dipolo favorecem a miscibilidade da mistura nos quais os componentes apresentam estruturas químicas semelhantes (ROCETTO, ZENI, BRANDALISE, 2016).

O alongamento das partículas de borracha (fibrilas) durante a fratura e a presença de vazios sugerem que mecanismos de cavitação de partículas de borracha podem ter ocorrido. Tais mecanismos também foram relatados por MAROUFKHANI *et al.* (2017). Segundo FOND, LOBBRECHT, SCHIRRER, 1996

o mecanismo de cavitação de partícula de borracha é tratado como uma ruptura tetraédrica sob tração biaxial (Fig. 31 a e b) (MICHLER, SCHMELING, 2013).

Figura 31- Mecanismo de cavitação de partícula de borracha



Fonte: MICHLER, SCHMELING, 2013

Quando há domínios de borracha dispersos em uma matriz polimérica rígida e, quando uma força de impacto é aplicada, a matriz transfere parte das suas tensões internas para a segunda fase, ou seja, há uma alteração na propagação de trincas e como a resistência ao impacto do modificador é maior do que a da matriz, há um aumento da resistência ao impacto da matriz polimérica (CANEVAROLO, 2006).

O PLA e a NBR são polímeros polares e podem ser miscíveis. Estudos na literatura mostram que o grau de miscibilidade aumenta com o teor de acrilonitrila na NBR, como consequência da polaridade, até um teor ótimo a partir da qual se observa o comprometimento das propriedades mecânicas, gerando misturas com morfologia de fases aglomeradas e heterogêneas (PASSADOR, PESSAN, JR, 2006).

LIU *et al.*, (1998) e LIU *et al.*, (2001), estudaram a influência da adesão interfacial na tenacidade sob impacto de misturas de PVC/NBR (50/50). Os pesquisadores concluíram que a interação molecular entre o PVC e a NBR aumenta com o aumento do teor de acrilonitrila da NBR, melhorando, consequentemente, a adesão interfacial e, assim, obtendo-se um aumento significativo na tenacidade. Os autores também observaram que o aumento do teor de acrilonitrila na NBR de 18 para 26 % (em massa) levou ao aumento da

adesão interfacial entre o PVC e a NBR, resultando no decréscimo do tamanho das partículas de borracha na matriz polimérica.

Através dos resultados obtidos do teste de resistência ao impacto e MEV pode-se concluir que provavelmente houve uma adesão interfacial boa entre o PLA e a NBR, uma boa compatibilidade, pois houve um ganho significativo na tenacidade do PLA.

Segundo LIU *et al.*, (1998), as propriedades das misturas poliméricas são amplamente afetadas pelo tamanho e distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa. Portanto, o estudo da dispersão da fase borrachosa em matriz polimérica é muito importante para compreender as propriedades finais da mistura, pois as propriedades dos materiais obtidos estão diretamente relacionadas à morfologia gerada durante o processamento.

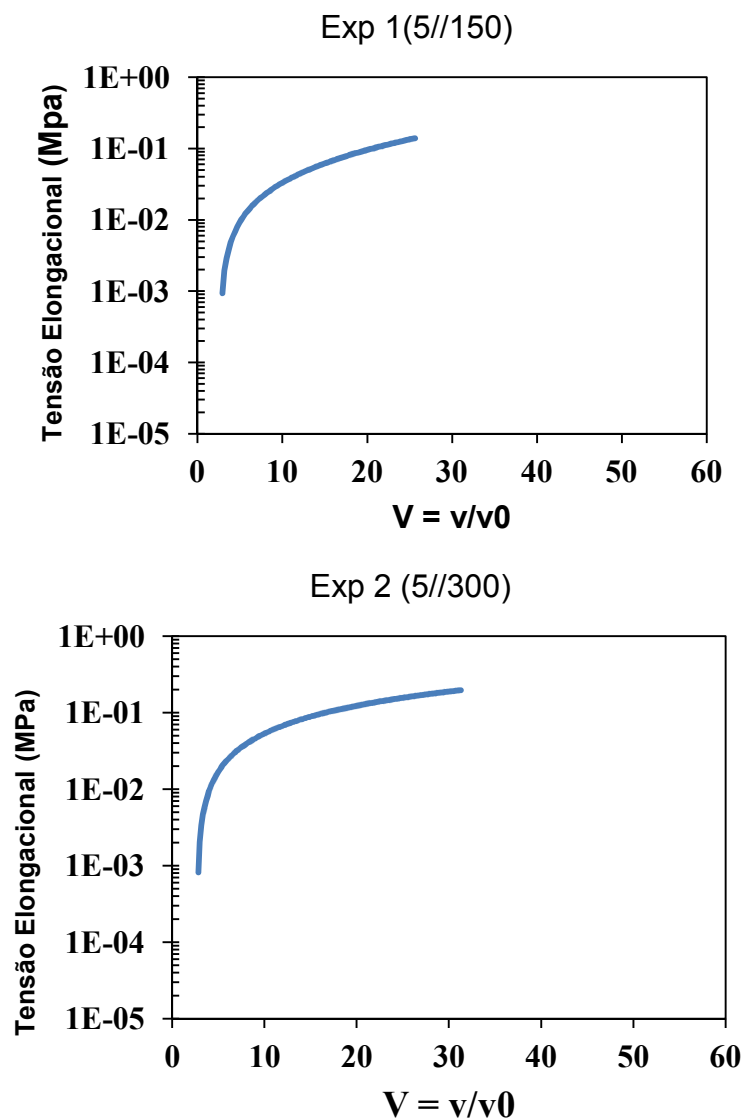
▪ **Reologia Extensional**

Segundo LIANG *et al.* 2015, a resistência do fundido, a capacidade de tração e a viscosidade elongacional são propriedades importantes na capacidade de deformabilidade de materiais poliméricos. O equipamento utilizado para este fim é o analisador extensional *Rheotens*.

O potencial de uso das misturas no processo de termoformagem pode ser estimado através de suas respostas às tensões extensionais, que são determinantes para a produção de artigos termoformados.

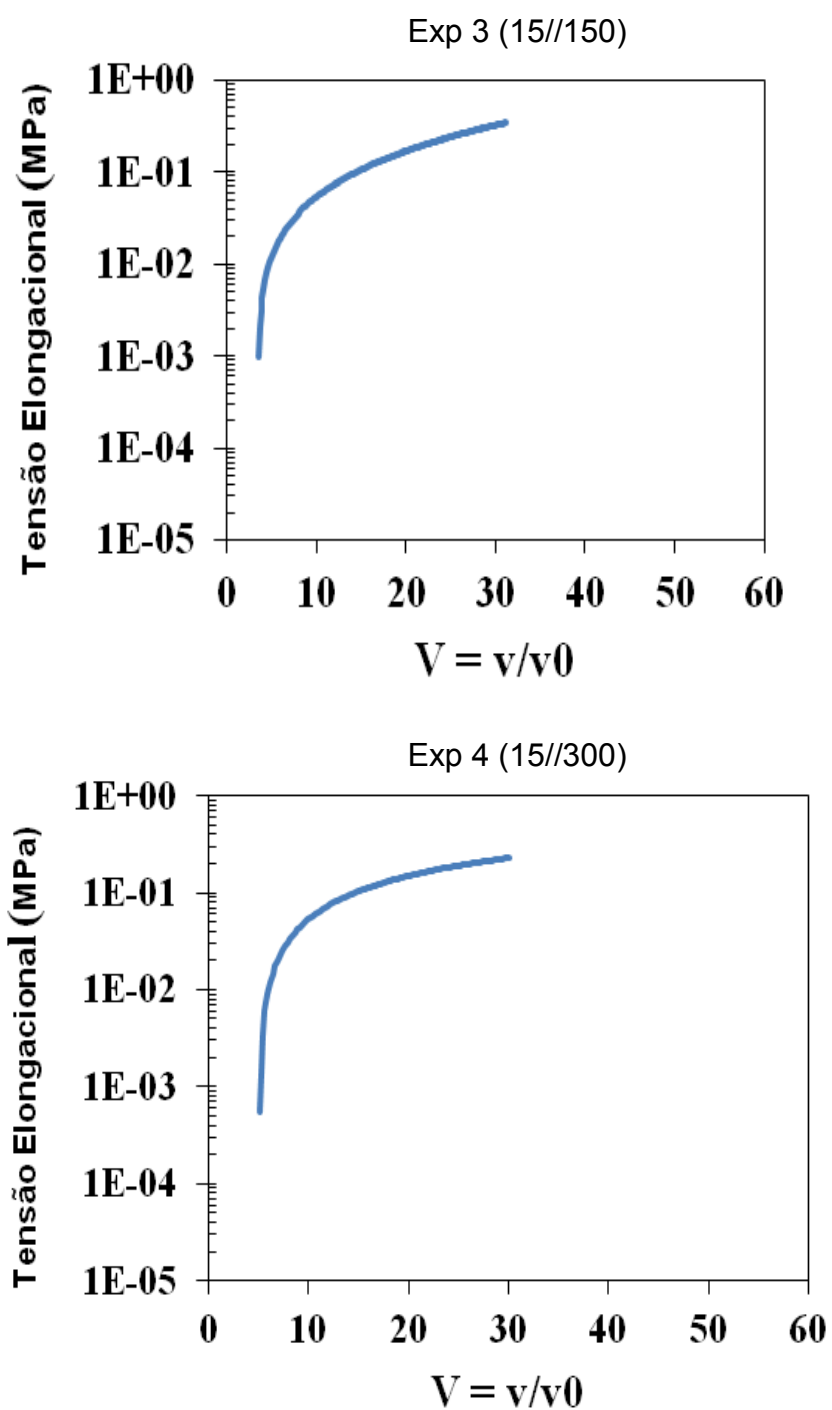
As curvas de tensão elongacional em função da razão de velocidade de tração para o PLA puro e para todos os experimentos são mostradas nas Figuras 32, 33, 34, 35 e 36.

Figura 32- Tensão elongacional *versus* razão de velocidade dos rolos de tração ($v = v/v_0$) para as variáveis de processo (NBR) // (Velocidade de rotação) dos experimentos 1 e 2.



Fonte: Elaborada pela autora.

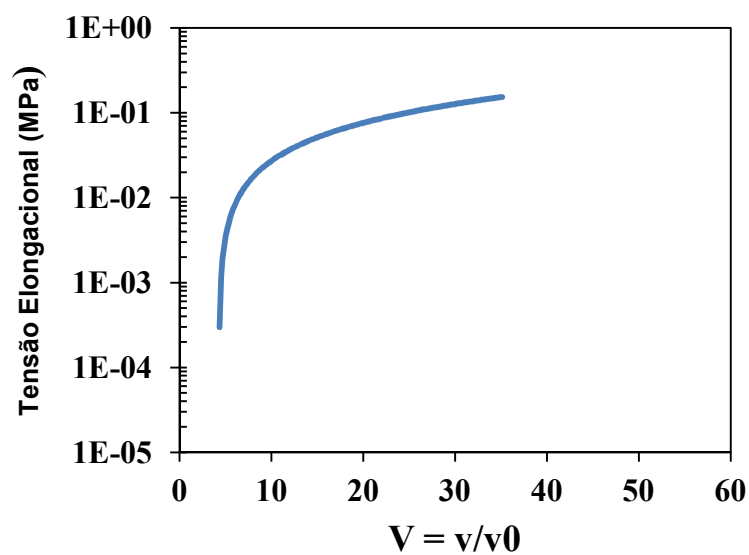
Figura 33- Tensão elongacional *versus* razão de velocidade dos rolos de tração ($v = v/v_0$) para as variáveis de processo (NBR) // (Velocidade de rotação) dos experimentos 3 e 4.



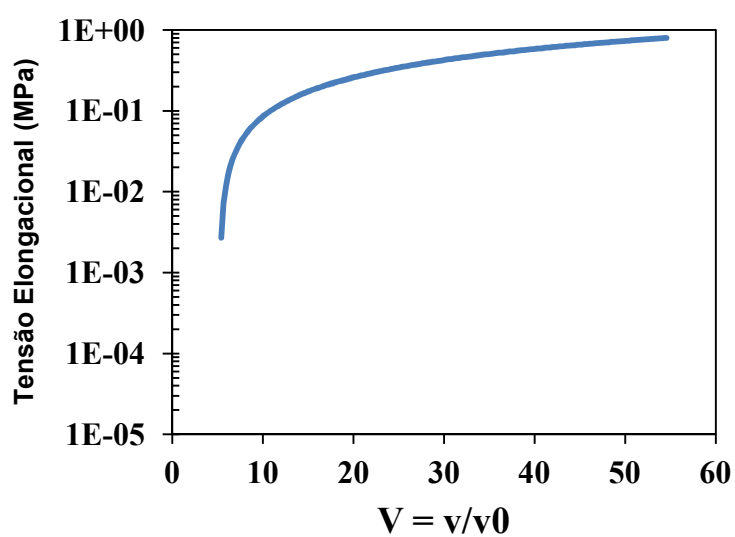
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 34- Tensão elongacional *versus* razão de velocidade dos rolos de tração ($v = v/v_0$) para as variáveis de processo (NBR) // (Velocidade de rotação) dos experimentos 5 e 6.

Exp 5 (3//225)

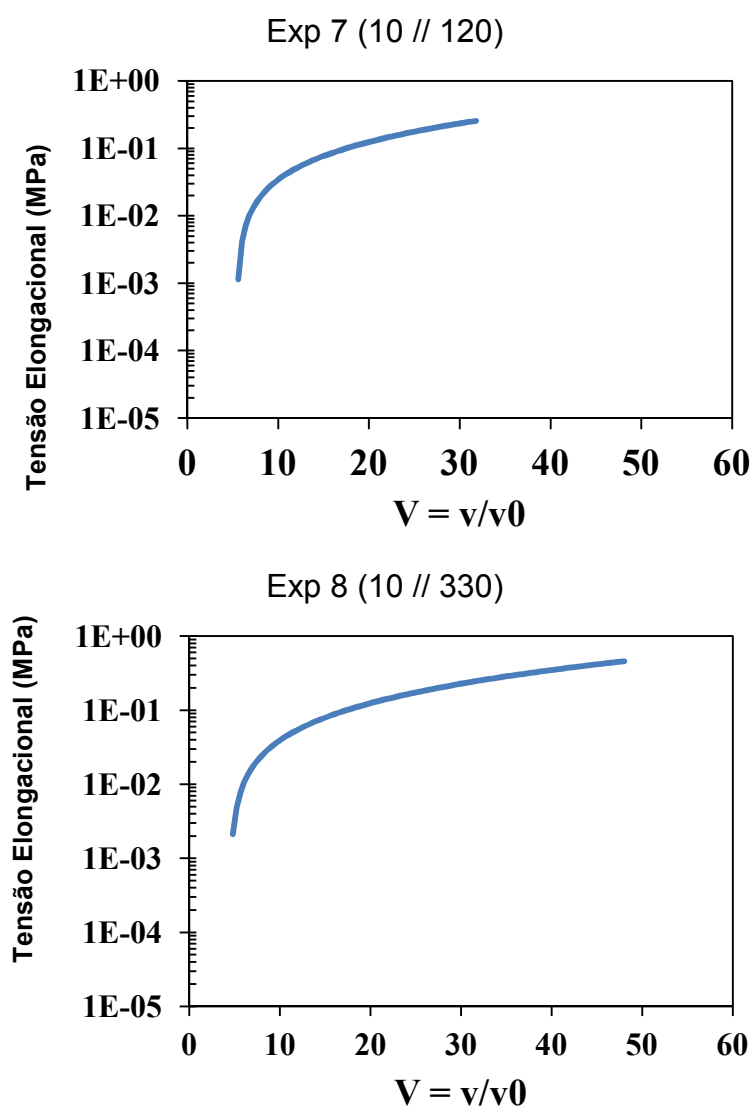


Exp 6 (17 // 225)



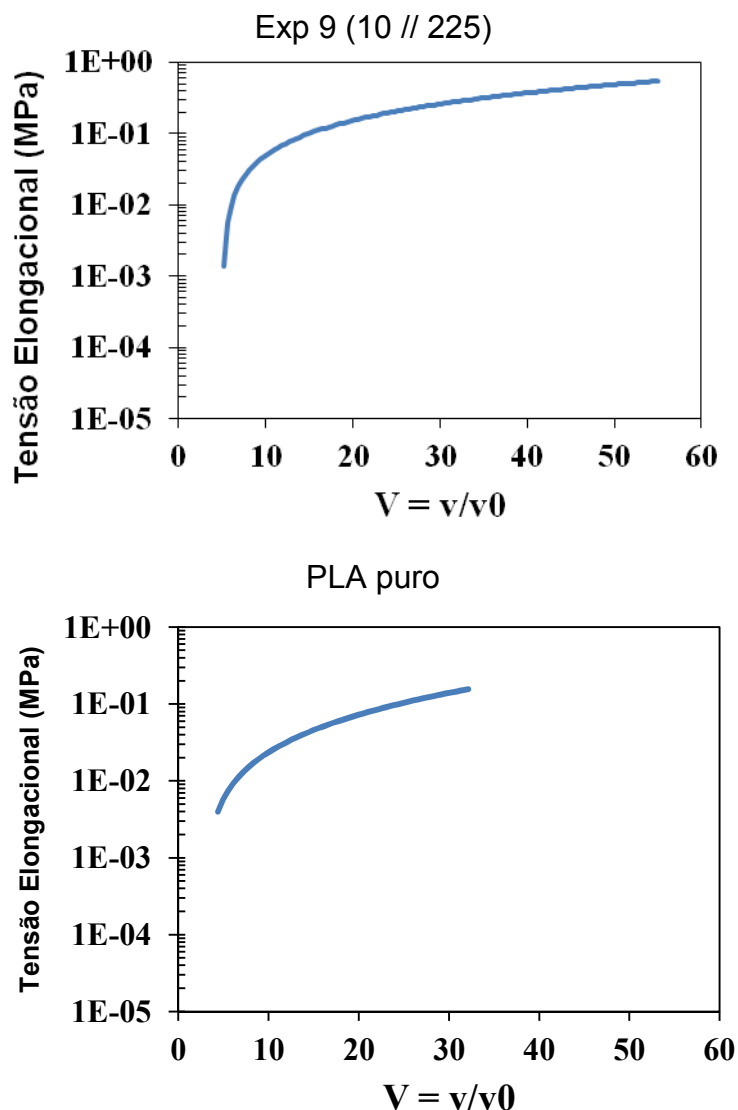
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 35- Tensão elongacional *versus* razão de velocidade dos rolos de tração ($v = v/v_0$) para as variáveis de processo (NBR) // (Velocidade de rotação) dos experimentos 7 e 8.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 36- Tensão elongacional *versus* razão de velocidade dos rolos de tração ($v = v/v_0$) para as variáveis de processo (NBR) // (Velocidade de rotação) dos experimentos 9 e PLA puro.



Fonte: Elaborada pela autora.

A partir destas Figuras (32, 33, 34, 35 e 36) duas propriedades reológicas extensionais podem ser avaliadas: resistência do fundido e capacidade de extensibilidade, conhecida na literatura técnica como “*drawability*”. Além disso, a viscosidade elongacional aparente (Tabela 15) também foi calculada a partir dos dados extensionais.

Com o objetivo de facilitar a leitura, são mostrados na Tabela 15, ao lado de cada experimento, os valores do teor de borracha adicionado e a velocidade de rotação da rosca utilizados em cada experimento.

Tabela 15-Viscosidade elongacional aparente do PLA puro e dos experimentos.

Experimentos	Viscosidade Elongacional Aparente (Pa.s)
01 (5;150)	27880
02 (5;300)	27140
03 (15;150)	44290
04 (15;300)	36220
05 (3;225)	19650
06 (17;225)	62380
07 (10;120)	41140
08 (10;330)	37690
09 ^(a) (10;225)	36225
PLA (225)	20190

Fonte: Elaborada pela autora.

(X, Y): X = teor de NBR e Y = velocidade de rotação

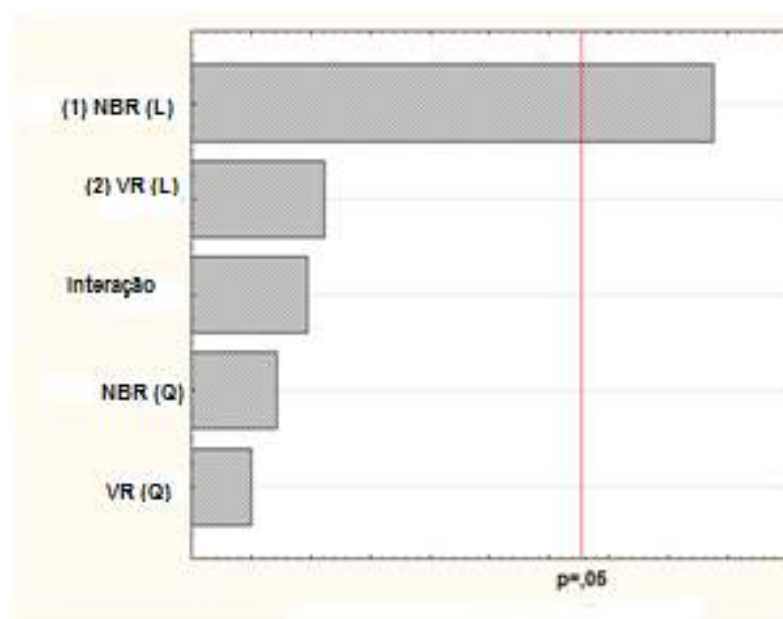
Os resultados obtidos por reologia extensional mostraram que a adição de NBR no PLA puro aumentou os valores de resistência do fundido e da capacidade de extensibilidade (*drawability*). Esses resultados, como esperado, sugerem que o fator NBR favorece o comportamento de extensibilidade do PLA puro, bem como a resistência do fundido.

A Tabela 15 mostra que o experimento 6 (17;225) apresentou o maior valor de viscosidade elongacional aparente. Além disso, a partir da Figura 34 é possível observar que essa mistura é a que apresenta o maior balanço entre resistência do fundido e *drawability*. Esses resultados reológicos extensionais estão de acordo com análises mecânicas, que mostraram que o experimento 6 (mistura com maior teor de NBR) apresentou a maior tenacidade (Tabela 12).

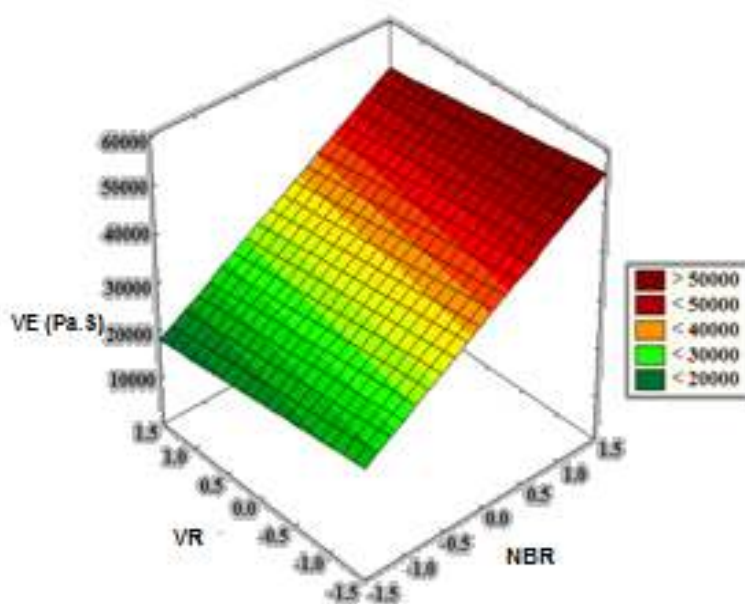
Os resultados do planejamento experimental da viscosidade elongacional indicaram que apenas o fator NBR (valor de $p = 0,02$) teve influência. Esta afirmação obtida do planejamento experimental é mostrada no gráfico de Pareto e no gráfico de superfície de resposta 3D (Figura 37). A Tabela 16 mostra a equação para o modelo ajustado e respectivo valor de R^2 .

Figura 37-Viscosidade elongacional aparente: (a) Gráfico de Pareto e (b) gráfico de superfície 3D.

(a)



(b)



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 16- Modelo ajustado da propriedade viscosidade elongacional aparente.

Modelo ajustado (Variáveis codificadas)	R ²
Viscosidade elongacional (VE)	0,80
$VE \text{ (Pa.s)} = 36263 + 10749 \cdot (\text{NBR}) + 792 \cdot (\text{NBR})^2 - 1714 \cdot (\text{VR}) - 13 \cdot (\text{VR})^2 - 1833 \cdot (\text{NBR}) \cdot (\text{VR})$	

Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados obtidos por reologia extensional mostraram que conforme foi aumentando o teor de NBR na matriz de PLA, uma maior resistência ao fluxo foi observado e como consequência, a sua resistência à deformação foi aumentada. Uma maior resistência ao fluxo elongacional, acarreta uma maior viscosidade elongacional.

VASQUEZ (2007) estudou a viscosidade elongacional com vários *grades* de polipropileno (PP) linear e ramificado. A autora observou que a viscosidade elongacional do PP linear apresentou valor muito mais elevado quando comparado à viscosidade elongacional do PP ramificado, esse resultado foi atribuído ao alto valor de massa molar do PP linear e a distribuição de massa molar larga, o que produz uma maior resistência ao fluxo, portanto, a sua resistência à deformação foi aumentada. Foi observado também que para baixas taxas de deformação, a viscosidade elongacional foi maior para os PP's que apresentaram ramificações longas, o que era esperado. Uma maior resistência ao fluxo elongacional, devido à ausência de cadeias longas, acarreta uma maior viscosidade elongacional.

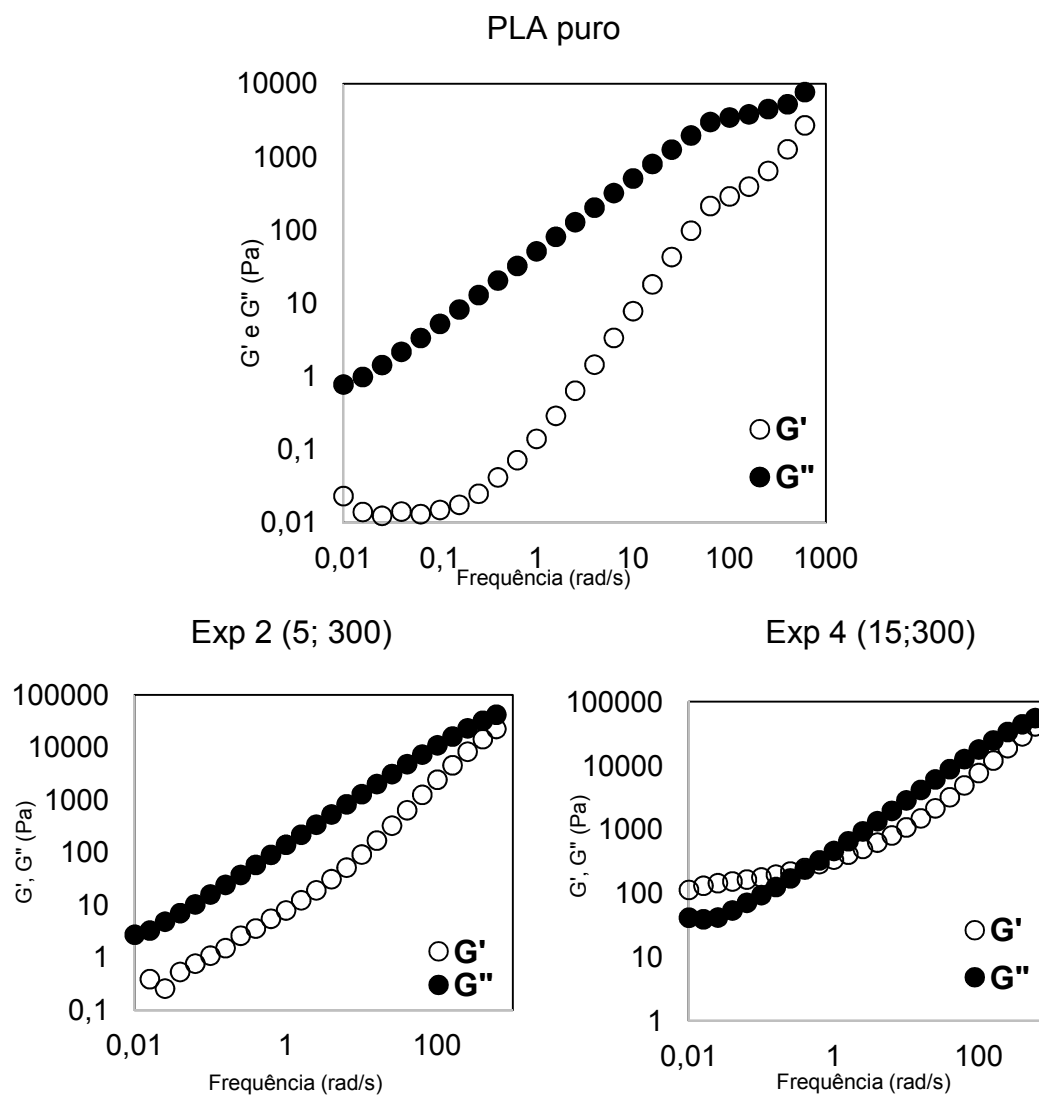
▪ Reologia oscilatória

O comportamento de fluxo no caso de homopolímeros é regido pela viscosidade da massa fundida, pelas condições de processamento e pela geometria do fluxo; enquanto o comportamento de fluxo de misturas poliméricas é mais complexo e influenciado por fatores como a miscibilidade das fases, a morfologia e a tensão interfacial (MAROUFKHANI *et al.*, 2017).

As propriedades reológicas das misturas PLA / NBR foram avaliadas com o objetivo de obter informações sobre o comportamento elástico (G') e o

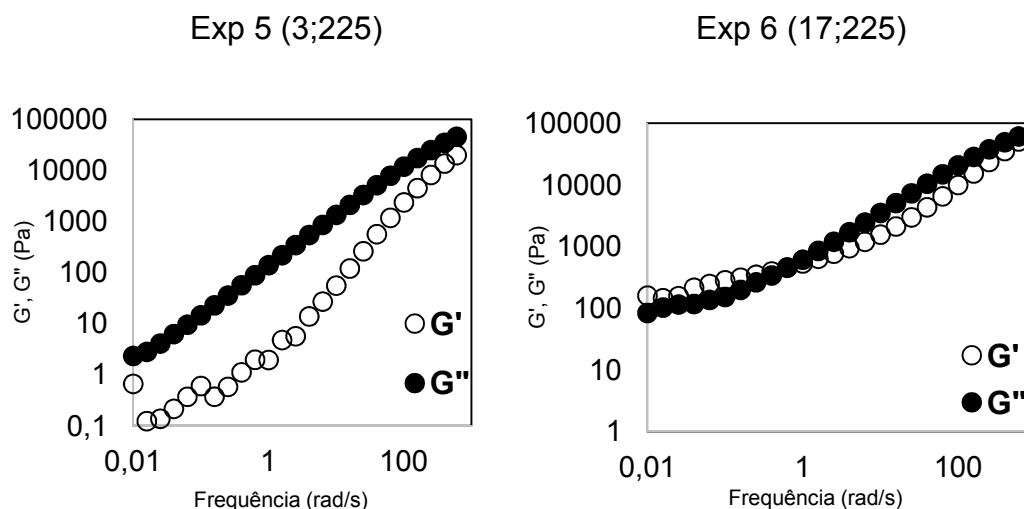
comportamento viscoso (G''), sendo utilizados estes parâmetros para avaliar o potencial de termoformabilidade das misturas produzidas. As Figuras 38 e 39 mostram a relação entre G' e G'' dos experimentos com maior e menor teor de NBR.

Figura 38- G' e G'' do PLA puro x ω e das misturas: Exp 2 (5; 300); Exp 4 (15; 300).



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 39- G' e $G'' \times \omega$ das misturas: Exp 5 (3;225) e Exp 6 (17;225).



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 38 mostra que na faixa de frequência analisada predomina o comportamento viscoso no PLA puro e que em regiões de baixas frequências este comportamento é mais pronunciado. Os experimentos 4 (15;300) e 6 (17;225), materiais com maior teor de borracha, em regiões de baixas frequências, apresentaram um comportamento elástico evidenciado, efeito do CaCO_3 .

Na região de altas frequências, todas as misturas produzidas PLA/NBR apresentaram comportamento viscoso predominante, ou seja, maiores valores de G'' . Esta predominância do comportamento viscoso pode estar relacionada ao alinhamento das partículas de NBR na direção do fluxo. Porém, conforme o teor em massa de NBR foi aumentado (Exp 4 e EXP 6), os comportamentos elásticos e viscosos ficaram próximos em toda faixa de frequência analisada.

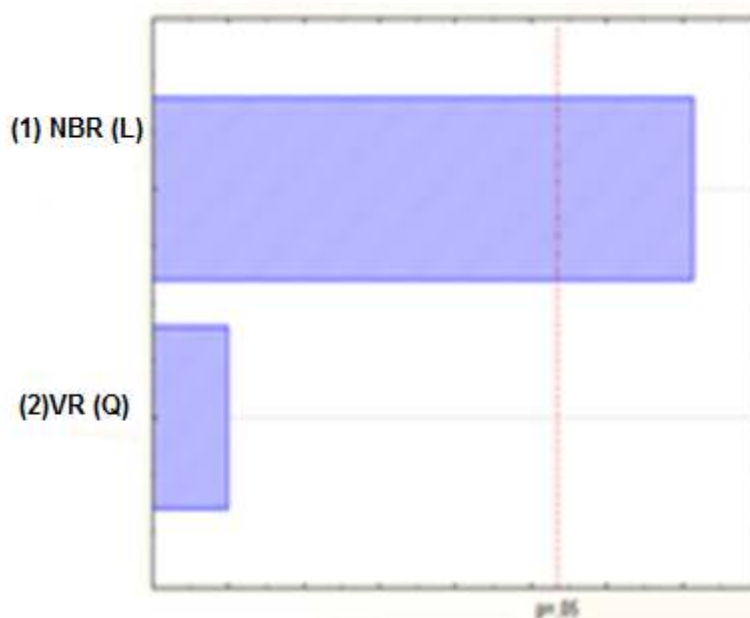
Com o objetivo de analisar o efeito do teor de NBR e a velocidade de rotação da rosca nas propriedades reológicas, o estudo do planejamento experimental foi realizado a 10 rad/s, valor máximo atingido durante o processo por termoformação, segundo PIECKLER (2016), para cada valor de G' e G'' das misturas produzidas. A Tabela 17 mostra os valores de G' e G'' a 10 rad/s.

Tabela 17- Valores de G' e G'' a 1 e 10 rad/s.

Amostra	Variáveis de Processo		G' (Pa)		G'' (Pa)	
	NBR (%)	Vel. de rotação (rpm)	1 rad/s	10 rad/s	1 rad/s	10 rad/s
PLA	0	225	0,14	7,79	51	507
EXP 1	5	150	5,34	66,90	115	1060
EXP 2	5	300	7,95	92,11	141	1295
EXP 3	15	150	295	1070	486	3065
EXP 4	15	300	464	1083	464	2867
EXP 5	3	225	1,94	55,56	139	1346
EXP 6	17	225	614	1570	614	3530
EXP 7	10	120	116	363	180	1145
EXP 8	10	330	246	1054	578	4104
EXP 9	10	225	90	393	263	1949

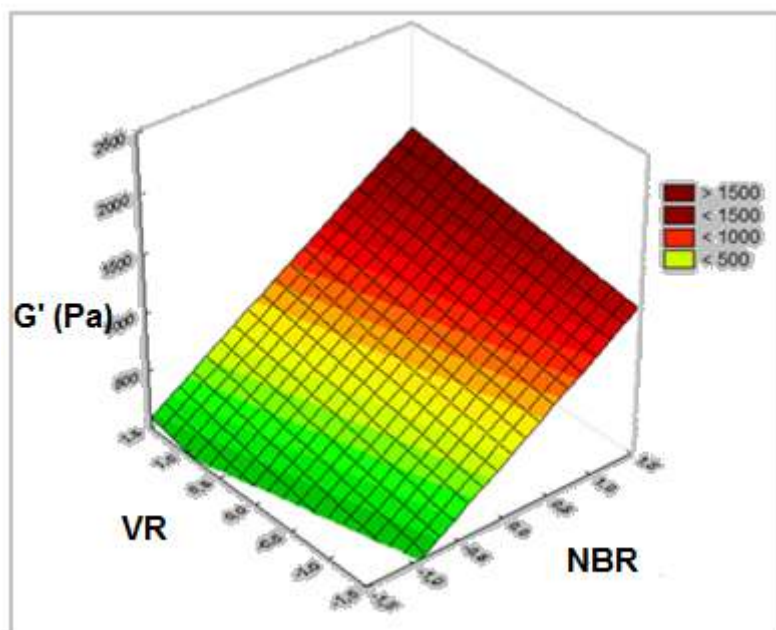
Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados do planejamento experimental mostraram que apenas o fator NBR teve influência no comportamento elástico das misturas produzidas a 10 rad/s. A Figura 40 mostra os gráficos de Pareto e a Figura 41 mostra o diagrama de superfície 3D das variáveis de resposta para o módulo de armazenamento, G' .

Figura 40-Gráficos de Pareto das variáveis de resposta para o módulo G' .

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 41- Diagrama de superfície 3D das variáveis de resposta para o módulo de armazenamento, G' .



Fonte: Elaborada pela autora.

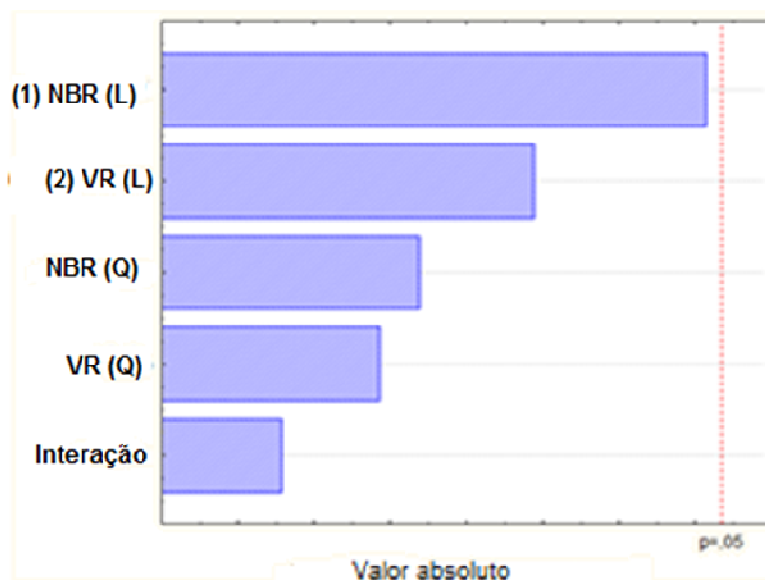
A Tabela 18 mostra a equação para o modelo ajustado e respectivo valor de R^2 para a variável de resposta módulo de armazenamento (G').

Tabela 18- Modelo ajustado para o módulo de armazenamento, G'

Modelo ajustado (Variáveis codificadas)	R^2
$G' = 669,16 + 517,71 (NBR) + 126,94 (VR)$	0,90

Fonte: Elaborada pela autora.

Na análise estatística do módulo de perda, G'' , foi observado que nem o teor de NBR ($p=0,05$) e nem a velocidade de rotação ($p=0,08$), tiveram influência na propriedade na faixa de frequência estudada. A Figura 42 mostra o gráfico de Pareto das variáveis de resposta para o módulo de perda G'' .

Figura 42- Gráficos de Pareto das variáveis de resposta para o módulo G'' (b).**(b)**

Fonte: Elaborada pela autora.

Na termoformagem, o ideal é que o material seja de fácil conformação em uma baixa temperatura de processo, ter boas características de fluidez e condutividade térmica, além de baixa contração no resfriamento. Propriedades viscoelásticas nas temperaturas de processo são os principais fatores influentes na termoformabilidade (LAU *et al.*, 2000; LEÃO, 2009).

Neste contexto, foi feita uma avaliação do potencial de termoformabilidade através de dados reológicos das misturas PLA/NBR. A partir das curvas apresentadas nas Figuras 38 e 39, pode-se observar que todas as misturas com a NBR apresentaram maior comportamento viscoso na faixa de frequência analisada. A princípio, a mistura com 17 % de NBR (Exp 6) foi a que apresentou um balanço mais adequado entre as componentes elásticas e viscosas e, provavelmente, deve apresentar, em relação às demais composições, uma melhor termoformabilidade. Os dados reológicos obtidos pela reologia extensional estão de acordo com a reologia oscilatória. A Tabela 15 mostra que o experimento 6 (17;225) apresentou a maior viscosidade elongacional aparente, enquanto a Figura 39 mostra que esse material foi o que apresentou o maior balanço entre resistência do fundido e *drawability*, comportamento que é ideal durante o processo por termoformação. Portanto, a mistura que provavelmente

apresentará um maior potencial para a moldagem por termoformação foi o experimento 6 – material com o maior teor de NBR.

▪ **Análise Termogravimétrica (TGA)**

A estabilidade térmica das misturas e do PLA puro foi avaliada através dos parâmetros T_{onset} e $T_{\text{MÁX}}$. Os dados obtidos por esta técnica estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19-Caracterização térmica dos experimentos PLA/NBR e do PLA puro.

Experimentos	Tonset (°C)	Tmáx (°C)
01 (5;150)	343±1	370±1
02 (5;300)	339±1	364±1
03 (15;150)	340±1	364±1
04 (15;300)	338±1	360±1
05 (3;225)	345±1	367±1
06 (17;225)	334±1	355±1
07(10;120)	336±1	359±1
08 (10;330)	341±1	362±1
09 ^(a) (10;225)	332±1	358±1
PLA (225)	343±1	370±1

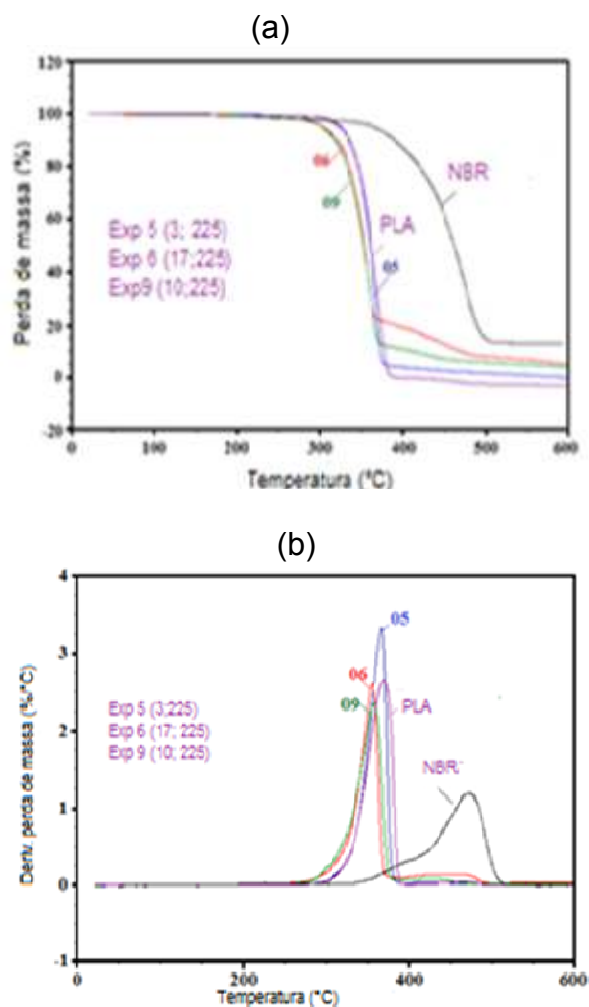
Fonte: Elaboada pela autora.

(X, Y): X = teor de NBR e Y = velocidade de rotação

Os resultados da Tabela 19 mostram que as misturas PLA / NBR exibiram um ligeiro declínio na estabilidade térmica, quando comparadas ao PLA puro.

Para ilustrar a diferença na estabilidade térmica, a Figura 43 apresenta as curvas de sobreposição de perda de massa (Figura 43.a) e derivada da perda de massa (DTG, Figura 43.b) para os materiais processados com a mesma velocidade de rotação (225 rpm). Além disso, a amostra NBR foi incluída na Figura 43 a-b para mostrar que a degradação da NBR ocorreu após o processo de degradação do PLA.

Figura 43-Curvas de TGA sobrepostas das amostras PLA puro, NBR e experimentos 5, 6 e 9, processados nas mesmas condições (a) perda de massa e (b) derivada da perda de massa (DTG).

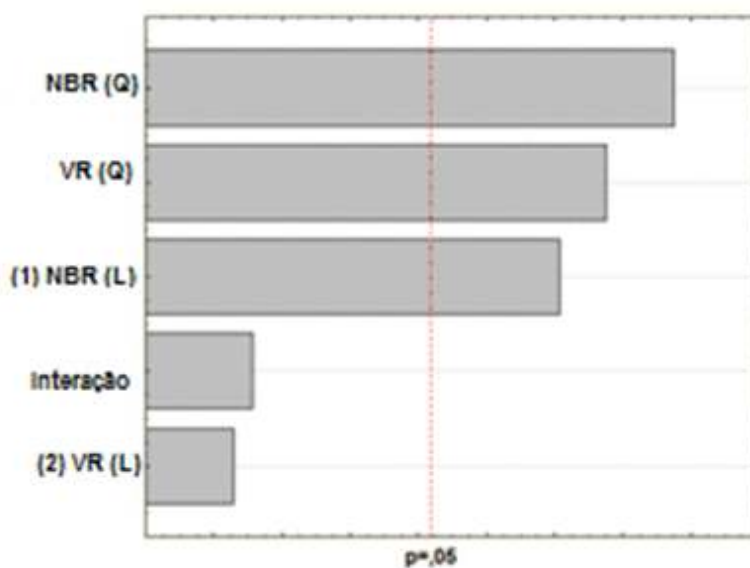


Fonte: Elaborada pela autora.

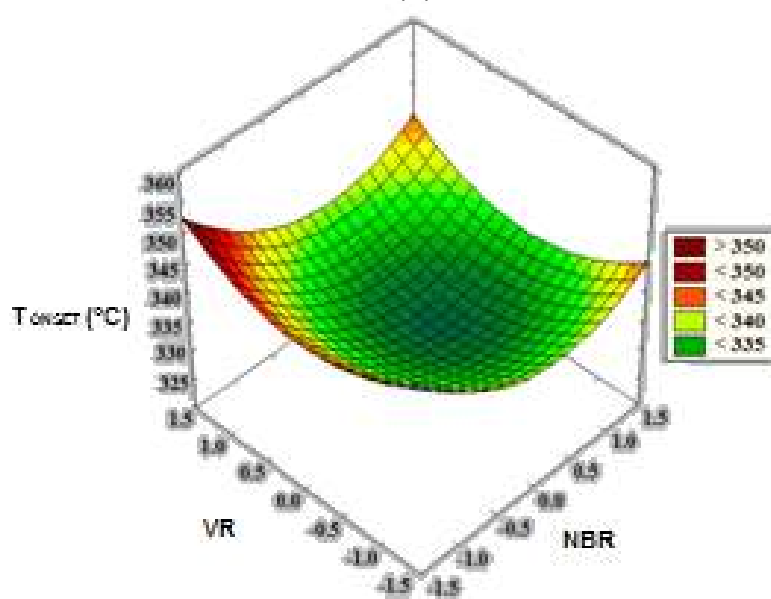
As Figuras 44 e 45 mostram os gráficos de Pareto e do diagrama de superfície 3D das variáveis de resposta T_{onset} e $T_{MÁX}$.

Figura 44-Resultados do planejamento experimental para a Tonset: (a) Gráfico de Pareto e (b) Diagrama de Superfície 3D

(a)

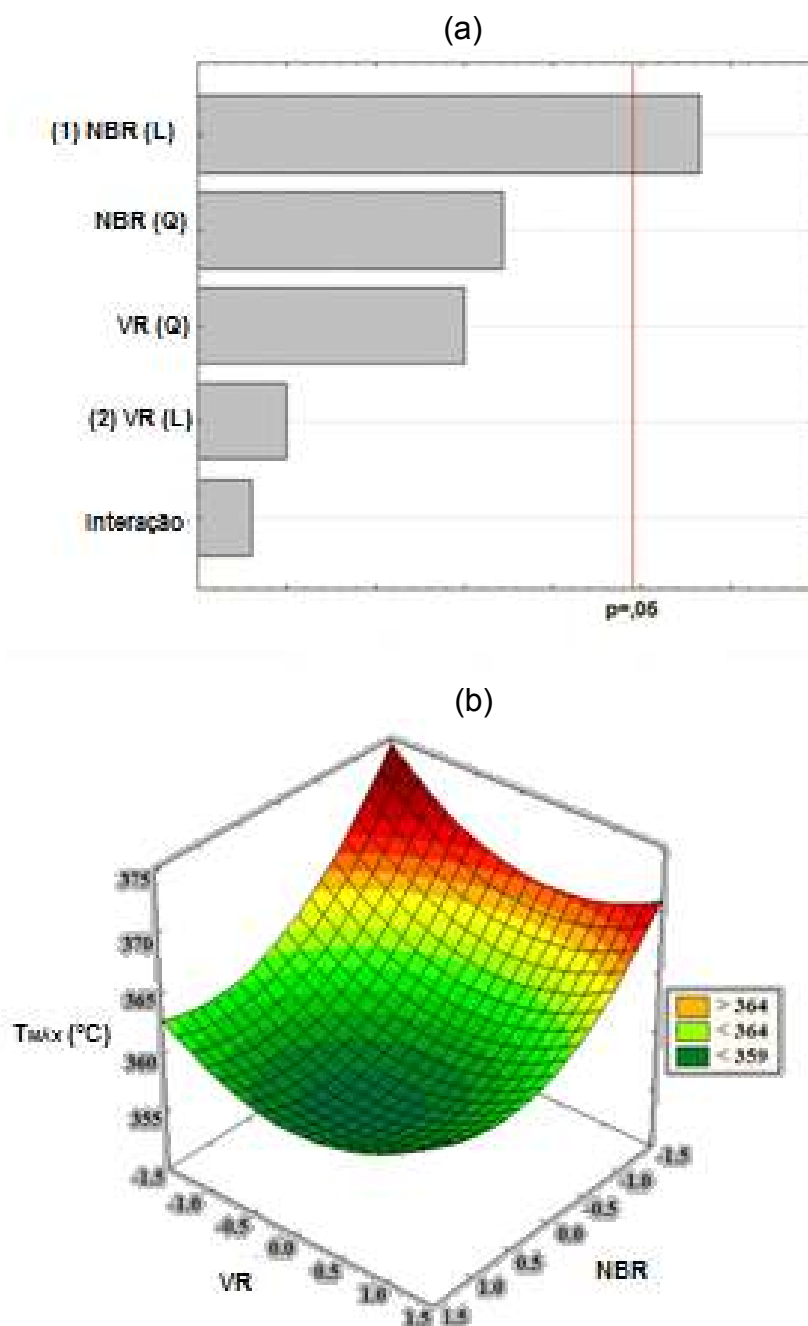


(b)



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 45-Resultados do planejamento experimental para a $T_{\text{máx}}$: (a) Gráfico de Pareto e (b) gráfico de superfície 3D.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 20 mostra a equação para o modelo ajustado e respectivo valor de R^2 para as variáveis de resposta T_{onset} e $T_{\text{MÁX}}$.

Tabela 20- Modelo ajustado das propriedades térmicas.

Modelo ajustado (Variáveis codificadas)	R ²
$T_{\text{onset}} (^{\circ}\text{C}) = 332 - 2,8*(\text{NBR}) + 4,0*(\text{NBR})^2 + 3,4*(\text{VR})^2$	0,82
$T_{\text{máx}} (^{\circ}\text{C}) = 359 - 3,2*(\text{NBR}) + 2,2*(\text{NBR})^2 - 0,6*(\text{VR}) + 1,9*(\text{VR})^2 + 0,5*(\text{NBR})$ (VR)	0,68

Fonte: Elaborada pela autora.

Com base nos dados do planejamento experimental (Figuras 44 e 45), o teor de NBR contribuiu para reduzir a T_{onset} ($p=0,01$) e $T_{\text{máx}}$ ($p=0,02$), embora a velocidade de rotação tenha afetado a T_{onset} ($p=0,01$). As figuras também mostraram uma diminuição na resistência térmica quando o teor de NBR aumentou e quando a velocidade de rotação diminuiu. No entanto, o decréscimo observado não foi tão pronunciado. Uma possível explicação para a ligeira redução na resistência térmica foi a presença de CaCO_3 na mistura. De acordo com a literatura (KIM *et al.*, 2008), o CaCO_3 catalisa a degradação do PLA. Além disso, VALAPA *et al.* (2016) relataram que amostras de PLA, previamente submetidas a um ambiente alcalino, exibiam taxas mais altas de degradação térmica do que amostras expostas a ambientes ácidos e neutros. Assim, parece que a NBR não contribuiu para diminuir a estabilidade térmica do PLA e sim a presença do CaCO_3 na formulação da NBR.

Em geral, os resultados do planejamento de experimentos mostraram que a variável teor de NBR apresentou mais influência nas propriedades estudadas, este resultado pode estar atribuído ao fato da borracha ser em forma de pó, se estivesse em forma de fardo, como são vendidas a maioria das borrachas comerciais, a variável velocidade de rotação poderia apresentar mais influência nas propriedades avaliadas.

▪ Determinação do potencial bioquímico de metano

Como o foco do presente estudo é em embalagens foi avaliada a possibilidade de descarte dos materiais serem biodegradados anaerobiamente juntamente com outros resíduos orgânicos. A partir da digestão anaeróbia da matéria orgânica presente nos materiais poliméricos, foi avaliada a produção do

gás metano (CH_4). É importante ressaltar que os dois principais gases constituintes do biogás são o CH_4 e o dióxido de carbono (CO_2). Estes gases também são considerados gases de efeito estufa que contribuem para o aquecimento global. Sendo assim, a digestão anaeróbia é interessante para o tratamento de resíduos no controle da poluição ambiental e o aproveitamento e valorização dos subprodutos gerados, como o metano como fonte de energia renovável (ALVES, 2008 ; HOBBS *et al.*, 2018).

O Potencial Bioquímico de Metano (PBM), também conhecido pela sigla em inglês BMP (*Biochemical Methane Potential*) é derivado da relação entre o volume máximo acumulado de gás com a quantidade de substrato adicionado ao reator (como $\text{DQO}_{\text{adicionada}}$ ou $\text{SV}_{\text{adicionado}}$). O PBM é muito importante para avaliar a capacidade de produção de metano de um substrato, através da digestão anaeróbia (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2010).

Outra informação importante a ser obtida na digestão anaeróbia é a atividade metanogênica específica (AME), também conhecida pela sigla em inglês SMA (*Specific Methanogenic Activity*), que é definida como a quantidade máxima de metano produzida por um consórcio de micro-organismos anaeróbios, em condições de laboratório controladas. A AME pode ser utilizada como um parâmetro de monitoramento da "eficiência" da população metanogênica presente em um reator biológico e, como tal, constitui-se ainda em uma importante ferramenta para o controle operacional de reatores anaeróbios (FORESTI *et al.*, 1999; AQUINO *et al.*, 2007).

O teste em batelada para avaliar a PBM das misturas poliméricas foi realizado utilizando um equipamento que faz medições *on-line* de baixo fluxo de metano com alta precisão denominado Teste Automático de Potencial de Metano II (em inglês, *Automatic Methane Potential Teste System II* - AMPTS II).

Os cálculos referentes aos sólidos voláteis foram realizados usando a Equação 12, segundo uma adaptação da norma NBR 10664, sendo encontrados os valores presentes na Tabela 21.

Tabela 21- Teores de Umidade, ST, SF e SV das amostras.

Amostra	Umidade (%)	ST (%)	SF (%)	SV (%)
PLA PURO	0,015	99,985	2,43	97,555
EXP 2 (5,300)	0,012	98,988	2,08	96,908
EXP 6 (17, 225)	0,011	99,989	2,19	97,799
NBR	0,011	99,989	1,99	97,999
BRANCO-LODO	92,768	7,232	7,19	0,042

Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: (X, Y): X = teor de NBR e Y = velocidade de rotação

Na Tabela 22 foram listadas as massas do inóculo (lodo) e dos substratos poliméricos utilizadas nos reatores e que foram calculadas segundo a Equação 13, para um total de 400 g, conforme especificações do equipamento.

Tabela 22- Massas das amostras introduzidas nos reatores

Reator	Massa polímeros (g)	Massa lodo (g)
PLA PURO	2,49	398,17
EXP 2 (5, 300)	2,67	398,32
EXP 6 (17, 225)	2,49	397,99
NBR	2,73	397,93
LODO	0	400,61

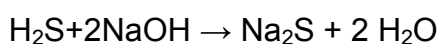
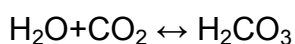
Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: (X, Y): X = teor de NBR e Y = velocidade de rotação

Analisando os valores contidos nas Tabelas 21 e 22 foi possível observar que a concentração de sólidos voláteis, tanto do inóculo quanto dos polímeros, em cada reator foi bastante baixa.

Há diferentes métodos para a medição de biogás produzido no teste de AME, os quais podem ser classificados em manométricos ou volumétricos. Os métodos manométricos se baseiam na medição da pressão exercida sobre um sensor (membrana transdutora de pressão) acoplado ao frasco de reação. Dependendo da configuração do sistema, a pressão medida pode ser devido à mistura de gases do biogás, que é constituída principalmente por metano e dióxido de carbono, ou devido somente ao metano. Os métodos volumétricos se baseiam na determinação do volume de biogás ou metano produzido em um frasco reacional que contém o lodo a ser testado. A literatura reporta três metodologias comumente utilizadas que empregam procedimentos volumétricos: i) medição do volume e composição do biogás, ii) medição apenas da composição do biogás, iii) medição direta do volume de metano. A única

diferença entre o "método de medição do volume e composição" descrito anteriormente e o "método da medição direta de metano" é que, para se medir o volume de apenas metano, deve-se lavar o biogás com uma solução de soda para que haja a absorção do CO₂ de acordo com as seguintes reações (AQUINO *et al.*, 2007; ALVES, 2008):



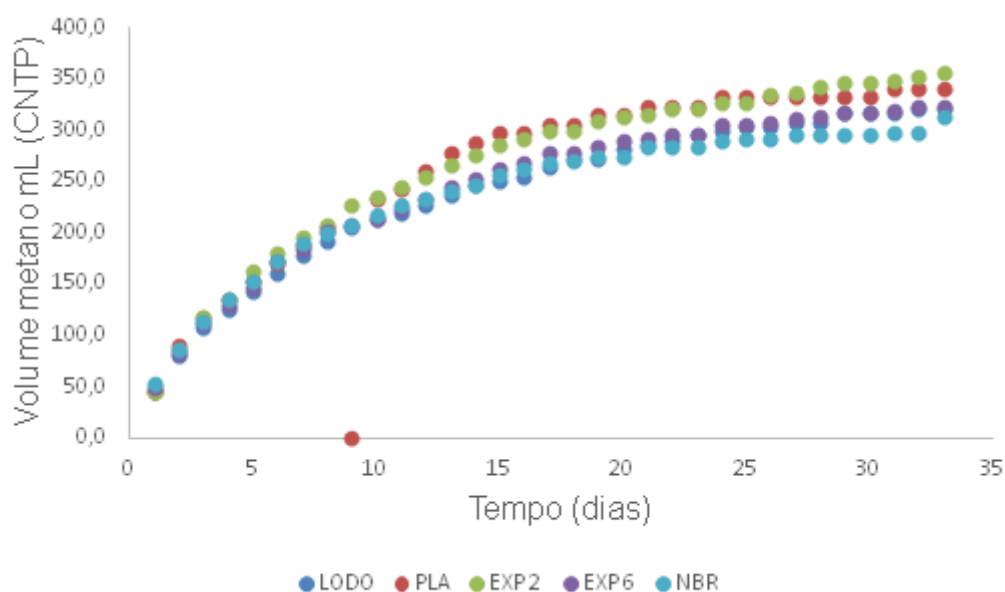
Nesta tese, foi utilizada uma solução de NaOH a 3,0 M com o objetivo de obter leitura direta na passagem do biogás produzido nos reatores. A leitura direta do volume de metano, retirando os gases ácidos, como o gás carbônico e também o sulfeto de hidrogênio (H₂S) foi baseada nas equações mostradas anteriormente (AQUINO *et al.*, 2007).

Esse procedimento assume que o CO₂ e o CH₄ são os principais constituintes do biogás formado durante o teste de AME. Tal consideração é válida uma vez que em pH neutro a maior parte da amônia (NH₃) e metade do sulfeto de hidrogênio (H₂S), se presentes, estarão ionizados e dissolvidos na fase líquida como NH₄⁺ e HS⁻ (AQUINO *et al.*, 2007).

O objetivo nesta parte da pesquisa foi verificar se tanto o PLA quanto as misturas, com baixo e alto teor de NBR, poderiam ser descartados, junto com outros resíduos orgânicos, como por exemplo, alimentos ou dejetos de animais, em um digestor anaeróbio, já que a premissa é que este compósito poderá ser aplicado na fabricação de embalagens. Esta avaliação foi feita analisando os gráficos de liberação de metano e pelo Potencial Bioquímico de Metano (PBM).

A Figura 46 mostra o gráfico da produção de metano nas amostras testadas. O volume está expresso em mL nas CNTP, ou seja, na temperatura de 273K e 1 atm de pressão.

Figura 46-Variação da produção de metano em função do tempo.



Fonte: Elaborada pela autora.

Foi possível observar que as duas misturas, o PLA puro e a NBR sofreram degradação anaerobia. O volume de metano produzido foi bastante similar em todos os reatores, entretanto, o reator que continha o PLA puro e o EXP 2 (5;300) apresentaram uma liberação de gás ligeiramente maior, ou seja, essas duas misturas foram mais suscetíveis ao ataque por parte dos micro-organismos, provavelmente por ter uma maior concentração de poliésteres alifáticos. O reator com NBR pura e o EXP 6 (17;225), a mistura que continha o maior teor de NBR, apresentou uma liberação um pouco mais lenta, com valores bem próximos. Comparando o EXP 2 e o EXP 6, os quais continham menor e maior teor de NBR, respectivamente, o comportamento observado na curva do EXP 6 pode levar à conclusão que provavelmente conforme foi aumentado o teor de borracha, a biodigestão anaeróbia foi prejudicada. A presença da NBR pode ter inibido ou dificultado o ataque de micro-organismos na degradação da matéria orgânica presente.

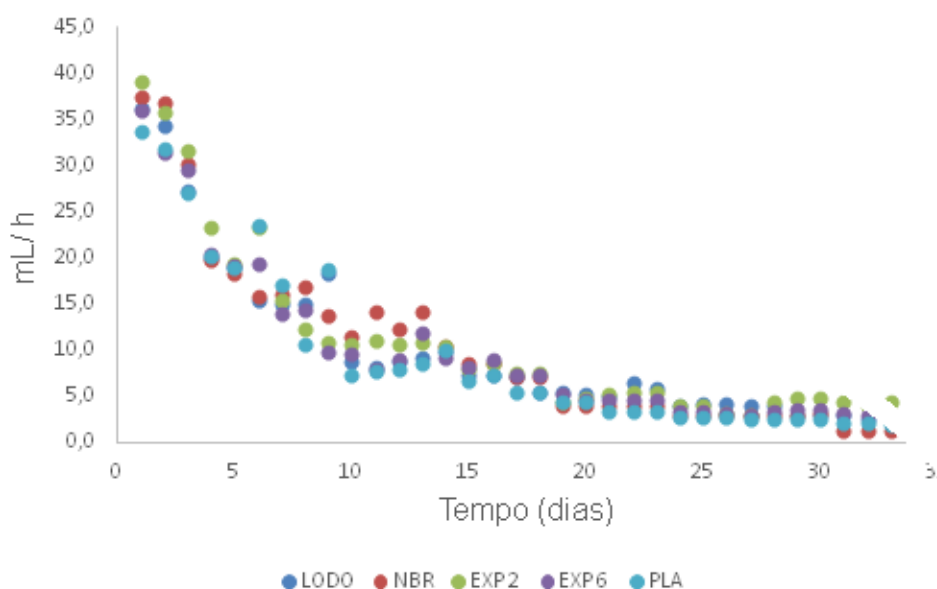
Todos os reatores, apresentaram liberação constante após 30 dias de ensaio, a análise foi finalizada após 35 dias corridos.

Segundo CHATERJEE, MAZUMDER (2016), quando a digestão anaeróbia ocorre com dois substratos, é necessário que haja um sinergismo positivo entre eles para impedir a inibição e melhorar a produção de metano.

Provavelmente, isso não ocorreu com a mistura com o maior teor de NBR, visto que a presença da borracha provocou uma leve inibição da produção de metano, no reator com o EXP 6, fazendo que evoluísse menos metano do que no reator com o EXP 2, o qual o teor contido de borracha nessa mistura parece não ter influenciado.

A Figura 47 mostra a velocidade de liberação de metano ao longo do ensaio. É possível observar que a velocidade reduz com o decorrer do ensaio, conforme a matéria orgânica vai sendo consumida pelas bactérias metanogênicas. Após 20 dias de ensaio, apesar de ainda ter liberação de gás, esta velocidade começou a apresentar comportamento mais constante.

Figura 47- Variação da velocidade de produção de metano em função do tempo.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados obtidos por ALVES (2008), a uma temperatura de 37 °C e utilizando um lodo de uma estação de tratamento de efluentes com resíduos orgânicos, mostraram que as maiores taxas de geração de biogás ocorreram durante os primeiros 5 dias e que o potencial de geração de CH₄ foi obtido em 60 dias de experimento.

HANSEN *et al.*, (2004) obtiveram um ótimo potencial de geração de CH₄ em 50 dias de experimentos; enquanto que para esse mesmo tipo de resíduo e fazendo uso dessa mesma temperatura, MORAIS (2006) precisou de 90 dias

para obtenção do potencial de geração de CH₄. Esses fatos indicam que além da temperatura, outras variáveis interferem na velocidade de geração de CH₄.

Considerando que no próprio lodo, como já dito, existe matéria orgânica e que quantidades diferentes de lodo foram usadas em cada reator, o potencial bioquímico de metano para os materiais poliméricos foi calculado segundo a Equação 15:

$$\text{PBM} = \frac{V_S - V_B \cdot \frac{m_{IA}}{m_{IB}}}{m_{SV}} \quad \text{Eq. 15}$$

Onde:

V_S = Volume de metano acumulado no reator

V_B = Volume de metano acumulado no reator em branco (só com lodo)

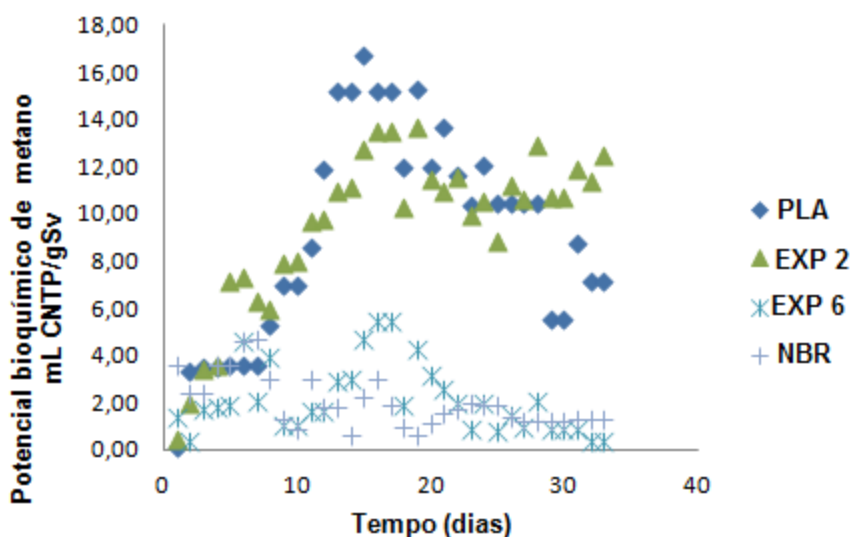
m_{IA} = Massa do inóculo na amostra

m_{IB} = Massa total no reator (inóculo + substrato)

m_{SV} = Massa de sólidos totais existente no substrato do reator

A Figura 48 apresenta o potencial bioquímico de metano *versus* o tempo, em dias, para os quatro substratos estudados.

Figura 48- Variação do potencial bioquímico de metano em função do tempo.



Fonte: Elaborada pela autora.

Através da Figura 48, foi possível verificar que os reatores que apresentaram maiores valores de potencial bioquímico de metano foram os

reatores que continham o PLA puro e o EXP 2 (5; 300), o que era esperado, pois foram os experimentos que liberaram maior quantidade de metano em todos os dias de ensaio (Figura 47).

O reator com a NBR pura e o EXP 6 (17;225), que continha o maior teor de NBR na sua composição, apresentaram menores potenciais e valores similares em alguns dias de ensaio, também corroborando os resultados mostrados na Figura 47. A liberação de gás no reator com a NBR foi observada até o 15º dia de experimento, após tornou-se constante, com valor de liberação muito baixo.

FERNANDES e colaboradores (2018) em seu estudo observaram uma interrupção nos reatores contendo NBR após 23 dias de ensaio. Os autores relacionaram este fato à produção de amônia a partir do nitrogênio presente na borracha. O excesso de amônia pode levar a uma inibição do sistema por ser tóxica aos micro-organismos metanogênicos (FANG *et al.*, 2015; FERNANDES, 2018).

Foi verificado o valor do pH em todos os reatores antes e após o ensaio. A Tabela 23 mostra os valores de pH obtidos.

Tabela 23- Valores de pH obtidos das amostras antes e após 35 dias de ensaio.

Amostras	pH antes	pH depois
PLA PURO	8,0	8,2
EXP 2	7,8	8,0
EXP 6	7,8	8,0
NBR	8,0	8,1
LODO	7,9	8,0

Fonte: Elaborada pela autora.

Foi possível observar que não houve praticamente variação do pH em nenhum reator após 35 dias de ensaio, mantendo-se alcalino. Portanto, provavelmente se ocorreu produção de amônia em algum reator foi bem baixa, de modo que não tornou o meio mais básico. A interrupção da liberação de metano na NBR, após 15 dias de ensaio e a menor liberação observada no experimento com o maior teor de NBR (EXP 6), pode estar relacionada à estrutura da borracha, que deve ter dificultado ou inibido o ataque dos micro-

organismos no processo de degradação, sendo possível apenas uma fração de NBR sofrer ataques das bactérias metanogênicas.

É importante ressaltar que, dependendo das suas condições de exposição, a completa biodegradação do PLA requer um tempo que pode ultrapassar mais de dois anos (WANG, YU, MA *et al.*, 2007). Por esse motivo esse polímero é considerado em alguns países da Europa e nos Estados Unidos como compostável e não biodegradável (TÄVAARA *et al.*, 2002; SONG *et al.*, 2009; SONG *et al.*, 2012).

FERREIRA (2012) em seu estudo revelou que o PLA sozinho não sofreu biodegradação no período de 120 dias exposto ao solo simulado, indicando que as condições e o tempo da análise não foram suficientes para a sua biodegradação.

7. CONCLUSÃO

- O presente estudo possibilitou a produção de um material à base de PLA e de um *grade* comercial de NBR de elevada tenacidade e com potencial de aplicação no setor de embalagens termoformadas;
- A melhor composição PDLA/PLLA para a obtenção de PLA(Sc) com maior resistência térmica foi a 50/50, % m/m;
- A partir das análises reológicas, térmicas e morfológicas, definiu-se que o *grade* de borracha mais adequado, para ser incorporado ao PLA(Sc) sintetizado, foi a NBR reticulada (NP 3083) (10 %, m/m), com menor tamanho de partícula. Este *grade* sinalizou a possibilidade de se obter embalagens termoformadas e resistentes a elevadas temperaturas. Entretanto, não se conseguiu produzir corpos de prova injetados desse material, o que impossibilitou a continuidade do estudo com o PLA(Sc);
- Baseado nos dados do planejamento CCRD verificou-se que as misturas com maior teor de borracha apresentaram maior comportamento de tenacidade, como esperado. Tal comportamento foi relacionado ao aumento da energia necessária para deformar o material e gerar fissuras, como mostrou a análise morfológica;
- Apesar do aumento da tenacidade, a análise termogravimétrica mostrou que o CaCO_3 , presente na formulação da NBR como agente de partição, causou uma leve redução da resistência térmica dos materiais. Tal comportamento foi relacionado ao fato do CaCO_3 apresentar características básicas que aumentam a taxa de degradação térmica do PLA;
- Os ensaios reológicos, tanto o elongacional como o oscilatório, apontaram que a melhor composição para aplicação na termoformagem foi a com maior teor de borracha;
- Com relação ao ensaio de biodegradação anaeróbia, todas as amostras foram degradadas em ambiente anaeróbio. Os resultados

mostraram que a presença da NBR provavelmente dificulta o ataque dos micro-organismos na matriz de PLA, visto que na composição com maior teor de NBR, a liberação de metano foi menor e mais lenta comparada com a mistura com menor teor de borracha. No entanto, o PLA puro, a NBR e todas as misturas sofreram degradação anaeróbia, indicando que podem ser descartadas juntamente com outros resíduos orgânicos, como por exemplo, alimentos ou dejetos de animais, em um digestor anaeróbio.

REFERÊNCIAS

ABDELWAHAB, M. A.; TAYLOR, S.; MISRA, M.; MOHANTY, AK. Thermo-mechanical characterization of bioblends from polylactide and poly(butylene adipate-co-terephthalate) and lignin. **Macromolecular Materials Engineering**. [S.l.], v. 300, p.299–311, 2015. DOI: 10.1002/mame.201400241. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/mame.201400241>>. Acesso em: 25 jul. 2016.

ABOU-ZEID, D. M.; MULLER, R. J.; DECKWER, W. D. Biodegradation of Aliphatic Homopolyesters and Aliphatic– Aromatic Copolyesters by Anaerobic Microorganisms. **Biomacromolecules**. [S.l.], v.5, p.1687-1697, 2004. DOI: 10.1021/bm0499334. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bm0499334>>. Acesso em: 14 nov. 2017.

AHMED, J. VARSHNEY, S.K.JANVIER, F. Rheological and thermal properties of stereocomplexed polylactide films. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. Canada, v.115, Issue 3, p. 2053–2061, 2014. DOI: 10.1007/s10973-013-3234-9. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs10973-013-3234-9.pdf>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

ALVES, G. S. A.; SAMPAIO, A; ZAVOLSKI, C.; BRITO, V.; CEREDA, M.; NEVES, E. Material a base de amido de mandioca para manufatura de embalagens de alimentos. **Citino**. [S.l.], v. 2, n. 1, p. 16-24, 2012. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/277710634>>. Acesso em : 14 nov. 2017.

ANDERSON K.S.; HILLMYER M.A. The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/polyethylene blends. **Polymer**. [S.l.], v.45, Issue 26 p.8809-8823, 2004. DOI:10.1016/j.polymer.2004.10.047. Disponível em: <<https://pdf.sciencedirectassets.com/271607/1-s2.0-S0032386100X06386>>. Acesso em: Jul.2018

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A.; FORESTI, E.; SANTOS, M. L. F.; MONTEGGIA, L. O. Metodologias para determinação de atividades metanogênicas específica (AME) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitária Ambiental**. [S.l.], v. 12, n. 2, p. 192-201, 2007. DOI: 10.1590/S1413-41522007000200010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v12n2/a10v12n2.pdf>> . Acesso em : ago.2018.

ARAÚJO, E. P.; ALVES, F. S.; FRANÇA, L. R. C.; COSTA, S. S. S.; PEREIRA, F. T. G.; MONTEIRO, V. E. D. Influência da temperatura no desenvolvimento de bactérias aeróbias em um biorreator de resíduos sólidos urbanos localizado na Universidade Federal de Campina Grande-PB. In: **SIMPOSIO IBERO AMERICANO EN INGENIERÍA DE RESIDUOS**, João Pessoa, 3, 2010.

ARENAZA, I. MARTINEZ; SARASUA, JOSE R.; AMESTOY, HEGOI; RODRIGUEZ, NEREA LOPEZ-; ZUZA, ESTER; MEAURIO, EMILIO; MEYER, FRANCK; SANTOS, JOSE I.; RAQUEZ, JEAN-MARIE; DUBOIS, PHILIPPE. Polylactide Stereocomplex Crystallization Prompted by Multiwall Carbon Nanotubes. **Journal Applied Polymer Science**. [S.l.], p.4327-4337, 2013. DOI: 10.1002/APP.39721. Disponvel em: <https://www.academia.edu/13538127/Polylactide_stereocomplex_crystallization_prompted_by_multiwall_carbon_nanotubes>. Acesso em set. 2018

ARMENTANO, I; FORTUNATI, E.; BURGOS, N.; DOMINICI, F.; LUZI F. FIORI, S.; JIMÉNEZ, A.; YOON, K.; AHN, J.; KANG, S.; KENNY, J. M. Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems. **eXPRESS Polymer Letters**. [S.l.], v.9, no.7, p. 583–596, 2015. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2015.55. Disponvel em : <https://www.google.com/search?q=10.3144%2Fexpresspolymlett.2015.55&rlz=1C1NHXL_ptBRBR756BR756&oq=10.3144%2Fexpresspolymlett.2015.55&aqs=chrome..69i57.573j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8>. Acesso em: jul.2018.

ARRIETA, M. P.; LÓPEZ, J.; FERRÁNDIZ, S.; PELTZER, M. A. Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications. **PolymerTesting**. [S.l.], v. 32, p. 760–768, 2013. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.03.016. Disponvel em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941813000561/pdf?md5=39b8f24537c56fb193ad497d63046e8c&pid=1-s2.0-S0142941813000561-main.pdf>>. Acesso em: ago.2018.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An Overview of Polylactides as Packaging **Materials**. **Macromolecular Bioscience**. [S.l.], v. 4, p. 835–864, 2004. DOI: 10.1002/mabi.200400043. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/mabi.200400043>>. Acesso em: jul.2018.

AVÉROUS, L. Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. In: Belgacem M. N.; Gandini A. Monomers, **Polymers and Composites from Renewable Resources**. [S.l.], p.433-450, 2008. DOI: 10.1016/B978-0-08-045316-3.00021-1. Disponvel em:< <https://pdf.sciencedirectassets.com/277293/3-s2.0-B9780080453163X00014/3-s2.0-B9780080453163000211/main.pdf>>. Acesso em: jul 2018

BERNAAT, A. **Polymer melt rheology and the rheotens test**. Institut für Kunststofftechnologie. Universität Stuttgart, 2001.

BOUAPAO, L.; TSUJI, H.; TASHIRO, K.; ZHANG, J.; HANESAKA, M. Crystallization, spherulite growth, and structure of blends of crystalline and amorphous poly(lactide)s. **Polymer**. [S.l.], v.50, p. 4007-4017, 2009. DOI: 10.1016/j.polymer.2009.06.040. Disponível em: <<https://pdf.sciencedirectassets.com/271607/1-s2.0-S0032386109X00157/1-s2.0-S0032386109005412/main.pdf>>. Acesso em: set.2018.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. [S.l.], v. 2, p. 127-139, 2011. Disponível em: <<http://cct.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewFile/222/204>>. Acesso em: Out. 2018.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Tenacificação do Poli (Ácido Láctico) pela Adição do Terpolímero (Etileno/Acrilato de Metila/Metacrilato de Glicidila). **Polímeros**. [S.l.], v. 22, n. 2, p. 164-169, 2012. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/po/2012nahead/aop_0938.pdf. Acesso em: nov.2017

CANEVAROLO, S. V. Jr (Coord.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CAO, Z.; ZEDONG, L.; XI, W.; SHENGPEI, S.; JIANXIANG, F.; JIN, ZU. Preparation and properties of NBR composites filled with a novel ratio liquor-montmorillonite complex. **Journal Applied Polymer Science**. [S.l.], v. 127, n.5, 2013. DOI: 10.1002/app.37984. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/app.37984>>. Acesso em: Jul. 2018.

CHATTERJEE, B.; MAZUMDER, D. Anaerobic digestion for the stabilization of the organic fraction of municipal solid waste: **A review. Environmental Reviews**. Canadá, v. 16, p. 426-459, 2016. DOI: 10.1139/er-2015-0077. Disponível em: <<https://www.nrcresearchpress.com/doi/pdf/10.1139/er-2015-0077>>. Acesso em: ago.2018.

CHEN , J.; CHU , B.; HSIAO, B.S. Mineralization of hydroxyapatite in electrospun nanofibrous poly(L-lactic acid) scaffolds. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**. [S.l.] v.79, p. 307-317, 2006. DOI: : 10.1002/jbm.a.30799. Disponível em : <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/jbm.a.30799>>. Acesso em : Jun.2018.

CHO, H.S., MOON, H.S., KIM, M., NAM, K. and KIM, J.Y. Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly(butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment. **Waste Management**. [S.l.], v.31, p. 475–480, 2011. DOI: :10.1016/j.wasman.2010.10.029. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X10005830/pdfft?md5=ecf4e473619dba40845d7d724adef229&pid=1-s2.0-S0956053X10005830-main.pdf>> . Acesso em: mai.2018.

CIPRIANO, T. F.; SILVA, A. L. N.; SILVA, A. H. M. F. T.; FURTADO, A. M.; SILVA, G. M.; NASCIMENTO, C. R. Rheological and morphological properties of composites based on polylactide and talc. **Journal of Material Science and Engineering (A&B)**, [S.l.], v. 11, p. 695-699, 2013. DOI: 10.17265/2161-6221/2013.11.002. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/291771683_Rheological_and_Morphological_Properties_of_Composites_Based_on_Polylactide_and_Talc/download>. Acesso em: mai 2018.

CIPRIANO, T.F. **Avaliação do efeito da incorporação de agente nucleante nas propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e morfológicas de PLA comercial** . 2013. 123 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

CORREA, C. A.; YAMAKAWA, R. S.; HAGE Jr, E. Determinação de Temperatura de Transição Dúctil-frágil de Plásticos Através de Testes de Impacto Instrumentado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* . v.. 9, nº1, p. 76-84, 1999. DOI: 10.1590/S0104-14281999000100010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v9n1/7950>>. Acesso em: 10 jun. 2017.

COSTA, S.R.A.; LACAVA, P. M. Observações preliminares da digestão anaeróbica do soro de queijo. In: SEMINÁRIO REGIONAL DE ECOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 1986, São Carlos, São Paulo, SP. **Anais.São Carlos: UFScar**, 1986. 185 p., 85-90.

COSTA, C. Z.; ALBUQUERQUE, M. C. C.; BRUM, M.C.; CASTROB, A. M. Degradação microbiológica e enzimática de polímeros: Uma revisão. **Química Nova**. [S.l], v. 38, n. 2, p. 259-267, 2015. DOI: 10.5935/0100-4042.20140293. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v38n2/0100-4042-qn-38-02-0259.pdf>>. Acesso em: jun.2018.

COURGNEAU, C.; DOMENEK, S.; LEBOSSÉ, R. GUINAULT, A.; AVÉROUS, L.; DUCRUET, V. Effect of crystallization on barrier properties of formulated polylactide. **Polymer International**. [S.l], v. 61, p. 180–189, 2012. DOI: 10.1002/pi.3167. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pi.3167>>. Acesso em: out. 2017.

CRAVEIRO, A.M. Considerações sobre projetos de plantas de biodigestão. São Paulo: **Instituto de Pesquisas Tecnológicas**, 1982. 39 p.

DA SILVEIRA, ÉDER BARONI. **Estudo da tenacificação do PLA pela adição de elastômero termoplástico EMA-GMA**. 97 f. Dissertação (Mestre em Ciências)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2015.

DORGAN, J. R., LEHERMEIER, H., MANG, M. Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s. **Journal of Polymers and the Environment**. [S.l], v. 8, nº 1, 2000. DOI: 10.1023/A:1010185910301. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1023%2FA%3A1010185910301.pdf>>. Acesso em: set.2018.

DORGAN, J.R.; LEHERMEIER, H.L. ; PALADE, L.L.; CICERO, J. Polylactides: properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources. **Macromolecular Symposia**. [S.l], v. 175, p. 55-66, 2001. DOI: 10.1002/1521-3900(200110)175:1<55::AID-MASY55>3.0.CO;2-K. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/230383247_Polylactides_Properties_and_prospects_of_an_environmentally_benign_plastic_from_renewable_resources/download>. Acesso em: mai.2018.

DRUMRIGHT, R. E.; GRUBER, P. R.; HENTON, D. E. Polylactic Acid Technology. **Advanced Materials**. [S.l], v.12, n. 23, p. 1841-1845, 2000. DOI: 10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/1521-4095%28200012%2912%3A23%3C1841%3A%3AAID-ADMA1841%3E3.0.CO%3B2-E>>. Acesso em: set. 2018.

FAN, Y.; NISHIDA, H.; SHIRAI, Y.; TOKIWA, Y.; ENDO, T. Thermal degradation behaviour of poly(lactic acid) stereocomplex. **Polymer Degradation and Stability**. [S.l.], v. 86, p. 197 e 208, 2004.

DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2004.03.001. Disponível em:

<<https://core.ac.uk/download/pdf/159490017.pdf>>. Acesso em: mai. 2018.

FARA, S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. **Advanced Drug Delivery Reviews**. [S.l.], v.107, p.367-92, 2016. DOI: 10.1016/j.addr.2016.06.012. Disponível em :

<<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0169409X16302058?token=137669D71DC05A3E7F763E1C6E25EAD430B26B8CE75954CB3D134935BE4AAB352EA625A2FE7FB80F4A2FAED25A1EC3EB>>. Acesso em: Jun. 2018.

FERNANDES, TERESA MARIA DIAS. **Preparo e caracterização das propriedades de misturas ternárias de PLA/PBAT/NBR**. 2018, 128f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018

FERREIRA, WILLIAN HERMOGENES. **Materiais Híbridos Nanoestruturados de amido termoplástico / Poli (Ácido Láctico) / Argila Organofílica**. 149 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

FOND, C; LOBBRECHT, A ; SCHIRRE, R. Polymers toughened with rubber microspheres: an analytical solution for stresses and strains in the rubber particles at equilibrium and rupture. **International Journal of Fracture**. [S.l.], v. 77, p.141-159, 1996. Disponível em:<
<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2FBF00037234.pdf>>. Acesso em: nov.2017.

FLEXMAN, J. Toughened Poly(lactic acid) Compositions. **Patente N° US 2006/0173133 A1**, April, 2008.

FRONE, A. N; BERLIOZ, S.; CHAILAN, J.F.; PANAITESCU, D. M. Morphology and thermal properties of PLA–cellulose nanofibers composites. **Carbohydrate Polymers**. [S.l.], v. 91, Issue 1, p.377-384, 2013. DOI:

10.1016/j.carbpol.2012.08.054. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712008284/pdf?md5=1f509484227efd5355d9c94428189a20&pid=1-s2.0-S0144861712008284-main.pdf>>. Acesso em: jun. 2018.

FU, Q.; WANG, G.; LIU, C. "Polyethylene toughened by CaCO₃ particles: The interface behavior and fracture mechanism in high density polyethylene/CaCO₃ blends," **Polymer**. [S.l], v. 86, no. 12, pp. 2397- 2401, 1995. **DOI:** 0.1016/0032-3861(95)97339-H. Disponível em: <<https://pdf.sciencedirectassets.com/271607/1-s2.0-S0032386100X06519/1-s2.0-003238619597339H/main.pdf>> . Acesso em: jul.2018.

GARLOTTA, D . A Literature Review of Poly(Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**. [S.l], v. 9, Issue 2, pp 63–84, 2001. **DOI:** 10.1023/A:102020082. Disponível em:< <https://link.springer.com/content/pdf/10.1023%2FA%3A1020200822435.pdf>>. Acesso em: Mai. 2018.

GUPTAA , B. ; REVAGADEA , N. ; HILBORN , J. Poly(lactic acid) fiber: An overview. **Progress in Polymer Science**. [S.l], v. 32, p.455–482, 2007. **DOI:**10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005. Disponível em: < <https://pdf.sciencedirectassets.com/271613/1-s2.0-S0079670007X01849/1-s2.0-S007967000700007X/main.pdf>>. Acesso em: jan.2017.

HE, Y.; XU, Y.; WEI, J., FAN, Z. Y.; LI, S. M. Unique crystallization behavior of poly(l-lactide)/poly(d-lactide) stereocomplex depending on initial melt states. **Polymer**. [S.l], v. 49, p. 5670–5675, 2008. **DOI:** 10.1016/j.polymer.2008.10.028. Disponível em:< <https://pdf.sciencedirectassets.com/271607/1-s2.0-S0032386108X00254/1-s2.0-S003238610800921X/main.pdf>>. Acesso em: Jul. 2018.

HENTON, D.; GRUBER, P.; LUNT, J. RANDALL, J. . Polylactic acid technology. **Journal Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. [S.l], cap.16. p. 527-577, 2005. **DOI:** 10.1201/9780203508206.ch16. Disponível em: < https://www.researchgate.net/publication/289599648_Polylactic_Acid_Technology>. Acesso em: Nov. 2018

IKADA ,Y.; JAMSHIDI,K.; TSUJI,H.; HYON, SH. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides). **Macromolecules**. [S.l], v. 20(4):904 – 906, 1987. **DOI:** 10.1021/ma00170a034. Disponível em:< <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00170a034>>. Acesso em: ago. 2017.

ISHIDA, S. ; NAGASAKI, R.; CHINO, K.; DONG,T. ; INOUE,Y. Toughening of Poly(L -lactide) by Melt Blending with Rubbers. **Journal of Applied Polymer Science**. [S.l], v. 113, p. 558–566, 2009. **DOI:** 10.1002/app.30134. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/app.30134>>. Acesso em: Jul. 2018.

JAHROMI, A. E.; JAHROMI, H. R. E.; HEMMATI, F.; SAEB, M. R.; GOODARZI, V.; FORMELA, K. Morphology and mechanical properties of polyamide/clay nanocomposites toughened with NBR/NBR-g-GMA: A comparative study.

Compos. Part B- Eng. [S.l], v. 90, p. 478-484, 2016. Disponível em: <<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1359836816000512?token=54BEEE5482C8F21A5DB03F4DDEE3CAE6B48F73DA3117EEF3C7AC2D5264AB5777D268464329C61FDDBF38C2E498188D43>>. Acesso em: Nov. 2017.

JAMSHIDIAN, M.; TEHRANY, E. A.; IMRAN, M.; JACQUOT, M.; DESOBRY, S. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**. [S.l], v.9, p. 552-571, 2010. DOI: 10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x. Disponível: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>>. Acesso em: Nov. 2017.

JANORKAR, A. V. ; METTERS, A. T. ; HIRT, D. E. Modification of Poly(lactic acid) Films: Enhanced Wettability from Surface-Confined Photografting and Increased Degradation Rate Due to an Artifact of the Photografting Process.

Macromolecules. [S.l], v. 37 (24), p.9151–9159, 2004.

DOI: 10.1021/ma049056u. Disponível em: <

<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma049056u>. Acesso em: Jul. 2018

KIM, H.S.;PARK,B.H.; CHOI,J.H.; YOON, J.S. Mechanical Properties and Thermal Stability of Poly(L-lactide)/Calcium Carbonate Composites. **Journal Applied Polymer Science**. [S.l], v.109, p. 3087–3092, 2008. DOI:

10.1002/app.28229. Disponível em:

<<https://www.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/app.28229>>. Acesso em: Jul. 2018.

KULINSKI, Z; PIORKOWSKA, E. Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-lactide). **Polymer**. [S.l], v. 46(23), p. 10290 – 10300, 2005.

DOI: 10.1016/j.polymer.2005.07.101. Disponível em:

<https://pdf.sciencedirectassets.com/271607/1-s2.0-S0032386105X06632/1-s2.0-S0032386105011456/main.pdf>>. Acesso em: Ago. 2018.

LANGER, R.; BASU, A.; DOMB, A. J. Special issue: Polylactide (PLA) Based Biopolymers. **Advanced Drug Delivery Reviews**. [S.l.], v.107, p. 1-2, 2016. DOI: 10.1016/j.addr.2016.11.002. Disponível em: <<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0169409X16303003?token=D58FE9B863BED124CD9EA7E304775992F728166C63EF4E9E7DF1EB364AA94EC3E5DEF3EE98C0C6C5041F6CBCA8E0B348>>. Acesso em: Nov. 2017.

LASPRILLA, A. J.R.; MARTINEZ, G. A.R.; LUNELLI, B.H.; JARDINI, A. L.; FILHO, R. M. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — **A review. Biotechnology Advances**. [S.l.], v.30, Issue 1, p.321-328, 2012. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2011.06.019. Disponível em: <<https://pdf.sciencedirectassets.com/271336/1-s2.0-S0734975011X00071/1-s2.0-S0734975011000954/main.pdf>>. Acesso em: Jul. 2018.

LAU, H. C.; BHATTACHARYA, S. N.; FIELD, G. J. Influence of rheological properties on the sagging of polypropylene and ABS sheet for thermoforming applications. **Polymer Engineering & Science**. [S.l.], n. 7, p. 1564-1570, 2000. DOI: 10.1002/pen.11286. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pen.11286>>. Acesso em: Set. 2018.

LEÃO, A.R. **A Termoformagem: estudo de conformação de chapas termoplásticas por vácuo com auxílio de contramolde**. Trabalho de Conclusão de Curso – FATEC Zona Leste, 2009, São Paulo.

LEE, S. H.; ZHANG, Y.; KONTOPOULOU, M.; PARK, C. B. Optimization of dispersion of nanosilica particles in a PP matrix and their effect foaming. International Polymer Processing **Journal Processing of the Polymer Processing Society**. [S.l.], v. 26(4), p. 388-398, 2011. DOI:10.3139/217.2403. Disponível em: <<https://www.hanser-elibrary.com/doi/pdf/10.3139/217.2403>>. Acesso em: Jun. 2018.

LEIPER, H.A.; MCNEILL, I.C. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates d 2. Polylactide: degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. **Polymer Degradation and Stability**. [S.l.], v. 11, Issue 4, p. 309-326, 1985. DOI: 10.1016/0141-3910(85)90035-7. Disponível em: <<https://pdf.sciencedirectassets.com/271544/1-s2.0-S0141391000X01735/1-s2.0-0141391085900357/main.pdf>>. Acesso em: Set. 2018.

LI, H. B; HUNEAULT, M. A. Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). **Polymer**. [S.l], v. 48, Issue 23, p.6855 – 6866, 2007. **DOI:** 10.1016/j.polymer.2007.09.020. Disponível em: <
<https://pdf.sciencedirectassets.com/271607/1-s2.0-S0032386107X07195/1-s2.0-S0032386107009329/main.pdf>>. Acesso em: Jun. 2017.

LIANG, J.Z.; TAN, L.C.; WANG, K.J.; LI, F.J.; ZHANG, S. D. Melt elongation flow behavior of LDPE/LLDPE blends. **Polymer Testing**. [S.l], v. 41, p.133-139, 2015 **DOI:** 10.1016/j.polymertesting.2014.11.002. Disponível em: <
<https://www.sciencedirect.com/sdfe/reader/pii/S0142941814002517/pdf>>. Acesso em: Ago. 2018.

LIM, L.T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science**. [S.l], v. 33, issue 8, p. 820-852, 2008. **DOI:** 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004. Disponível em: <
<https://pdf.sciencedirectassets.com/271613/1-s2.0-S0079670008X00085/1-s2.0-S0079670008000373/main.pdf>>. Acesso em: Mai. 2018.

LIMA, A. B. T. **Aplicações de cargas minerais em polímeros**. 2007. 87p. Dissertação (Mestrado em Engenharia): Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, São Paulo, 2007.

LIU, Z.H.; ZHANG, X.D.; ZHU, X.G. LI, R.K.Y.; QI, Z.N.; F.S.WANG, F.S.; CH, C.L. Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 2. Analysis on poly(vinyl chloride)/nitrile rubber blends. **Polymer**. [S.l], v. 39, Issue 21, p. 5019-5025, 1998. **DOI:** 10.1016/S0032-3861(98)00090-1. Disponível em: <
<https://pdf.sciencedirectassets.com/271607/1-s2.0-S0032386100X00936/1-s2.0-S0032386198000901/main.pdf>>. Acesso em: Jun. 2018.

LIU, Z.H.; WU, L.X.; KWOK, K.W.; ZHU, X.G.; QI, Z.N.; CHOY, C.L.; WANG, F.S. Effects of interfacial adhesion on the rubber toughening of poly (vinyl chloride) Part 2. Low speed tensile tests. **Polymer**. v.42, Issue 4, p. 1719-1724, 2001. **DOI:** 10.1016/S0032-3861(00)00542-5. Disponível em :
<https://pdf.sciencedirectassets.com/271607/1-s2.0-S0032386100X01516/1-s2.0-S0032386100005425/main.pdf>. Acesso em: Ago. 2018.

LOPES, M. S.; JARDINIR, A.L.; FILHO, R. M. Poly(Lactic Acid) Production for Tissue Engineering Applications. **Procedia Engineering**. [S.l], v. 42, p. 1402-1413, 2012. **DOI:** 10.1016/j.proeng.2012.07.534. Disponível em:
<https://pdf.sciencedirectassets.com/278653/1-s2.0-S1877705812X00225/1-s2.0-S1877705812029414/main.pdf>>. Acesso em: Jun. 2018.

LUCKACHAN, G.E.; PILLAI, C.K.S. Biodegradable polymers – A review on recent trends and emerging perspectives. **Journal Polymers and the Environment**. [S.l], v. 19, p. 637-676, 2011. **DOI**: 10.1007/s10924-011-0317-1. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs10924-011-0317-1.pdf>>. Acesso em: Mai. 2018.

LUNT, JAMES. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. **Polymer Degradation and Stability**. Ireland, v. 59, p.145-152, 1998. **DOI**: 10.1016/S0141-3910(97)00148-1. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271544/1-s2.0-S0141391000X00341/1-s2.0-S0141391097001481/main.pdf>. Acesso em: Jan.2018.

MAROUFKHANI, M.; KATBA, A.; LIU, W.; ZHANG, J. Polylactide (PLA) and acrylonitrile butadiene rubber (NBR) blends: The effect of ACN content on morphology, compatibility and mechanical properties. **Polymer**. [S.l], v.115 , p.37-44., 2017. **DOI**: 10.1016/j.polymer.2017.03.025. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/sdfe/reader/pii/S0032386117302720/pdf>>. Acesso em: Mai. 2017.

MAROUFKHANI, M.; KATBAB, A.; ZHANG, J. Manipulation of the properties of PLA nanocomposites by controlling the distribution of nanoclay via varying the acrylonitrile content in NBR rubber. **Polymer Test**. [S.l], v. 65, p. 313–321, 2018. **DOI**: 10.1016/j.polymertesting.2017.12.008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/sdfe/reader/pii/S0142941817312977/pdf>>. Acesso em: Jan. 2018.

MEYER, A. L.; SOUZA, G. P.; OLIVEIRA, S. M.; TOMCZAK, F.; WASILKOSKI, C.; PINTO, C. E. S. Avaliação das Propriedades Termo-Mecânicas de Borracha Nitrílica após Ensaio de Compatibilidade de acordo com ASTM D 3455. **Polímeros**. [S.l], v. 16, n. 3, p. 230-234, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/%0D/po/v16n3/09.pdf>. Acesso em: nov.2017.

MICHLER, G. H; SCHMELING, H. H. K. B. V. The physics and micro-mechanics of nano-voids and nano-particles in polymer combinations. **Polymer**. v 54, p. 3131-3144, 2013. **DOI**: 10.1016/j.polymer.2013.03.035. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386113002541/pdf?md5=f2a05d4f0573bc09dc0341a80ec070f9&pid=1-s2.0-S0032386113002541-main.pdf>>. Acesso em: Ago.2018.

MIGLIARESI , C.; DE LOLLIS , A.; FAMBRI, L.; COHN , D.: The effect of thermal history on the crystallinity of different molecular weight PLLA biodegradable polymers. **Clinical Materials**. [S.l.], v.8, issue 1-2, p. 111-118, 1991. **DOI:** 10.1016/0267-6605(91)90018-B. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/273111/1-s2.0-S0267660500X00133/1-s2.0-026766059190018B/main.pdf>. Acesso em: Jul. 2018.

MOHAMMADIAN, S.; GHASEMI, I.; KARRABI, M.; AZIZI, H. Investigation on the thermoformability of polyolefin blends by hot tensile and rheological tests. **Polymer Testing**, [S.l.]. n.25, p. 504-511, 2006. **DOI:** 10.1016/j.polymertesting.2006.02.002. Disponível em :< <https://pdf.sciencedirectassets.com/271545/1-s2.0-S0142941806X01472/1-s2.0-S0142941806000456/main.pdf>>. Acesso em Jun.2018.

MURARIU, M. ; DUBOIS, P. PLA composites: From production to properties. **Advanced Drug Delivery Reviews**. [S.l.], v. 107, p.17-46, 2016. **DOI:** 10.1016/j.addr.2016.04.003. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/sdfe/reader/pii/S0169409X16301028/pdf>>. Acesso em: Jan. 2017.

MURDOCK, JR; LOOMIS, GL. US Patent 4 719 246, 1988; US Patent 4 766 182, 1988; US Patent 4 800 219, 1989.

NA, B.; ZOU, S.; LV, R.; LUO, M.; PAN, H; YIN, Q. Unusual cold crystallization behavior in physically aged poly(L-lactide). **Journal Physical Chemistry B**. [S.l.], v.115 (37), p. 10844–10848, 2011. **DOI:** 10.1021/jp2060816. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/jp2060816>>. Acesso em: Abr. 2018.

NAIR , N. R. ; NAMPOOTHIRI , K. M. ; PANDEY, A . Preparation of poly(L-lactide) blends and biodegradation by *Lentzea waywayandensis*. **Biotechnology Letters**. Índia, v. 34, p.:2031–2035, 2012. **DOI** 10.1007/s10529-012-1005-5. Disponível em :< <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs10529-012-1005-5.pdf>>. Acesso em: Set. 2018.

NOGUEIRA, L. A. H. Biodigestão: A alternativa energética. São Paulo: Nobel, 1992. 93 p.

NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; LOPEZ-HERNANDEZ, J. E. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy/resource recovery. **Reviews Environmental Science and Bio-technology**. v. 5, n.1, p. 93–114, 2006. DOI: 10.1007/s11157-005-2754-6. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/225150927_Treatment_of_Biogas_Produced_in_Anaerobic_Reactors_for_Domestic_Wastewater_Odor_Control_and_EnergyResource_Recovery/download> . Acesso em: Jun. 2018.

OKADA, O.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Fracture toughness of nylon 6 blends with maleated ethylene/propylene rubbers. **Polymer**. [S.l], v.41, Issue 22, p. 8061-8074 , 2000. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00163-4. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386100001634/pdf?md5=9fcbd4bcf13ff072a55ff71dcd63caa3&pid=1-s2.0-S0032386100001634-main.pdf>> . Acesso em: Set. 2018.

OLIVEIRA, P. A. V. Tecnologias para o Manejo de Resíduos na Produção de Suínos - **Manual de Boas Práticas**. 1. ed. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2004. 109 p.

OSHINSKI, A.J.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. “Rubber toughening of polyamides with functionalized blocks copolymers: 1. Nylon-6,” **Polymer**. [S.l], vol. 33, no. 2, pp. 268-283, 1992. DOI: 10.1016/0032-3861(92)90984-5. Disponível em: <<https://pdf.sciencedirectassets.com/271607/1-s2.0-S0032386100X05320/1-s2.0-0032386192909845/main.pdf>> . Acesso em: Ago. 2017.

OTHMAN, N.; RAMÍREZ, A.A.; Mehrkhodavandi,P.; Dorgan,J.R.; Hatzikiriakos, S.G. Solution and melt viscoelastic properties of controlled microstructure poly(lactide). **Journal of Rheology**. [S.l], v. 55, p.987-1005, 2011. DOI: 10.1122/1.3609853. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/253051218_Solution_and_melt_viscoelastic_properties_of_controlled_microstructure_polylactide/download> . Acesso em: Mai. 2018.

OYAMA, H.T. Super- tough poly (lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer. **Polymer**. [S.l], v.50,n.3, p. 747-751, 2009.DOI: 10.1016/j.polymer.2008.12.025. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386108010926/pdf?md5=c2d1cbf377e21937e3f21d2a60737c4d&pid=1-s2.0-S0032386108010926-main.pdf>> . Acesso em: Jun. 2018.

PARITOSH, K; KUSHWAHA, S.K.; YADAV, M.; PAREEK, N.; CHAWADE, A.; VIVEKANAND, V. Food waste to energy: an overview of sustainable approaches for food waste management and nutrient recycling. **BioMed. Research International**. [S.l], v.1, p. 1-19, 2017. **DOI**:10.1155/2017/2370927. Disponível em :< <https://www.hindawi.com/journals/bmri/2017/2370927/>>. Acesso em: Jul. 2018.

PASSADOR, F.R.; PESSAN, L.A.; JR.A. R. Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** [S.l.],v. 16, n° 3, p. 174-181, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/v16n3/01.pdf>. Acesso em: Jun. 2018.

PATEY, W. Thermoforming PLA: how to do it right. *Plastics Technology*. March, 2010. Disponível em:< <http://www.ptonline.com/articles/thermoforming-pla-how-to-do-it-right>>. Acesso em: Mai.2018.

PEREIRA, J.G.; OKUMURA, F.; RAMOS, L.A. ; Cavaleiro, E.T.G. Termogravimetria: um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos. **Química Nova**. [S.l], v. 32, n. 6, p. 1661-1666, 2009. **DOI**: 10.1590/S0100-40422009000600052. Disponível em: < http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=655&nomeArquivo=Vol32No6_1661_51-ED08145.pdf>. Acesso em: Ago. 2018

PICKLER, G. DE PIERI. **Análise de eficiência energética de uma termo-formadora de copos poliméricos descartáveis**. Dissertação. 160f. (Mestre em Engenharia Mecânica) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2016.

POH , PATRINA S.P.; CHHAYA , MOHIT P.; WUNNER, FELIX M.; PARDO , ELENA M. DE-JUAN; SCHILLING, ARNDT F. SCHANTZ, JAN-THORSTEN; GRIENSVEN, MARTIJN VAN HUTMACHER , DIETMAR W. Polylactides in additive biomanufacturing. **Advanced Drug Delivery Reviews**. [S.l], v.107, p. 228–246, 2016. **DOI**:10.1016/j.addr.2016.07.006. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/sdfe/reader/pii/S0169409X16302265/pdf>>. Acesso em: Set. 2018.

PONGTANAYUT, K.; THONGPIN, C.; SANTAWITEE, O. The Effect of Rubber on Morphology, Thermal Properties and Mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blends. **Energy Procedia**. [S.l], v. 34 , p. 888 – 897, 2013. **DOI**: 10.1016/j.egypro.2013.06.826. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610213010692/pdf?md5=88dd89462f7474c7b9bad67b3c4473d3&pid=1-s2.0-S1876610213010692-main.pdf>>. Acesso em: Mai. 2018.

RADANO, C.P.; BAKER, G. L.; SMITH, M. R. Stereoselective polymerisation of a racemic monomer with a racemic catalyst: direct preparation of the polylactic acid stereocomplex from racemic lactide. **Journal American Chemical Society**. [S.l], v. 122, p.1552-1553, 2000. DOI: 10.1021/ja9930519. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja9930519>>. Acesso em: Jun. 2018

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly (lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science**. [S.l], v. 35, p. 338–356, 2010. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003. Disponível em: < <https://pdf.sciencedirectassets.com/271613/1-s2.0-S0079670010X00028/1-s2.0-S0079670009001154/main.pdf>>. Acesso em: Jan. 2018.

RHIM, J.W. Effect of PLA lamination on performance characteristics of agar/k-carrageenan/clay bio-nanocomposite film. **Food Research International**. [S.l], v.51, p. 714–722, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.01.050>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096399691300077X/pdf?md5=dac4d0dbea69d71c2850803bba3d2ba9&pid=1-s2.0-S096399691300077X-main.pdf>>. Acesso em: Fev. 2018.

ROCETTO, L.B. ; ZENI, M.; BRANDALISE, R.N. Utilização de Elastômeros como Modificadores de Impacto em Poliamidas. **Scientia cum industria (SCI. CUM IND.)**. [S.l], v.4, n. 3, p.135 -147, 2016. DOI: 10.18226/23185279.v4iss3p135. Disponível em: < <http://www.ucs.br/etc/revistas/index.php/scientiacumindustria/article/view/4212/pdf>>. Acesso em: Jan.2017.

RUIZ, R. L.. Microbiologia Zootécnica. São Paulo: Roca, 1992. 314 p.

SAEIDLIOU, S; HUNEAULT, M. A.; LI, H; SAMMUT, P.; PARK, C. B. Evidence of a dual network/spherulitic crystalline morphology in PLA stereocomplexes. **Polymer**. [S.l], v. 53(25), p.5816 – 5824, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.10.030>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386112008865/pdf?md5=34e180ca3f23859755632c91e7c4c0cc&pid=1-s2.0-S0032386112008865-main.pdf>>. Acesso em: Jun. 2018.

SAINI, P. ; ARORA, M. Kumar, M.N.V. Ravi . Poly(lactic acid) blends in biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**. [S.l], v. 107, p. 47-59, 2016. DOI: 10.1016/j.addr.2016.06.014. Disponível em: < <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0169409X16302071?token=5671ED69EE25E484E201E7EB61D6B2E035BFB98A9DD3265D86CD3763BB21BB02157091F87819B5B746EBFB1BBE851815>>. Acesso em: Jul. 2017.

SARASUA, J.R. ; ARRAIZA , A. L. ; BALERDI , P. ; MAIZA, I. Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends. **Polymer Enigneering Science**. [S.l], v.45, Issue5, p. 745-753, 2005. DOI: 10.1002/pen.20331. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pen.20331>>. Acesso em: Ago. 2018.

SAWYER, D.J. Bioprocessing - No Longer a Field of Dreams. **Macromolecular Symposia**. [S.l], v.201, p. 271-281, 2003. DOI: 10.1002/masy.200351130. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/masy.200351130>>. Acesso em: Mai. 2018.

SGORLON, J. G.; RIZK, M. C.; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C. R. G. Avaliação da DQO e da relação C/N obtidas no tratamento anaeróbio de resíduos fruti-hortícolas. **Acta Scientiarum.Technology**. [S.l], v. 33, n. 4, p. 421-424, 2011. DOI: 10.4025/actascitechnol.v33i4.8259. Disponível em: < https://www.researchgate.net/publication/273269479_Avaliacao_da_DQO_e_da_relacao_CN_obtidas_no_tratamento_anaerobio_de_residuos_fruti-horticultas/download>. Acesso em: Ago. 2018.

SHEN, L.; HAUFÉ, J.; PATEL, M. K. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics PRO-BIP 2009. Revised in November 2009, Group Science, Technology and Society (STS) Copernicus Institute for Sustainable **Development and Innovation Utrecht University**.

SILVA, A. L. B. Comportamento da biomassa metanogênica de lodo de reator UASB tratando esgoto sanitário e lodo de descarte de biofiltros aerados submersos. In: **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, ABES, Campo Grande, 2005.

SOUTO, L. F. C. ; COSSA, M.M.; SOARES, B.G.; SIQUEIRA, A S. Estudo das propriedades reológicas, mecânicas e de blindagem eletromagnética de misturas elastoméricas envolvendo borracha nitrílica (NBR) e borracha nitrílica carboxilada (XNBR). **Polímeros**. [S.l], v.27 São Carlos, 2017 DOI: 10.1590/0104-1428.1973. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/po/v27nspe/0104-1428-po-0104-14281973.pdf>>. Acesso em: Jan. 2017.

SOUTO, T. F.; AQUINO, S. F.; SILVA, Q. S.; CHERNICHARO, L. C. A. Influence of incubation conditions on the specific methanogenic activity test.

Biodegradation. [S.l], v. 21, p. 411-424, 2010. DOI: 10.1007/s10532-009-9311-x. Disponível em: < <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs10532-009-9311-x.pdf>>. Acesso em: Nov. 2018.

SOUZA, CECÍLIA F., LUCAS JÚNIOR, JORGE DE FERREIRA, WILLIAMS P. M. Biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos sob efeito de três temperaturas e dois níveis de agitação do substrato: considerações sobre a partida. **Engenharia Agrícola**. [S.l], v.25, n.2, p.530-539, 2005. DOI: 10.1590/S0100-69162005000200027. Disponível em:

<http://www.scielo.br/pdf/eagri/v25n2/26516.pdf>>. Acesso em: Jul. 2016.

SUN J.; SHAO, J.; HUANG, S.; ZHANG, B.; LI, G.; WANG, X.; CHEN, X. Thermostimulated crystallization of polylactide stereocomplex. **Materials Letters**. [S.l], v. 89, p. 169-171., 2012. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.08.129.

Disponível em: <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X12012633/pdf?md5=4bcedb61786fcb526800ed81a010d9b1&pid=1-s2.0-S0167577X12012633-main.pdf>>. Acesso em: Jan. 2018.

TAKAYAMA, T.; TODO, M., TSUJI, H. Effect of annealing on the mechanical properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI polymer blends. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials** .[S.l], v.4, Issue 3, p. 255-260, 2011. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2010.10.003. Disponível em: <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751616110001414/pdf?md5=0ab2bbdf6d4fb84c83e98ba9d9925a64&pid=1-s2.0-S1751616110001414-main.pdf>>. Acesso em: Set. 2018.

TALBAMRUNG, T.; KASEMSOOK, C.; SANGTEAN, W.;

WACHIRAHUTTAPONG, S. Effect of Peroxide and Organoclay on Thermal and Mechanical Properties of PLA in PLA/NBR melted blend. **Energy Procedia**. [S.l], v. 89, p. 274 – 281, 2016 DOI: 10.1016/j.egypro.2016.05.035. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/sdfe/reader/pii/S1876610216300431/pdf>>. Acesso em: Jun. 2017.

TSUJI, H.; HORII, F.; HYON, S.H.; IKADA, Y. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactic acid)s. 2. Stereocomplex formation in concentrated solutions. **Macromolecules**. [S.l], v. 24 (20), pp 5651–5656, 1991.

DOI: 10.1021/ma00020a026. Disponível em: <

<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00010a013>>. Acesso em: Jan. 2018.

TSUJI, H.; TAKAI, H.; SAHA, SK. Isothermal and non-isothermal crystallization behavior of poly(L-lactic acid): effects of stereocomplex as nucleating agent.

Polymer. [S.l], v. 47(11), p. 3826 – 3837, 2006. **DOI**:

10.1016/j.polymer.2006.03.074. Disponível em :<

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106003831/pdf?md5=395934c005bfa09119f4324c891eafa9&pid=1-s2.0-S0032386106003831-main.pdf>>. Acesso em: Set. 2018.

TSUJI, H.; TEZUKA, Y. Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s. 12. Spherulite Growth of Low-Molecular-Weight Poly(lactic acid)s from the Melt. **Biomacromolecules**. [S.l], v.5, p.1181-1186, 2004. **DOI**: 10.1021/bm049835i. Disponível em: <

<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bm049835i>>. Acesso em: Jun. 2017.

TSUJI, H.; HYON, S.H.; IKADA, Y. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactic acid)s. 6. **Binary blends from copolymers**.

Macromolecules. [S.l], v. 25 (11), p. 2940–2946, 1992.

DOI: 10.1021/ma00037a024. Disponível em: <

<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00047a024>>. Acesso em: Jul. 2018.

URADNISHECK, J. Poly(hydroxyalkanoic acid) and articles therewith. **Patente n.8586649**. November, 2013.

URADNISHECK, J. Thermoformed articles and compositions of poly(hydroxyalkanoic acid) and polyoxymethylene. **Patente n. 8182734**. March, 2012.

VALAPA, R.B.; G. PUGAZHENTHI, G.; KATIYAR, V. Hydrolytic degradation behavior of sucrose palmitate reinforced poly(lactic acid) nanocomposites.

International Journal Biological Macromolecules. [S.l], v.89, p.70–80, 2016.

DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.04.040. Disponível em: <

<https://www.sciencedirect.com/sdfe/reader/pii/S0141813016303488/pdf>>. Acesso em: Ago. 2018.

VARGHESE, T.V., KUMAR, H.A., ANITHA, S., RATHEESH, S., RAJEEV, R.S., RAO, V.L. Reinforcement of acrylonitrile butadiene rubber using pristine few layer graphene and its hybrid fillers. **Carbon**. [S.l], v.61, p.476–486, 2013. **DOI**:

10.1016/j.carbon.2013.04.104. Disponível em: <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622313004466/pdf?md5=4e46c51ca960d291d1be05ec5283a2aa&pid=1-s2.0-S0008622313004466-main.pdf>>. Acesso em: Ago. 2018.

VASQUEZ, ANA MARIA ARTEAGA. **Estudo das propriedades reológicas de Polipropilenos em fluxo de cisalhamento e fluxos elongacionais**. Dissertação de Mestrado em Engenharia – Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2007.

VINK, E. T. H. ; GLASSNER, D. A. ; SPRINGS, B. ; O'CONNOR, R. P. ; KOLSTAD, J. ; GRUBER, P. R. The Sustainability of NatureWorks™ Polylactide Polymers and Ingeo™ Polylactide Fibers a : an Update of the Future. Initiated by the 1 st International Conference on Bio-based Polymers (ICBP 2003), November 12–14 2003, Saitama, Japan. **Macromolecular Bioscience**: v.4, p. 551-564, 2004. DOI: 10.1002/mabi.200400023. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/mabi.200400023>>. Acesso em: Jan. 2018.

WAGNER, M.H. Polymer Fiber Processing: The Rheotens Test Encyclopedia of Materials. **Science and Technology**. Second edition, 2001.

WU, N, ZHANG, H. Mechanical properties and phase morphology of super-tough PLA/ PBAT/EMA-GMA multicomponent blends. **Materials Letters**. [S.l.], v. 192,, p. 17-20, 2017. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.01.063. Disponível em: < <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0167577X17300721?token=4E0A223A9E15E1DE2D07F703ADC9FCA8CEEE9951D679BA8FA4865662BB821A5C7F69B448B6B8CE67580D857232302923>>. Acesso em: Jul. 2018.

XU H, TANG S, CHEN J, YIN P, PU W, LU Y. Thermal and phase-separation behaviour of injection-molded poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid) blends with moderate optical purity. **Polymer Bulletin**. [S.l.], v.68, p.1135–51, 2012. DOI: 10.1007/s00289-011-0673-y. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs00289-011-0673-y.pdf>>. Acesso em: Nov. 2018.

XU, H.; TENG, C. ; YU, M. Improvements of thermal property and crystallization behavior of PLLA based multiblock copolymer by forming stereocomplex with PDLA oligomer. **Polymer**. [S.l.], v.17, p. 3922-3928, 2006. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.03.090. Disponível em: < <https://pdf.sciencedirectassets.com/271607/1-s2.0-S0032386106X0678X/1-s2.0-S0032386106003934/main.pdf>>. Acesso em: Jul. 2017.

YAGI, H.; NINOMIYA, F. FUNABASHI, M.; KUNIOKA, M. Thermophilic anaerobic biodegradation test and analysis of eubacteria involved in anaerobic biodegradation of four specified biodegradable polyesters. **Polymer Degradation and Stability**. [S.l], v. 98, Issue 6, p. 1182-1187, 2013. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013000645/pdf?md5=779e5773915b14fe3d7f84d3a4ea3a5f&pid=1-s2.0-S0141391013000645-main.pdf>>. Acesso em: Dez. 2018.

YAGI, H.; NINOMIYA, F.; FUNABASHI, M.; KUNIOKA, M. Mesophilic anaerobic biodegradation test and analysis of eubacteria and archaea involved in anaerobic biodegradation of four specified biodegradable polyesters. **Polymer Degradation and Stability** .[S.l], v.110, p. 278-283, 2014. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.08.031. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/sdfe/reader/pii/S0141391014003450/pdf>>. Acesso em: Jun. 2017.

YANGM, H. I; SALICK, M. R. ; JING, X. ; JACQUES, B. R.; CRONE, W. C. ; PENG, X. F ; SHENG TURNG, L. Characterization of thermoplastic polyurethane/polylactic acid (TPU/PLA) tissue engineering scaffolds fabricated by microcellular injection molding. **Materials Science and Engineering: C**. [S.l], v.33, Issue 8, p. 4767-4776, 2013. DOI: 10.1016/j.msec.2013.07.037. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493113004530/pdf?md5=3d80de03736384324f22111af073ed54&pid=1-s2.0-S0928493113004530-main.pdf>>. Acesso em: Dez. 2017.

YASUNIWA , M. TSUBAKIHARA, S. SUGIMOTO, Y. NAKAFUKU, C. Thermal analysis of the double melting behavior of poly(L lactic acid). **Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics**. [S.l], v.42(1), p.25 - 32 , 2004 DOI: 10.1002/polb.10674. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/polb.10674>>. Acesso em: Jan. 2018.

ZENG , J. B. ; LI, K. A. ; DU , AN, K . Compatibilization strategies in poly(lactic acid) based blends. **From the Journal RSC Advanced** .[S.l], v. 5 Issue 41, p.32546-32565 , 2005. DOI: 10.1039/C5RA01655J. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/getauthorversionpdf/C5RA01655J>>. Acesso em: Set. 2018.

ZHANG, L.; XIONG, Z. SHAMS, S.S.; YU, R.; HUANG, J.; ZHANG, R.; ZHU, J. Free radical competitions in polylactide/bio-based thermoplastic polyurethane/free radical initiator ternary blends and their final properties.

Polymer .[S.l], v. 64, p. 69-75, 2015. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.03.032.

Disponível em: <

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0032386115002608?token=468CC05E233E3C2FE0FA9A7F9BBFDC7A06621F98F6D8ECECB744D84DFC86D3891E0653AFA68449A865904433CEA9D5AD>>. Acesso em: Jul. 2017.

ZHAO, Q. YU DING, Y.; YANG, B.; NING, N.; FU, Q. Highly efficient toughening effect of ultrafine full- vulcanized powered rubber on poly (lacti acid) (PLA).

Polymer Testing. [S.l], n. 32, p. 299-305, 2013. DOI:

10.1016/j.polymertesting.2012.11.012. Disponível em:<

<https://pdf.sciencedirectassets.com/271545/1-s2.0-S0142941812X00096/1-s2.0-S0142941812002280/main.pdf>>. Acesso em: Mai. 2017.

ZOU, S.; NA, B.; LV, R.; PAN, H. The plasticizer-assisted formation of a percolating multiwalled carbon nanotube network in biodegradable poly(L-lactide). **Journal Applied Polymer Science**. [S.l], v. 123(3), p.1843 – 1847, 2012. DOI: 10.1002/app.34658. Disponível em:

<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/app.34658>>. Acesso em: Abr. 2018.

ZUIDERDUIN, W.C.J.; WESTZAAN, C.; HUÉTINK, J.; GAYMANS, R.J. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles. **Polymer**. [S.l.], v. 44, p.261–275, 2003. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00769-3. Disponível em: <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386102007693/pdf?md5=092c38b527dcdab5e89b1b5cf5d23c09&pid=1-s2.0-S0032386102007693-main.pdf>>. Acesso em: Jun. 2017.

APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA A PARTIR DESSA TESE

Título: Avaliação do efeito da incorporação de borracha nitrílica (NBR) nas propriedades reológicas do poli(ácido láctico) (PLA) na área de embalagens termoformadas.

Evento: Congresso Brasileiro de Reologia

Período: 21 à 23/05/2017

Apresentação: Pôster

Local: Golden Tulip Hotel, Copacabana – Rio de Janeiro, RJ.

2. Título: Thermal degradation behaviour of Poly(lactic acid) stereocomplex

Evento: Fifth International Conference on Natural Polymers, Bio-Polymers, Bio-Materials, their Composites, Nanocomposites, Blends, IPNs, Polyelectrolytes and

Gels: Macro to Nano Scales (ICNP 2017 Rio)

Período: 07/07 à 09/07/2017

Apresentação: Pôster

Local: Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ

3. Título: Avaliação do comportamento mecânico e térmico de misturas de PLA/NBR/CaCO₃ com foco na área de embalagens termoformadas

Evento: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais

Período: 04/11 à 08/11/2018

Apresentação: Pôster

Local: Foz do Iguaçu, PR- Brasil