UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

THAYSA RODRIGUES MENDES FERREIRA

**Preparação de compósitos biodegradáveis de PCL reforçados com
microfibrilas de PLA obtidas a partir do controle da morfologia de blendas
imiscíveis PLA/PCL**

São Carlos
2018

THAYSA RODRIGUES MENDES FERREIRA

Preparação de compósitos biodegradáveis de PCL reforçados com microfibrilas de PLA obtidas a partir do controle da morfologia de blendas imiscíveis PLA/PCL

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestra em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Marcelo A. Chinelatto

Versão Original

**São Carlos
2018**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

F383p	<p>FERREIRA, THAYSA RODRIGUES MENDES</p> <p>Preparação de compósitos biodegradáveis de PCL reforçados com microfibrilas de PLA obtidas a partir do controle da morfologia de blendas imiscíveis PLA/PCL / THAYSA RODRIGUES MENDES FERREIRA; orientador Marcelo A. Chinelatto. São Carlos, 2018.</p> <p>Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.</p> <p>1. Blendas Poliméricas. 2. Compósitos Reforçados por Microfibrilas. 3. Poli(E-caprolactona). 4. Poli(ácido láctico). I. Título.</p>
-------	--

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **THAYSA RODRIGUES MENDES FERREIRA.**

Título da dissertação: "Preparação de compósitos biodegradáveis de PCL reforçados com microfibrilas de PLA obtidas a partir do controle da morfologia de blendas imiscíveis PLA/PCL".

Data da defesa: 29/10/2018.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Marcelo Aparecido Chinelatto**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Prof. Dr. **Sebastião Vicente Canevarolo Junior**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADA

Profa. Dra. **Aline Bruna da Silva**
(Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais/CEFET-MG)

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Cosfa Alberto**

Dedico este trabalho aos meus pais e a minha irmã, pelo amor e apoio incondicionais em todas as etapas da minha vida. Obrigada por me ensinarem a sempre seguir em frente e a confiar em Deus, o tempo todo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus. Toda glória a Ele, que me permitiu chegar até aqui. Obrigada, Senhor!

Agradeço ao meu orientador, professor doutor Marcelo Aparecido Chinelatto, pela honra em me aceitar como sua orientanda. Muito além de polímeros, ciência que ensina com tanta maestria, você muito me ensinou sobre a vida, e eu serei eternamente grata pela oportunidade de trabalharmos juntos. Muito obrigada!

Agradeço aos técnicos Ricardo e Wagner, por todo auxílio e dedicação ao longo do trabalho. Aprendi muito com vocês. Muito obrigada!

Agradeço ao Laboratório de Materiais de Fontes Renováveis e ao grupo de pesquisa no qual esse trabalho foi desenvolvido, pelos conhecimentos compartilhados e por tornarem mais leve essa caminhada.

Agradeço aos meus pais, Neide e Nilson, por estarem ao meu lado durante toda a trajetória até aqui, me oferecendo todo o amor, todo o suporte e toda a fé para que eu encerrassem esse ciclo. Sem vocês, eu nada seria.

Agradeço a minha irmã, Naiara, pelo amor incondicional. Por me levantar nas horas difíceis e me apoiar em todos os meus sonhos. Você é o meu grande espelho! Eu te amo muito.

Agradeço aos meus sobrinhos, Lucas e Mariana, por cada simples gesto de afeto, que enche o meu coração de alegria e de esperança. Obrigada por me presentear com o amor mais puro que já conheci.

Agradeço ao meu cunhado, Fabrício, por cada conselho e por todo o suporte ao longo de todas as etapas da minha vida.

Agradeço à Lívia, por me ajudar tanto, com tanta serenidade, nessa árdua busca pelo autoconhecimento. Obrigada por, hoje, eu me sentir mais forte.

Agradeço a toda a minha família, por cada gesto de carinho e de apoio. Em especial, agradeço a minha tia Kelly, pelo amor, desde sempre, dedicado a mim; e a minha afilhada Alice, nosso pequeno anjo, que chegou para encher nossas vidas de esperança e de luz.

Agradeço aos queridos amigos de BH, por seguirem ao meu lado o tempo todo, em todas as circunstâncias. Vocês são o meu porto seguro. Em especial, agradeço ao meu grande amigo, Thales, por me ensinar que “é possível encontrar a felicidade nas horas mais sombrias, se a pessoa se lembrar de acender a luz”.

Agradeço aos amigos construídos aqui, ao longo desses dois anos, por terem se tornado a minha família em São Carlos. Guardarei, com muito carinho, tudo o que vivemos juntos. Muito obrigada! Eu amo vocês!

Agradeço à Livia e ao Iratã, dois seres de luz que a vida me permitiu conhecer aos 45' do segundo tempo. Obrigada pelo carinho e por essa troca tão especial que tivemos.

Por fim, agradeço as minhas duas grandes rainhas: vovó Clementina e tia Fia. Perder vocês ao longo do mestrado não foi nada fácil, mas sei que estiveram comigo o tempo todo, e sempre estarão. Obrigada por tudo! Amarei vocês para sempre!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

FERREIRA, T. R. M. **Preparação de compósitos biodegradáveis de PCL reforçados com microfibrilas de PLA obtidas a partir do controle da morfologia de blendas imiscíveis PLA/PCL.** 114p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

O objetivo desse trabalho foi preparar compósitos de matriz de PCL reforçados com microfibrilas de PLA preparadas *“in situ”* a partir do controle da morfologia de blendas PLA/PCL. Embora a formação da morfologia fibrilar não tenha sido observada nas condições de extrusão empregadas, estudos do comportamento reológico de blendas de composição 50% PLA / 45% PCL / 5% de compatibilizante (% em massa) mostraram que microfibrilas de PLA podem ser obtidas entre 10^2 e 10^4 s⁻¹. Assim, a técnica de reometria capilar foi utilizada para controlar a morfologia de blendas PLA/PCL. Compósitos de matriz de PCL reforçados com 5, 10, 20 e 30% (% em massa) de microfibrilas de PLA foram preparados em extrusora rosca simples, utilizando perfil de temperatura acima da temperatura de fusão do PCL, mas abaixo da temperatura de fusão do PLA, visando preservar a morfologia do PLA. O comportamento morfológico, térmico e mecânico dos compósitos foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica com luz polarizada (POM), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica dinâmico-mecânica (DMA) e ensaios mecânicos de tração e de impacto Izod. As curvas DSC mostraram um aumento no grau de cristalinidade da matriz de PCL com o aumento do teor de microfibrilas, o que provavelmente justifica os altos valores de módulo de Young determinados nos compósitos. A aplicação da Regra das Misturas comprovou que os compósitos fabricados exibiram boa orientação das microfibrilas na direção do esforço mecânico aplicado, com valores de módulos próximos ao limite superior da curva. No entanto, a adesão não uniforme entre a matriz e o reforço observada por MEV, resultou na queda da resistência à tração e resistência ao impacto dos compósitos, quando comparados ao PCL puro. A composição com 10% de microfibrilas apresentou um bom balanço de módulo de Young e resistência ao impacto, com potencial de viabilidade em uma série de aplicações biomédicas.

Palavras-chave: Blendas Poliméricas, Compósitos Reforçados por Microfibrilas, Poli(ε-caprolactona), Poli(ácido láctico).

ABSTRACT

FERREIRA, T. R. M. **Preparation of biodegradable PCL composites reinforced with PLA microfibrils obtained from the morphology of PLA/PCL immiscible blends control.** 114p. Thesis (Master's Degree) – Engineering School of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2018.

The aim of this work is to prepare PCL composites reinforced with PLA microfibrils prepared "*in situ*" from the morphology of PLA/PCL blends control. Although the formation of fibrillar morphology has not been observed under the extrusion conditions employed, studies of the rheological behavior of 50% PLA/ 45% PCL / 5% compatibilizer blends have shown that PLA microfibrils can be obtained between 10^2 and 10^4 s⁻¹. Thus, the capillary rheometry technique was used to control the morphology of PLA /PCL blends. PCL composites reinforced with 5, 10, 20 and 30% (% by mass) PLA microfibrils were prepared in a single screw extruder using a temperature profile above the PCL melting temperature, but below the melt temperature of PLA, to preserve the PLA morphology. The morphology, thermal and mechanical behavior of the composites were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), optical polarized light microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical-mechanical analysis (DMA) and mechanical tensile tests and Izod impact. DSC curves showed an increase in the degree of crystallinity of the PCL matrix with increasing the PLA microfibrils content, which probably justify the high Young's modulus values determined in the composites. The application of the Mix Rule proved that the composites showed good orientation of the PLA microfibrils in the direction of applied mechanical stress, presenting modulus values near the upper limit of the curve. However, the non-uniform adhesion between the matrix and the reinforcement observed by MEV, caused the decrease of the tensile and impact strength when compared to pure PCL. The composition with 10% of PLA microfibrils exhibited a good balance of Young's modulus and impact strength, with potential viability in a number of biomedical applications.

Keywords: Polymer Blends, Microfibrils Reinforced Composites, Poly(ϵ -caprolactone), Poly(lactid acid).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Razão área/volume versus L/D de uma partícula cilíndrica.	25
Figura 2: Tipos de compósitos.....	26
Figura 3: Principais estados simples de tensão para um compósito genérico reforçado por fibras contínuas unidirecionais.	27
Figura 4: Variação dos módulos de Young (E) com o volume de fibras.....	30
Figura 5: Morfologia da blenda PET/PP durante o estiramento a frio sem e com compatibilizante (adicionado durante a extrusão).	34
Figura 6: Produção de ϵ -CL a partir da oxidação da ciclohexanona por um ácido peracético.....	37
Figura 7: Esquema simplificado da polimerização por abertura de anel aniônica e catiônica da ϵ -caprolactona.	38
Figura 8: Esquema simplificado da polimerização por abertura de anel por ativação de monômero e por coordenação.	39
Figura 9: Mecanismo de degradação por hidrólise do PCL.....	40
Figura 10: Enantiômeros do ácido láctico.....	45
Figura 11: Rota de fermentação do ácido láctico, utilizando a biomassa de plantas como matéria-prima.....	46
Figura 12: Principais rotas de síntese do PLA.....	47
Figura 13: Esquema do procedimento de enrolamento de filamentos utilizado para preparar os compósitos.	49
Figura 14: Estrutura química do compatibilizante CAPA 7201A.	55
Figura 15: Etapas de processamento para a fabricação de compósitos com matriz de PCL reforçados com microfibrilas de PLA.	57
Figura 16: Micrografia de MEV de uma blenda 50% PLA / 45% PCL, após extrusão, com a) menor e b) maior ampliação.....	64
Figura 17: Micrografia de MEV da blenda de composição 50% PLA / 45% PCL (corte	

transversal).....	64
Figura 18: Micrografias de MEV de uma blenda 47,5% PLA / 47,5% PCL / 5% compatibilizante, após injeção, com a) menor e b) maior ampliação.....	65
Figura 19: a) Morfologia da blenda PLA/PCL de composição 50% PLA / 45% PCL, após extrusão em rosca simples e b) histograma de distribuição de tamanho das partículas.	66
Figura 20: Curva reológica log viscosidade <i>versus</i> log taxa de cisalhamento corrigida da blenda PLA/PCL de composição 47,5% PLA / 47,5% PCL / 5% compatibilizante (% em massa) e as morfologias obtidas no estudo sob taxas de cisalhamento constantes.	68
Figura 21: Curva reológica log viscosidade <i>versus</i> log taxa de cisalhamento corrigida para a) o PCL e b) o PLA puros.	69
Figura 22: Micrografia da blenda 50% PLA / 45% PCL após reometria capilar à taxa de cisalhamento constante igual a 1880 s^{-1} , sob a) menor e b) maior ampliação.....	70
Figura 23: Micrografias com microfibrilas de PLA obtidas a partir do controle da morfologia da blenda PLA/PCL, após a etapa de diluição na matriz de PCL (a) C1, b) C2, c) C3 e d) C4).....	72
Figura 24: Micrografias dos compósitos, após injeção, e o respectivo histograma de distribuição de tamanho de partícula (a) C1, b) C2, c) C3 e d) C4).	73
Figura 25: Espectro de FTIR para os polímeros PLA e PCL puros e os compósitos.	75
Figura 26: Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento para os compósitos e os polímeros puros em estudo.	76
Figura 27: Curvas de módulo de armazenamento (E') <i>versus</i> temperatura para os compósitos e o PCL puro.....	80
Figura 28: Curvas de tan delta (δ) <i>versus</i> temperatura em para os compósitos e o PCL puro.....	81
Figura 29: Curvas tensão <i>versus</i> deformação dos compósitos e dos polímeros puros, a) deformação entre 0-800% e b) deformação entre 0-10%.....	83
Figura 30: Módulo de Young <i>versus</i> Volume de Fibras (V_F).....	87
Figura 31: Resistência ao Impacto Izod para cada amostra em estudo.	88

Figura 32: MEV da superfície de fratura do C4, após ensaio de resistência à tração.	91
Figura 33: Micrografias do C4 em diferentes ampliações, após ensaio de resistência à tração.	93
Figura 34: MEV da superfície de fratura do C4, após ensaio de RI Izod, em a) com maior e em b) com menor ampliação.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Massa molar do PCL e dos PLA estudados.....	54
Tabela 2: Algumas propriedades importantes do PLA 2003D e do PCL 6500.....	56
Tabela 3: Teor de PLA nos compósitos.....	60
Tabela 4: Parâmetros de injeção dos corpos de prova.....	61
Tabela 5: Diâmetro médio (μm) das gotas e das microfibrilas, após cada ciclo térmico.	74
Tabela 6: Propriedades térmicas dos polímeros PLA e PCL, calculadas a partir das curvas DSC.....	77
Tabela 7: Tg do PCL calculada a partir da curva de $\tan \delta$	82
Tabela 8: Valores de módulo, resistência à tração e deformação na ruptura para cada amostra.....	84
Tabela 9: Valores de módulo para cada amostra.....	85
Tabela 10: Resistência ao impacto Izod para cada amostra.....	89

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- PCL** – Poli(ϵ -caprolactona)
- PLA** – Poli(ácido láctico)
- MFC** – Compósito Reforçado por Microfibrilas
- LDPE** – Polietileno de baixa densidade
- PET** – Poli(tereftalato de etileno)
- PP** – Polipropileno
- PLGA** – Poli(ácido láctico-co-ácido glicólico)
- PHBV** – poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)
- PLLA** – Ácido poli-L-láctico puro
- PDLA** – Ácido poli-D-láctico puro
- PDLLA** – Ácido poli-D,L-láctico
- ROP** – Polimerização por abertura de anel
- C1** – Compósito de composição igual a 5% PLA / 90% PCL
- C2** – Compósito de composição igual a 10% PLA / 85% PCL
- C3** – Compósito de composição igual a 20% PLA / 75% PCL
- C4** – Compósito de composição igual a 30% PLA / 65% PCL
- T_m** – Temperatura de fusão
- T_g** – Temperatura de transição vítrea
- T_c** – Temperatura de cristalização
- ΔG_m – Energia livre de Gibbs
- ΔH_m – Variação da entalpia de mistura
- ΔS_m – Variação da entropia de mistura
- D_c** – Diâmetro do capilar
- L_c** – Comprimento do capilar
- %C** – Grau de cristalinidade
- ΔH_f – Calor de fusão da amostra
- ΔH_f^0 – Calor de fusão para um polímero 100% cristalino
- W** – Fração mássica do polímero na composição
- $\dot{\gamma}$ – Taxa de cisalhamento
- E'** – Módulo de armazenamento

Tan δ – Fator de perda ou amortecimento

E – Módulo de Young

RI – Resistência ao Impacto

ρ – Densidade

m – Massa

V – Volume

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	21
2.	OBJETIVOS	23
2.1	Objetivos específicos	23
3.	REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1	Materiais compósitos	23
3.1.1	Compósitos reforçados por microfibrilas (MFC).....	31
3.2	Polímeros biodegradáveis.....	36
3.3	Poli(ε-caprolactona) (PCL)	37
3.3.1	Compósitos com matriz de PCL reforçados por fibras.....	41
3.4	Poli(ácido láctico) (PLA).....	44
3.5	Blendas	50
3.5.1	Blendas PLA/PCL	53
4.	METODOLOGIA	55
4.1	Materiais	55
4.2	Preparação dos compósitos de PCL reforçados com microfibrilas de PLA por extrusão em rosca simples.....	56
4.3	Preparação dos compósitos de PCL reforçados com microfibrilas de PLA por reometria capilar a partir do controle da morfologia da blenda.....	57
4.4	Caracterização dos compósitos	61
4.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	61
4.4.2	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	61
4.4.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	62
4.4.4	Análise termodinâmico-mecânica (DMA).....	62
4.4.5	Resistência à tração	62
4.4.6	Resistência ao impacto.....	63
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1	Preparação dos compósitos de PCL reforçados com microfibrilas de PLA por extrusão em rosca simples.....	63
5.2	Preparação dos compósitos de PCL reforçados com microfibrilas de PLA por reometria capilar a partir do controle da morfologia da blenda.....	66
5.3	Ensaio de FTIR.....	74
5.4	Ensaio de DSC	76

5.5.	Ensaio de DMA	79
5.6	Resistência à tração.....	82
5.7	Resistência ao impacto Izod.....	88
5.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	91
6	CONCLUSÕES.....	95
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
8	REFERÊNCIAS	99

1. INTRODUÇÃO

A poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é um poliéster alifático derivado do petróleo, hidrofóbico, semicristalino e biodegradável. Com temperatura de fusão (T_m) variando entre 59 e 64 °C e temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -60 °C, esse polímero apresenta alta tenacidade e elevada deformação na ruptura a temperatura ambiente [1]. Entretanto, o PCL possui baixos módulo de Young e limite ao escoamento, tornando-o inviável em aplicações que demandam elevados esforços mecânicos [2].

A literatura tem apresentado diversas metodologias para superar estas limitações mecânicas e aumentar sua gama de aplicação. Uma dessas estratégias envolve sua mistura com outros polímeros, formando-se blendas poliméricas, onde o PCL atuaria como fase majoritária e o outro polímero, mais rígido, atuaria como fase dispersa. Nesse contexto, alguns polímeros têm sido utilizados em blendas com o PCL, tais como polietilenoglicol (PEG), poli(β -hidroxibutirato) (PHB), poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA), derivados de amido e poli(ácido láctico) (PLA) [1,3–6].

Outra estratégia também descrita na literatura é a preparação de compósitos de matriz de PCL reforçados com a adição de fibras. O uso de fibras para reforçar matrizes poliméricas é bem conhecido por aumentar o desempenho desses materiais, adequando a propriedade do compósito com a aplicação [7]. Compósitos de PCL reforçados com fibras, especialmente fibras naturais, exibem boa flexibilidade, além de resistência mecânica e rigidez superiores em relação ao PCL puro.

As fibras de bambu, abacá, juta e sisal são vastamente aplicadas por serem biodegradáveis. Nanofibras de celulose também têm sido bastante utilizadas, visto que apresentam bom desempenho mecânico, devido a sua elevada razão de aspecto, e possuem boas propriedades de barreiras, sendo extensamente aplicadas para a produção de embalagens alimentícias biodegradáveis [8].

A preparação de compósitos reforçados por microfibrilas (MFC) ainda é uma metodologia pouco utilizada na preparação de compósitos à base de PCL de elevado desempenho mecânico. Os MFC são compósitos desenvolvidos a partir de blendas poliméricas e consistem de microfibrilas de um dos componentes da blenda, normalmente o de maior T_m , embebidas em uma matriz [9]. As fibras são obtidas ‘*in*

situ' pela orientação e resfriamento rápido da blenda polimérica abaixo da T_m do componente de maior temperatura de fusão. Para a preparação de MFC i) as blendas poliméricas devem ser termodinamicamente imiscíveis e ii) as T_m de seus componentes devem apresentar uma diferença de pelo menos 40 a 50 °C.

O PLA é um poliéster alifático, biodegradável e derivado de fontes renováveis, com baixa deformação à ruptura e baixa resistência ao impacto à temperatura ambiente, mas exibe rigidez relativamente elevada, acima de 3 GPa [10]. Como blendas poliméricas PCL/PLA são imiscíveis em qualquer composição [11] e a diferença entre suas T_m é elevada, superior a 100 °C, o PLA tem alto potencial para reforçar compósitos com matriz de PCL, especialmente quando suas microfibrilas são produzidas "*in situ*", durante a etapa de processamento da blenda.

O grupo de pesquisa no qual esse trabalho foi desenvolvido tem investigado a influência da composição, do tipo e da estrutura de compatibilizantes e de condições de processamento na morfologia, no comportamento térmico e mecânico de blendas imiscíveis PLA/PCL. Alguns trabalhos realizados em nosso grupo reportaram que a fase de PLA pode apresentar morfologia na forma de fibrilas, sob determinadas condições de composição e taxas de cisalhamento.

Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi preparar compósitos de matriz de PCL reforçados com microfibrilas de PLA obtidas a partir do controle da morfologia e do comportamento reológico de blendas imiscíveis PCL/PLA. Para alcançar os resultados esperados, a metodologia de preparação de MFC foi alterada e adequada às condições dos nossos laboratórios.

2. OBJETIVOS

Preparar compósitos biodegradáveis e biocompatíveis, de matriz de PCL reforçados com microfibrilas de PLA, obtidas a partir do controle termo-mecânico da morfologia.

2.1 Objetivos específicos

- Estudar a morfologia dos polímeros PLA e PCL, após cada etapa de processamento para a fabricação dos compósitos, com o foco na adesão entre as fases, na razão de aspecto e no grau de orientação das microfibrilas produzidas.
- Estudar a morfologia e o comportamento termo-mecânico de compósitos com quatro concentrações diferentes de microfibrilas de PLA, sendo elas: 5%, 10%, 20% e 30% (% em massa).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Materiais compósitos

Os compósitos consistem na combinação racional volumétrica de duas ou mais fases, sendo a matriz a fase contínua e os reforços a fase dispersa, exibindo diferentes propriedades físico-químicas entre si. Exibem interfaces bem definidas e as fases não são solúveis uma à outra, gerando uma boa otimização de propriedades em relação aos chamados materiais monolíticos [12].

Os compósitos são formados pela matriz e pelo reforço. A matriz confere estabilidade estrutural ao compósito, preenchendo os espaços vazios que ficam entre os reforços, mantendo-os em suas posições relativas. Além disso, a matriz possui a função de transferir o esforço mecânico para o reforço, desde que exista uma alta adesão interfacial entre as fases. Os reforços, por outro lado, elevam as propriedades do compósito como um todo (mecânicas, elétricas, químicas, entre outras) [13].

As matrizes poliméricas podem ser subdivididas em duas classes: matrizes termoplásticas e matrizes termorrígidas. As matrizes termoplásticas têm se tornado

uma ótima alternativa para aplicações estruturais, já que apresentam, em geral, maior tenacidade à fratura, maior ductilidade e maior tolerância ao desgaste em relação às resinas termofixas [13].

As propriedades dos compósitos poliméricos dependem de um conjunto de vários fatores, são eles: a) propriedades dos componentes individuais e composição; b) grau de interação entre as fases; c) dimensão, razão de aspecto e porosidade da carga; d) grau de mistura entre os componentes; e) forma de processamento; f) orientação das cargas; g) e tipo de tratamento superficial aplicado [14].

Os reforços para os materiais compósitos podem se apresentar como fibras ou como partículas. As fibras mostram-se bastante eficientes como reforços, pois apresentam uma menor quantidade de defeitos que as partículas. Isso ocorre porque, de um modo geral, à medida que os materiais se tornam mais finos, eles tendem a apresentar menos defeitos que possam induzir a falhas e, sendo assim, a resistência tende ao valor da resistência teórica do material [13].

A configuração geométrica das fibras, que consiste em pequeno diâmetro e grande comprimento, permite um alto valor na relação área superficial/volume e, desse modo, a área interfacial fibra/matriz disponível para transferência de esforço mecânico por unidade de volume da fibra, aumenta em função da razão comprimento/diâmetro (L/D), conhecida como razão de aspecto [13], conforme apresentado na Figura 1. De uma maneira geral, aumentando-se o comprimento das fibras, aumenta-se significativamente as propriedades mecânicas do compósito, tais como resistência ao impacto, resistência à temperatura, acabamento superficial e estabilidade dimensional [15].

Figura 1: Razão área/volume versus L/D de uma partícula cilíndrica.

Fonte: GIBSON (1994) [16].

A orientação das fibras, em relação ao esforço aplicado, influencia significativamente nas propriedades mecânicas dos compósitos. Além disso, um outro fator determinante, ao se tratar do desempenho mecânico de um compósito, são as frações volumétricas de fibras (V_f), de matriz (V_m) e de vazios (V_v). O V_v pode ser controlado de acordo com a técnica de processamento utilizada e, quanto menor a quantidade de vazios, menor será o prejuízo às propriedades mecânicas do material [13].

As fibras podem ser dispostas em feixes paralelos entre si, em multicamadas ou em camadas isoladas ou lâminas. Os compósitos reforçados por camadas isoladas podem apresentar fibras contínuas ou fibras curtas. Os compósitos reforçados por multicamadas podem ser divididos em laminados, em que um único tipo de fibra é utilizado na manufatura do compósito, ou híbridos, em que dois ou mais tipos de reforços fibrosos são utilizados [13]. A Figura 2 apresenta os diferentes tipos de compósitos.

As fibras contínuas podem ser orientadas em uma única direção (reforço unidirecional) ou em duas direções (reforço bidirecional). Os compósitos reforçados por fibras contínuas tendem a ser mais eficientes estruturalmente, em esforços longitudinais, em relação aos compósitos reforçados por fibras curtas ou mantas contínuas [13].

Figura 2: Tipos de compósitos.

Fonte: GIBSON (1994) [16].

A Figura 3 apresenta os três principais estados simples de tensão para um compósito genérico reforçado por fibras contínuas unidirecionais. Nesse caso, assume-se que as fibras possuem boa interface com a matriz e que ambas são linearmente elásticas e homogêneas. Além disso, a matriz é considerada isotrópica, enquanto as fibras podem ser isotrópicas ou ortotrópicas [16].

Figura 3: Principais estados simples de tensão para um compósito genérico reforçado por fibras contínuas unidirecionais.

Fonte: GIBSON (1994) [16].

As propriedades mecânicas dos materiais compósitos podem ser estimadas por meio de uma relação conhecida como “Regra das Misturas”. Para a aplicação da Regra das Misturas, algumas considerações devem ser feitas, sendo elas [13,17]:

1. Fibras uniformemente distribuídas pela matriz.
2. Perfeita adesão fibra-matriz;
3. Matriz livre de vazios;
4. Esforços aplicados na direção transversal ou longitudinal à direção das fibras;
5. Material inicialmente em um estado livre de tensões;
6. Fibra e matriz comportam-se como materiais linearmente elásticos.

Considerando o módulo na direção longitudinal de um compósito reforçado por fibras contínuas unidirecionais (fig. 4-a), tem-se o modelo apresentado abaixo.

Inicialmente, assume-se que as deformações das fibras (ϵ_F) e da matriz (ϵ_M) são idênticas. O equilíbrio estático de forças requer que a força resultante seja igual à soma das forças atuantes nas fibras e na matriz. Considerando que $\sigma = \frac{F}{A}$, em que σ representa a tensão, F a força e A a área, tem-se a equação 1:

$$\sigma_C \times A_C = \sigma_M \times A_M + \sigma_F \times A_F \quad \text{Eq. 1}$$

sendo σ_C a tensão normal no compósito; A_C a área total transversal do compósito; σ_M a tensão normal na matriz; A_M a área relativa à matriz; σ_F a tensão normal nas fibras; e A_F a área relativa às fibras.

A equação 1 também pode ser representada da seguinte forma:

$$\sigma_C = \sigma_M \times \left(\frac{A_M}{A_C}\right) + \sigma_F \times \left(\frac{A_F}{A_C}\right) \quad \text{Eq. 2}$$

Sabendo-se que os comprimentos (L) das fibras, da matriz e do compósito são iguais, ao multiplicar $\frac{A_M}{A_C}$ e $\frac{A_F}{A_C}$ por L no numerador e no denominador, as relações serão iguais às frações volumétricas de matriz (V_M) e de fibra (V_F), respectivamente, como mostrado na equação 3. É importante ressaltar que V_M e V_F são frações volumétricas, e não o volume de matriz e de fibra.

$$\sigma_C = \sigma_M \times V_M + \sigma_F \times V_F \quad \text{Eq. 3}$$

Obedecendo à Lei de Hooke, tem-se as seguintes relações:

$$\sigma_C = E_C \times \epsilon_C$$

$$\sigma_M = E_M \times \epsilon_M$$

$$\sigma_F = E_F \times \epsilon_F$$

em que E_C , E_M e E_F representam o módulo de Young do compósito, da matriz e da fibra, respectivamente.

Substituindo as relações acima na equação 2 e considerando $\epsilon_M = \epsilon_F$, tem-se a equação 4, que também pode ser representada pela equação 5.

$$E_C = E_M \times V_M + E_F \times V_F \quad \text{Eq. 4}$$

$$E_C = E_M \times (1 - V_F) + E_F \times V_F \quad \text{Eq. 5}$$

A equação 4 é conhecida como Regra das Misturas, e permite que o módulo de elasticidade (E) na direção das fibras seja estimado, a partir dos módulos e das frações volumétricas da matriz e das fibras.

Utilizando-se a Regra das Misturas, é possível estimar a carga suportada pelas fibras (C_F) em relação à carga suportada pelo compósito (C_C), por meio das equações 6 e 7.

$$\left(\frac{C_F}{C_C}\right) = \frac{\sigma_F \times V_F}{(\sigma_M \times (1-V_F)) + (\sigma_F \times V_F)} \quad \text{Eq. 6}$$

$$\left(\frac{C_F}{C_C}\right) = \frac{E_F \times V_F}{(E_M \times (1-V_F)) + (E_F \times V_F)} \quad \text{Eq. 7}$$

Considerando o módulo na direção transversal de um compósito reforçado por fibras contínuas unidirecionais (fig. 4-c), o alongamento do compósito (δ_C) nessa direção será igual à soma dos alongamentos das fibras (δ_F) e da matriz (δ_M) [13]. Desse modo:

$$\delta_C = \delta_M + \delta_F \quad \text{Eq. 8}$$

Sabe-se que o alongamento de um material é igual ao produto da deformação, na direção normal, pelo comprimento inicial ($\delta = \varepsilon \times \delta_i$). Sendo assim, considerando um compósito, a equação 8 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\varepsilon_C = \left(\frac{\delta_M}{\delta_C}\right) \times \varepsilon_M + \left(\frac{\delta_F}{\delta_C}\right) \times \varepsilon_F \quad \text{Eq. 9}$$

A área da seção transversal do compósito é constante, desse modo, os termos $\left(\frac{\delta_M}{\delta_C}\right)$ e $\left(\frac{\delta_F}{\delta_C}\right)$ são iguais às frações volumétricas de matriz e de fibra, respectivamente. Além disso, de acordo com a Lei de Hooke (descrita acima) e, sabendo-se que a tensão normal aplicada nessa direção é constante, tem-se a equação 10, que pode ser rearranjada de acordo com a equação 11.

$$\frac{1}{E_C} = \left(\frac{V_M}{E_M}\right) + \left(\frac{V_F}{E_F}\right) \quad \text{Eq. 10}$$

$$E_C = \frac{(E_M \times E_F)}{(V_F \times E_M) + (V_M \times E_F)} \quad \text{Eq. 11}$$

A equação 11 é conhecida como a combinação em série da Regra das Misturas.

Estudando-se graficamente a Regra das Misturas para as direções longitudinal e transversal, tem-se as seguintes curvas, apresentadas na Figura 4.

Figura 4: Variação dos módulos de Young (E) com o volume de fibras.

Fonte: GIBSON (1994) [16].

O limite superior para o módulo de Young corresponde à aplicação de esforço no compósito na direção das fibras, já o limite inferior corresponde à aplicação de esforço na direção perpendicular às fibras. Espera-se que o módulo de Young de um compósito esteja em alguma região delimitada por esses dois extremos.

Observa-se que o módulo de Young de um compósito, quando o esforço é aplicado paralelamente à orientação das fibras, seja superior ao módulo na direção perpendicular. A justificativa para esse comportamento está no fato de as fibras serem, de um modo geral, mais rígidas que a matriz. Desse modo, em solicitações uniaxiais, o reforço das fibras será máximo quando elas estiverem paralelas ao esforço e mínimo

quando elas estiverem perpendiculares a ele [13,16].

O desempenho mecânico de um compósito, no que se refere à rigidez, será tanto maior quanto mais próximo o seu módulo de Young estiver do limite superior apresentado na Figura 4. Esse caso indica que a maior parte das fibras do compósito estão orientadas na direção do esforço aplicado. Por outro lado, se o compósito apresentar o módulo de Young próximo ao limite inferior, ele apresentará baixa rigidez, indicando que a incorporação de fibras a essa matriz não foi eficiente. Nesse caso, a maior parte das fibras do compósito encontram-se orientadas de modo aleatório na matriz.

A teoria da micromecânica de reforço demonstra que a transferência de tensão da fibra para a matriz em um compósito só será eficiente se o comprimento médio das fibras for superior ao comprimento médio crítico das fibras, de acordo com a equação de Kelly-Tyson [16]:

$$L_c = \frac{\sigma_{fu} \times d_f}{2\tau_i} \quad \text{Eq. 12}$$

onde σ_{fu} é a resistência à tração da fibra, d_f é o diâmetro médio da fibra e τ_i representa a resistência ao cisalhamento da interface fibra-matriz ou a tensão de escoamento da matriz (a que for alcançada primeiro).

De acordo com a equação 12, quanto maior for o valor de τ_i , ou seja, quanto maior for a adesão interfacial entre a matriz e a fibra no compósito, menor será a razão de aspecto crítica da fibra necessária para que a transferência de reforço seja eficiente. Desse modo, quanto melhor a adesão, menor será o comprimento médio de fibra necessário para um reforço eficiente da matriz polimérica, justificando a utilização de agentes compatibilizantes em compósitos em que os componentes apresentam baixa adesão interfacial.

3.1.1 Compósitos reforçados por microfibrilas (MFC)

Um novo tipo de compósito de matriz polimérica reforçado com fibras, denominado como compósito reforçado por microfibrilas (do inglês, *microfibril reinforced composites*, ou MFC) foi proposto por Fakirov et al. na década de 90 [18–21]. Trata-se de um compósito desenvolvido a partir de blendas poliméricas, que consiste em microfibrilas embebidas em uma matriz isotrópica, criadas a partir da orientação e do

tratamento térmico da blenda a uma temperatura inferior à temperatura de fusão do componente de maior T_m . Em contraste com os compósitos poliméricos tradicionais reforçados por fibras curtas, tais como fibras de vidro, em MFC os elementos de reforço são polímeros de cadeias flexíveis, visto que as fibras se encontram acima de sua T_g .

A manufatura de MFC envolve três etapas principais:

- i. Etapa de mistura: mistura por fusão, durante a extrusão, dos dois polímeros imiscíveis, que possuem diferentes temperaturas de fusão;
- ii. Formação de fibras: estiramento do extrudado, tendo como resultado uma boa orientação dos componentes da blenda;
- iii. Tratamento térmico: essa etapa é conhecida como isotropização (*“izotropization”*) e envolve o processamento do material estirado, por meio de moldagem por compressão ou moldagem por injeção, em um perfil de temperaturas entre as T_m 's dos dois componentes da blenda, garantindo que somente o polímero de menor T_m atinja à fusão.

A morfologia dos polímeros após a etapa i. depende de alguns fatores, tais como a razão de viscosidade dos dois componentes da blenda polimérica, o perfil de temperaturas escolhido para a extrusão e as características da extrusora utilizada, como a configuração e o tamanho do molde [9,22].

No trabalho de Fakirov et al. (2007) [23] foi proposto um modelo que explica a contribuição do fenômeno de coalescência na formação de microfibrilas em blends poliméricos, durante a etapa de estiramento. Inicialmente, as partículas esféricas são transformadas em elipsoides; com o prosseguimento do processo de estiramento, tais elipsoides tornam-se mais finos e mais longos, transformando-se em fibrilas cilíndricas, que se aproximam umas das outras, iniciando um processo de coalescência ponta a ponta, que leva à formação de microfibrilas uniformes.

É importante ressaltar que, somente após a etapa de isotropização, o material processado passa a ser chamado de compósito. Durante a etapa iii. é possível obter uma matriz isotrópica, visto que o polímero irá fundir durante o processamento, reforçada com microfibrilas poliméricas de cadeias flexíveis, pois se encontram acima de sua T_g , com um alto grau de orientação na direção do fluxo.

Assim como em outros materiais compósitos, dois importantes fatores devem ser levados em consideração para a obtenção de MFC com propriedades mecânicas superiores, sendo eles: (i) a razão de aspecto do reforço e (ii) a qualidade da adesão entre a matriz e o reforço. A incorporação de compatibilizantes nesse processo tem como objetivo principal o aumento da adesão entre os polímeros imiscíveis [24].

O compatibilizante atua como uma ponte entre as duas fases distintas, criando uma região de interface, na qual ocorre a interpenetração das cadeias poliméricas pelos dois, aumentando a adesão entre as fases e diminuindo a tensão interfacial. Além disso, uma outra importante função do compatibilizante é auxiliar no processamento, agindo como uma espécie de lubrificante, que reduz a viscosidade da blenda, melhorando a mistura dos polímeros [23,25].

Conforme abordado por Jayanarayanan et al. (2009) [22], em compósitos com matriz termoplástica semicristalina, a nucleação e o crescimento de uma interface transcristalina ao redor do reforço fibrilar possui grande relevância no aumento da rigidez e da resistência à tração do material final. Isso ocorre, devido à atuação do reforço como agente de nucleação heterogênea. Normalmente, observa-se um aumento do grau de cristalização da matriz, calculado por ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Além disso, no trabalho de Fakirov et al. (2004) [20], foi demonstrado que a formação de lamelas cristalinas ao redor das microfibrilas também contribui significativamente para o aumento da adesão superficial em MFC de matriz de polietileno de baixa densidade (LDPE) reforçados com microfibrilas de PET. Essas lamelas cristalinas, observadas a partir de ensaios de microscopia eletrônica de transmissão (MET), são paralelas umas às outras e estão localizadas perpendicularmente à superfície das fibrilas.

É importante ressaltar que a adesão entre os componentes poliméricos em MFC é, em alguns casos, maior em relação aos compósitos poliméricos tradicionais. Sendo assim, as propriedades mecânicas nesses compósitos nem sempre irão obedecer completamente à Regra das Misturas, podendo apresentar valores de módulo de Young superiores aos teóricos calculados pela equação 4 [20].

No estudo de Kuzmanović et al. (2018) [25] com MFC de matriz de polipropileno (PP) reforçados com microfibrilas de politereftalato de etileno (PET), na proporção

80/20 (% em massa), avaliou-se os efeitos da adição de um compatibilizante durante a etapa de mistura e de moldagem por injeção. As mudanças na morfologia são ilustradas na Figura 5.

Figura 5: Morfologia da blenda PET/PP durante o estiramento a frio sem e com compatibilizante (adicionado durante a extrusão).

Fonte: KUZMANOVI (2018) [25].

A adição do compatibilizante na mistura durante a extrusão teve como consequência final a produção de microfibrilas com diâmetro médio de 0,5 μm e consideravelmente mais curtas em relação ao obtido quando o compatibilizante foi incorporado somente na injeção. Nesse segundo caso, as microfibrilas apresentaram diâmetro médio de 0,6 μm . Análises de MEV das amostras em estudo revelaram que, no primeiro caso, as microfibrilas de PET apresentam boa dispersão e boa distribuição na matriz isotrópica de PP. Contudo, quando o compatibilizante foi adicionado durante a injeção, as micrografias mostraram microfibrilas com má distribuição na matriz.

Os autores sugerem que a ação do compatibilizante, no primeiro caso, previne a coalescência durante a mistura, diminuindo o diâmetro médio das gotas de PET formadas na extrusão e, por consequência, diminuindo também o tamanho e o diâmetro das fibrilas de PET no MFC. No segundo caso, a ação do compatibilizante somente na última etapa de processamento, previne a coalescência durante a formação das microfibrilas, de modo que a sua razão de aspecto não será afetada. A má distribuição provavelmente justifica-se pelo fato de as microfibrilas de PET se encontrarem no estado sólido durante a injeção, impedindo a migração efetiva do compatibilizante para a interface.

Com relação ao comportamento mecânico, a deformação na ruptura e a resistência ao impacto das amostras compatibilizadas durante a mistura foram

substancialmente maiores em relação as amostras compatibilizadas durante a injeção. O módulo de Young e a resistência à tração também foram maiores no primeiro caso. No entanto, a diferença entre os valores não foi tão elevada para essas propriedades, provavelmente devido a maior razão de aspecto das microfibrilas de PET no segundo caso. Desse modo, a incorporação do compatibilizante durante a primeira etapa de processamento mostrou-se mais eficiente.

No trabalho de Fakirov et al. (2008) [19] com compósitos de matriz de PP reforçados com nanofibrilas de PET (produzidas a partir de blendas PP/PET) estudou-se o grau de orientação das nanofibrilas após todas as etapas de processamento (mistura, estiramento e isotropização) e as seguintes situações foram observadas:

- i. Etapa de mistura: não há orientação após a extrusão;
- ii. Estiramento a frio: elevada orientação (ocorrência do fenômeno de empescoamento);
- iii. Moldagem por compressão: regeneração do estado isotrópico da matriz obtido após a extrusão. No entanto, observou-se uma “pseudo-isotropização” das nanofibrilas, que apresentaram distribuição randômica na matriz.

O fenômeno observado na etapa iii. também foi discutido no trabalho de Evstatiev et al. (2002) [26] com MFC de matriz de LDPE reforçados com nanofibrilas de PET. Chamou-se de pseudo-isotropização, porque, embora as cadeias poliméricas estejam altamente orientadas a nível molecular, as fibrilas encontram-se aleatoriamente distribuídas na matriz a nível macroscópico, de modo que os reforços perdem, em parte, a configuração paralela alcançada logo após o estiramento a frio.

Dada à grande janela de processamento e à imiscibilidade de misturas dos polímeros PLA e PCL, aliada às propriedades mecânicas complementares que apresentam, compósitos de PCL reforçados com microfibrilas de PLA apresentam elevado potencial de aplicação na indústria biomédica. Assim, nesse trabalho, optou-se por produzi-los baseando-se na metodologia utilizada para a fabricação de MFC, a partir de blendas PLA/PCL em que o PCL atuaria como a matriz isotrópica e o PLA como o reforço na forma de microfibrilas. Devido ao caráter termodinamicamente imiscível dos polímeros, adicionou-se um copolímero como agente compatibilizante, de modo a melhorar a adesão entre eles e aumentar o desempenho mecânico dos compósitos finais.

3.2 Polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis foram inicialmente estudados como soluções alternativas visando à conservação do meio ambiente, visto que a maior parte desses materiais é de difícil decomposição [27]. Em Mohanty et al. (2000) [28], a biodegradação é descrita como um evento que ocorre por meio de ação enzimática e/ou decomposição química, associada a organismos vivos (bactérias, fungos e algas). Além disso, também podem ocorrer reações de fotodegradação, que alteram a estrutura do polímero [29].

A biodegradabilidade ocorre por meio da quebra da cadeia principal ou lateral das macromoléculas [30] e, idealmente, os polímeros são considerados biodegradáveis quando são completamente degradados, resultando como subprodutos dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e biomassa. De acordo com a norma ASTM D883, a biodegradação altera significativamente a estrutura química dos polímeros, resultando na perda de propriedades, cuja variação pode ser mensurada por métodos de teste padrão, escolhidos de acordo com o material e a sua aplicação [31].

Os polímeros biodegradáveis podem ser originados de matéria prima derivada de fontes naturais ou de combustíveis fósseis [27]. Polímeros obtidos completamente por fontes renováveis de biomassa (amido, cana de açúcar, óleos, entre outros) são popularmente conhecidos como polímeros verdes, e eles têm atraído bastante atenção nas últimas décadas, já que oferecem a possibilidade de preservação de matérias primas derivadas de combustíveis fósseis e a redução da quantidade de CO_2 liberada para a atmosfera, pois o CO_2 gerado é convertido novamente em biomassa, por meio da fotossíntese [27,28].

Diante da crescente demanda por materiais biodegradáveis, os poliésteres alifáticos, um grupo de polímeros sintetizados pela policondensação de ácidos carboxílicos e álcoois, têm se mostrado bastante promissores. Nesse contexto, aqueles derivados dos monômeros lactida, ácido glicólico e caprolactona, tais como o poli(ácido láctico) (PLA), a poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e o poli(hidroxibutirato) (PHB), se destacam também por serem biocompatíveis, permitindo a sua aplicação como biomateriais, especialmente em dispositivos biomédicos, tais como suturas e suportes (*scaffolds*) para o crescimento de tecidos [32–35].

3.3 Poli(ϵ -caprolactona) (PCL)

O PCL, que pertence ao grupo dos poliésteres alifáticos, tornou-se comercialmente disponível devido à crescente necessidade por polímeros sintéticos biodegradáveis e que pudessem ser utilizados como biomateriais. Devido a sua elevada permeabilidade à várias drogas e excelente biocompatibilidade, o PCL é muito utilizado na área de liberação controlada de fármacos. Além disso, também tem sido utilizado em dispositivos médicos, tais como suturas e curativos. No campo da engenharia de tecidos, o polímero é associado à fabricação de suportes e à engenharia de ossos, vasos sanguíneos, ligamentos e tendões [36].

Trata-se de um polímero com caráter hidrofóbico, devido à presença de cinco grupos metilenos não-polares e um único grupo éster relativamente polar em cada unidade de repetição [36,37]. Além disso, é semicristalino e a porcentagem de cristalinidade tende a diminuir com o aumento de sua massa molar. Apresenta baixa temperatura de fusão, entre 59-64 °C e temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -60 °C [38]. A massa molar média normalmente varia entre 3000-90000 g.mol⁻¹ [36].

O PCL é sintetizado por meio da polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona, um éster cíclico da família das lactonas, que é derivado de um subproduto do petróleo, conhecido como ciclohexanona [38,39]. A obtenção industrial da ϵ -caprolactona (ϵ -CL) se dá pela oxidação da ciclohexanona pelo ácido peracético [39]. A Figura 6 apresenta um esquema simplificado dessa reação. Vários tipos de catalisadores podem ser usados para a abertura de anel da ϵ -caprolactona, entre eles estão os organometálicos, sendo o octoato de estanho o mais utilizado [1], os halogenetos metálicos e os alcóxidos metálicos [37].

Figura 6: Produção de ϵ -CL a partir da oxidação da ciclohexanona por um ácido peracético.

Fonte: LABET e THIELEMANS (2009) [40].

Labet e Thielemans (2009) [40] descrevem os quatro mecanismos principais, que dependem da natureza do calizador utilizado, sendo eles: aniônico, catiônico, por ativação de monômero e por coordenação. O tipo de mecanismo utilizado para a síntese por abertura de anel pode afetar, por exemplo, na massa molar final do polímero e sua distribuição [1].

O mecanismo aniônico envolve a formação de uma espécie aniônica, que ataca o carbono do grupo carbonila do monômero. A principal desvantagem desse método é a significativa ocorrência de transesterificação intramolecular, que resulta em polímeros de baixa massa molar. Já o mecanismo catiônico, envolve a formação de uma espécie catiônica, que é atacada pelo oxigênio da carbonila do monômero por meio de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular [40]. A Figura 7 apresenta os mecanismos aniônico e catiônico, respectivamente.

Figura 7: Esquema simplificado da polimerização por abertura de anel aniônica e catiônica da ϵ -caprolactona.

Fonte: LABET e THIELEMANS (2009) [40].

O mecanismo por ativação do monômero ocorre por meio da ativação das moléculas do monômero por um catalisador, seguido pelo ataque do monômero

ativado na extremidade da cadeia do polímero. O mecanismo por coordenação é o mais utilizado para sínteses por ROP. Nesse caso, a propagação da cadeia polimérica ocorre, por meio da coordenação do monômero ao catalisador e pela inserção do monômero à banda metal-oxigênio do catalisador. Durante a propagação, a cadeia é ligada ao metal por uma ligação alcóxido [40]. A Figura 8 apresenta os mecanismos por ativação de monômero e por coordenação, respectivamente.

Figura 8: Esquema simplificado da polimerização por abertura de anel por ativação de monômero e por coordenação.

Fonte: LABET e THIELEMANS (2009) [40].

Como um poliéster, o PCL sofrerá degradação por hidrólise autocatalisada, devido à susceptibilidade à quebra de suas ligações ésteres alifáticas, que acarretam na liberação de espécies oligoméricas. Além disso, o PCL também pode sofrer degradação enzimática, também denominada de erosão superficial enzimática, por ação de lipases e esterases, embora seja um mecanismo mais raro [41].

Devido ao caráter hidrofóbico e por se tratar de um polímero semicristalino, o PCL

possui degradação e cinética de absorção mais lentas em comparação com outros poliésteres, como o poli(ácido lático-co-ácido glicólico) (PLGA), tornando-o mais adequado para dispositivos implantáveis de longo prazo. Como exemplo, tem-se o Capronor®, um contraceptivo comercial feito de PCL, que é capaz de liberar o levonorgestrel, um hormônio esteroide sintético (possui efeito similar à progesterona), *in vivo* por mais de um ano [42]. Os fragmentos de baixa massa molar resultantes são, eventualmente, absorvidos por células gigantes e por macrófagos. O subproduto ácido ϵ -hidroxicaproico é metabolizado pelo ciclo do ácido tricarboxílico (TCA) ou removido por secreção renal direta [41]. A Figura 9 resume o processo de degradação por hidrólise do PCL.

Figura 9: Mecanismo de degradação por hidrólise do PCL.

Fonte: WOODRUFF (2010) [38].

Em contraste com outros polímeros comerciais, que demoram mais de cem anos para se degradar na natureza, tais como o polipropileno (PP) e polietileno (PE), o PCL se degrada normalmente em poucos anos. Aliada à sua biocompatibilidade, também é um polímero flexível e de boa processabilidade, tornando-o uma opção para uma série de aplicações nas indústrias biomédica, farmacêutica e alimentícia [36]. O PCL apresenta elevada tenacidade e deformação à ruptura à temperatura ambiente. No entanto, possui baixo módulo de Young e limite ao escoamento, tornando-o inviável para suportar aplicações que demandem elevados esforços mecânicos [2].

Como forma de superar essas limitações para o uso comercial do PCL e seus

copolímeros, e, devido ao relativo baixo ponto de fusão do PCL, ele pode ser facilmente misturado a outros polímeros mais rígidos, na forma de fibras, formando compósitos com melhor resistência mecânica e maior aplicabilidade [1,2,36]. Diante disso, o poli(ácido láctico) (PLA), também um poliéster alifático biodegradável e biocompatível, tornou-se um forte candidato, devido às suas propriedades mecânicas complementares às do PCL.

3.3.1 Compósitos com matriz de PCL reforçados por fibras

Um compósito ecológico (ou “verde”) deve conter o polímero (matriz) e reforço constituído exclusivamente de fibras naturais, ou, ainda, pode ser uma combinação de matriz constituída por um polímero biodegradável reforçada por fibras naturais [43]. As principais vantagens das fibras naturais são: matéria-prima abundante e renovável; produção de baixo impacto ambiental, se comparada às fibras sintéticas; baixa densidade, que resulta em maior eficiência energética e menor emissão de gases poluentes à atmosfera; e a incineração das fibras naturais resulta em créditos de energia e de carbono [44].

As propriedades desses compósitos, especialmente a resistência mecânica, irão variar de acordo com o tipo de fibra, a proporção no compósito e se houve ou não algum tratamento superficial, o tipo de matriz e o processo de manufatura utilizado. Os tratamentos realizados nas fibras naturais buscam, basicamente, aumentar a adesão entre a fibra e a matriz, melhorando a interface do compósito. Esse processo pode influenciar nas propriedades como um todo do material, tais como resistência à tração, à flexão e o módulo de Young. A adesão superficial entre a fibra e o polímero desempenha um papel importante na transmissão da tensão da matriz para a fibra, desse modo, se essa adesão é fraca, provavelmente ocorrerá a fratura precoce do compósito [43,44].

Nesse contexto, os polímeros biodegradáveis têm se mostrado bons candidatos como matriz desses compósitos. O PCL é um bom exemplo desse grupo e vem sendo extensamente utilizado em embalagens e em dispositivos biomédicos. Contudo, a sua baixa rigidez faz com que seja necessária a incorporação de fibras naturais com o intuito de aumentar o seu módulo de Young [45].

No estudo de Ju et al. (2014) [45], foram utilizadas fibras biodegradáveis de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) para reforçar um compósito com

matriz de PCL. Com o aumento da concentração de fibras de PHBV, que variou de 0 a 40% (% em massa) na matriz, houve uma melhora progressiva no módulo do PCL, que atingiu um aumento de 128% (469 MPa) em relação ao polímero puro (205 MPa).

No estudo de Sarasini et al. (2017) [46], duas fibras naturais, uma extraída de frutas, denominada borassus, e outra extraída do tecido vascular de plantas (floema), denominada rami, foram utilizadas para reforçar compósitos com matriz de PCL. Nesse caso, estudou-se o efeito da adição de somente uma das fibras e de ambas as fibras ao compósito híbrido, mantendo fixa a concentração de 30% (% em massa) de fibras na matriz. Os resultados dos ensaios de resistência à tração dos compósitos, indicaram que, aliando a elevada ductilidade das fibras de borassus à elevada resistência mecânica e rigidez das fibras de rami, foi possível obter uma boa combinação de propriedades. Para o compósito 10% rami / 20% borassus / 70% PCL (% em massa), obteve-se um aumento de 40% na ductilidade, 34% na resistência mecânica e 155% na rigidez, em relação ao PCL puro.

No trabalho de Lee et al. (2011) [6], as propriedades mecânicas de um compósito de PCL reforçado com 10% (% em massa) de nanofibras de celulose foram investigadas. O estudo mostrou que a resistência à tração e a deformação na ruptura foram menores para o nanocompósito em relação ao PCL puro, provavelmente devido à natureza incompatível dos dois polímeros. No entanto, o módulo de Young apresentou um valor quase cinco vezes maior no nanocompósito, em relação ao PCL puro, visto que o primeiro apresentou valores próximos a 1000 MPa, enquanto o polímero puro esteve próximo a 200 MPa, indicando o efeito de reforço da celulose para esse sistema.

Com relação às propriedades térmicas desse nanocompósito, as curvas de DSC mostraram que houve um aumento da temperatura de cristalização de 32 °C, para o PCL puro, para 36 °C, após incorporação das nanofibras de celulose. De acordo com os autores, a cristalização foi iniciada mais cedo no segundo caso, em um processo não-isotérmico. Esse comportamento também foi observado por Liu et al. (2012) [3], durante o estudo de compósitos de PCL reforçados por fibras de bambu. As fibras de bambu possuem aproximadamente 60% de celulose. Por outro lado, a entalpia de cristalização diminuiu, sugerindo que as nanofibras podem ter restringido o processo de cristalização. Não houve mudança significativa no valor de T_m , porém, a entalpia de fusão foi menor para no PCL matriz em relação ao PCL puro.

O estudo de Arbelaiz et al. (2006) [47] com compósitos de PCL reforçados com 30% (% em massa) de fibras de linho curtas avaliou o comportamento termomecânico de compósitos compatibilizados com diferentes concentrações de PLA-*g*-MA (PLA graftizado com anidrido maleico), que variaram de 0,3 a 10% (% em massa). Foram determinados o módulo de Young, a resistência à tração e a resistência à flexão dos compósitos e foram observadas melhorias em todas as propriedades mecânicas avaliadas em relação ao PCL puro.

Além disso, houve uma tendência, embora não muito linear, de propriedades melhores quanto maior a concentração de compatibilizante. Em micrografias de MEV foi possível notar que, nas amostras com concentração igual ou superior a 5% de compatibilizante, houve uma melhor molhabilidade da matriz com as fibras, indicando uma melhor adesão entre elas, que condiz com os melhores resultados mecânicos alcançados nesses casos.

No trabalho de Neppalli et al. (2010) [7] foram estudados compósitos de PCL reforçados com fibras poliamida 6 nas concentrações 3, 5 e 8% (% em massa). Apesar de não se tratar de um reforço de fibra natural, compósitos reforçados com poliamida 6 são amplamente empregados em resinas dentárias. Notou-se uma melhoria considerável no desempenho mecânico dos compósitos, em relação ao PCL puro. Nesse contexto, o módulo de Young aumentou para todos os compósitos e foi maior quanto maior a concentração de fibras, alcançando um valor cerca de três vezes superior para compósitos com 8% de poliamida 6.

A deformação no escoamento e na ruptura aumentaram para os compósitos contendo 3 e 5% de fibras, em relação ao PCL puro, mas diminuíram drasticamente para o compósito com 8% de fibras, indicando que, em concentrações superiores a 5% de fibras, o compósito se torna muito rígido, fazendo com que a sua deformação seja limitada. Não houve mudança significativa na tensão durante o escoamento.

Conforme mencionado anteriormente, o PLA tornou-se um forte candidato como reforço para o PCL, especialmente em aplicações biomédicas, como suportes para a regeneração óssea [48]. Gimenes (2017) [31], em seu trabalho com blendas imiscíveis PCL/PLA compatibilizadas com o copolímero em bloco derivado de ϵ -caprolactona/polycarbonato alifático, obteve, sob determinadas concentrações de PLA e condições de cisalhamento, morfologias microfibrilares de PLA.

Nesse estudo, blendas PCL/PLA de composição 50% PLA / 50% PCL e 60% PLA / 40% PCL (% em massa) apresentaram PLA com morfologia alongada (ou fibrilar) [49]. Foi possível notar no gráfico de viscosidade (η) *versus* taxa de cisalhamento (s^{-1}) do PLA e PCL puros que, em temperaturas idênticas, a viscosidade do PCL é muito menor do que a viscosidade apresentada pelo PLA, o que é um indicativo da elevada razão de viscosidade entre os polímeros quando formam uma blenda. Desse modo, devido à elevada viscosidade do PLA, ele tende a formar estrutura fibrilar mais facilmente que o PCL.

A morfologia fibrilar pode ser gerada por meio da deformação da fase dispersa. Desse modo, fluxos elongacionais e orientados ou processamentos com elevadas taxas de cisalhamento, como é o caso da moldagem por injeção, são mais efetivos para transformar partículas em fibras. No caso dos reômetros capilares, a formação de fibra pode ser observada à entrada do capilar, onde as gotas dispersas se coalescem para desenvolver uma morfologia fibrilar [50].

3.4 Poli(ácido láctico) (PLA)

O PLA é um poliéster alifático e biodegradável com T_m variando entre 130 e 180 °C e T_g em torno de 60 °C. O polímero ainda apresenta baixa deformação à ruptura, baixa resistência ao impacto e elevado módulo de Young. O PLA pode ser produzido via síntese química ou por fermentação microbiana [10]. A temperatura de processamento não deve ultrapassar 190 °C, já que, em valores muito elevados, podem ocorrer reações de quebra de cadeia e degradação térmica, que podem levar à perda de massa do polímero [51].

Uma forma de melhorar a processabilidade do PLA envolve a diminuição de sua T_g , por meio da incorporação aleatória de pequenas quantidades de enantiômeros, de configurações opostas, ao polímero. No entanto, é importante lembrar que a diminuição da T_g é acompanhada por uma significativa diminuição da cristalinidade e das taxas de cristalização [51].

O PLA é obtido a partir do ácido láctico, um ácido orgânico produzido naturalmente pelo corpo humano e que pode ser produzido a partir da fermentação de açúcares obtidos por fontes renováveis, tais como a cana de açúcar e o milho. O ácido láctico é uma molécula quiral e existe na forma de dois enantiômeros, L e D-ácido láctico,

representados na Figura 10. É considerado o monômero de maior potencial para conversões químicas, já que possui um grupo carboxílico e um grupo hidroxila em sua estrutura, e pode ser sintetizado quimicamente ou por fermentação [10,52].

Figura 10: Enantiômeros do ácido láctico.

Fonte: LUNT (1998) [10].

A rota química de produção do ácido láctico envolve, basicamente, a hidrólise do lactonitrilo por um ácido forte, em que a mistura racêmica das duas formas opticamente ativas do ácido láctico é produzida. Por outro lado, a produção biotecnológica do ácido láctico ganhou bastante visibilidade nas últimas décadas, já que se trata de um processo atrativo, por possuir baixo impacto ambiental, baixo custo de produção e, adicionalmente, viabilizar a produção das formas puras de L e D-ácido láctico, dependendo da matéria prima selecionada [53]. De acordo com Adsul et al., aproximadamente 90% do ácido láctico produzido no mundo é obtido a partir de fermentação bacteriana [52].

A Figura 11 apresenta a rota de fermentação a partir da biomassa de plantas, que é aproximadamente 90% composta por lignocelulose.

Figura 11: Rota de fermentação do ácido láctico, utilizando a biomassa de plantas como matéria-prima.

Fonte: ABDEL-RAHMAN, TASHIRO e SONOMOTO (2011) [54].

A síntese do PLA pode seguir duas rotas de polimerização principais: a condensação direta, que envolve a presença de solventes sob elevado vácuo ou a formação de um dímero cíclico intermediário (lactida), que é livre de solventes. No primeiro processo, forma-se um polímero de baixa massa molar, frágil e vítreo, inutilizável para qualquer aplicação, a não ser que sejam usados agentes de acoplamentos externos para aumentar a massa molar do PLA [32,51].

Por outro lado, a segunda rota de síntese ocorre por ROP com a presença de catalisador. Esse processo resulta em PLA com massa molar elevada ($M_w > 100000$ daltons), que pode ser controlado pelo tempo e temperatura da reação, em combinação com o tipo e a concentração do catalisador – é possível controlar a razão e a sequência de unidades dos isômeros D e L no polímero final [32,51]. A Figura 12

processadas em um amplo espectro de produtos. O termo “poli(ácido láctico)” refere-se a uma família de polímeros: ácido poli-L-láctico puro (PLLA), ácido poli-D-láctico puro (PDLA) e ácido poli-D,L-láctico (PDLLA). O isômero L é um metabólito biológico e constitui a maior fração de PLA produzido a partir de fermentação, visto que a maior parte do ácido láctico derivado de fontes biológicas existe nessa forma. O PLLA tem sido utilizado em uma série de aplicações biomédicas, especialmente para fixação óssea e na engenharia de tecidos em suportes para implantes ósseos, neurais, em cartilagens, em tendões e para regeneração vascular [42].

Atualmente, o PLA tem sido comercializado para um grande espectro de aplicações, especialmente para a indústria biomédica. A primeira utilização do polímero nessa área foi lançada pela empresa Ethicon, em 1972, como uma sutura bioabsorvível de elevada resistência mecânica [32]. O PLA tem sido bastante investigado para aplicações na engenharia de tecidos, tais como em suportes de ossos, devido à boa biocompatibilidade do polímero. No entanto, para diversificar o seu uso nessa área, o PLA pode ser misturado a outros polímeros, por meio de blendas, copolimerização ou compósitos, de modo a obter um biomaterial com propriedades otimizadas [53,56].

A susceptibilidade à hidrólise fornece o primeiro passo para a biodegradação do PLA, já que, a quebra das ligações éster com a absorção de água, produz uma sucessiva redução do peso molecular do polímero. Sendo assim, a taxa de biodegradabilidade do polímero é dependente da temperatura e da umidade, apresentando maior valor em condições de elevada umidade e temperatura (entre 55-70 °C) [2,10]. Após a degradação por hidrólise do PLA, o polímero é convertido novamente em ácido láctico. Desse modo, ele pode ser produzido e utilizado em um ciclo ambientalmente favorável [53].

O PLA pode ser facilmente moldado para formar peças, filmes e fibras. Considerando a sua aplicação na forma de fibras processáveis no estado fundido, o PLA possui propriedades similares a muitas outras fibras sintéticas. Como exemplo, pode-se citar que as fibras de PLA possuem características que se encontram entre àquelas exibidas pelas fibras de poliamida 6 (PA 6) e de poli(tereftalato de etileno) (PET). As propriedades mecânicas do PLA são consideradas bastante próximas às do PET, um poliéster convencional obtido a partir do petróleo [57].

No trabalho de Guarino et al. (2008) [48], estudou-se a aplicação de compósitos com matriz de PCL reforçados com fibras de PLA como suportes com porosidade controlada. Para a fabricação dos compósitos, utilizou-se uma combinação das técnicas de inversão de fases e de lixiviação por sal, que garantem uma estrutura com poros de distribuição bimodal e com fração volumétrica de porosidade superior a 90% do volume da estrutura, a tecnologia para enrolamento de filamentos. A Figura 13 apresenta um esquema simplificado do processo.

Figura 13: Esquema do procedimento de enrolamento de filamentos utilizado para preparar os compósitos.

Fonte: GUARINO et al. (2008) [48].

O PCL é caracterizado por possuir um tempo de reabsorção lento no organismo, que pode ser superior a dois anos. Por outro lado, o PLA apresenta cinética de degradação mais acelerada. A combinação de dois polímeros com cinéticas de

degradação tão distintas mostrou-se como um método interessante para a obtenção de suportes com taxas de degradação controlada.

Além disso, a combinação do reforço das fibras de PLA com a taxa de degradação mais lenta do PCL, em um pH similar ao fluido corporal, contribuiu para o desempenho mecânico do compósito sob compressão. As mudanças que ocorrem nas fibras e na matriz durante a degradação fornecem uma espécie de “guia” para a remodelação óssea, por meio de uma estrutura com propriedades morfológicas e mecânicas que evoluem para um material mais poroso durante a degradação, o que é necessário a longo prazo para o crescimento celular.

3.5 Blendas

De acordo com a IUPAC (União Internacional da Química Pura e Aplicada), a terminologia “blenda polimérica” pode ser definida como “uma mistura macroscopicamente homogênea de dois ou mais tipos diferentes de polímeros” [58], sem que haja um elevado grau de interações químicas entre eles. As blendas poliméricas podem ser obtidas por meio de três métodos principais: por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica no estado fundido, também chamada de *melt blending* [59], sendo o último o mais utilizado em escala industrial. O processo de *melt blending* consiste na mistura dos componentes poliméricos em seu estado fundido ou amolecido, envolvendo aquecimento e elevado cisalhamento.

A miscibilidade é uma característica importante em blendas poliméricas, já que está intimamente associada ao desempenho mecânico alcançado pelo material final. As blendas são miscíveis quando apresentam homogeneidade em escala molecular, ou seja, quando os polímeros se misturam sem que haja segregação molecular. Por outro lado, uma blenda imiscível é caracterizada pela presença de mais de uma fase, sem qualquer tipo de interação química entre elas.

A miscibilidade de um sistema polimérico é caracterizada por uma única Tg [60]. Uma série de fatores pode influenciar para que uma blenda seja considerada miscível, tais como a cinética do processo, a temperatura de processamento, a viscosidade dos polímeros, entre outros. No entanto, a condição fundamental está relacionada a fatores termodinâmicos, especificamente à equação de energia livre de Gibbs [61],

dada pela equação 13:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Eq. 13}$$

em que T corresponde à temperatura absoluta, e ΔH_m e ΔS_m representam a variação da entalpia e da entropia de mistura, respectivamente. Por último, ΔG_m é afetada pela temperatura e pela composição do sistema.

Desse modo, para que o sistema polimérico seja considerado miscível, é necessário que ΔG_m seja menor do que zero ($\Delta G_m < 0$). Além disso, outras condições devem ser atendidas, para que seja assegurada a estabilidade contra a segregação das fases matriz e dispersa da blenda [61]. Desse modo, para que a miscibilidade seja completa, além do valor de ΔG_m ser negativo, a sua derivada segunda em relação à fração volumétrica (ϕ_2) do segundo componente deverá ser positiva em todas as composições (Eq. 14).

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,p} > 0 \quad \text{Eq. 14}$$

Conforme discutido por Zhang et al. (2017) [42], a miscibilidade de misturas poliméricas está intimamente relacionada com o parâmetro de interação de Flory-Huggins (X_{AB}), que está associado ao ΔG_m e às frações volumétricas dos polímeros e pode ser estimado por meio de parâmetros de solubilidade. As energias de interação entre o par de polímeros, denotados como A e B, assim como as energias de interação entre as cadeias poliméricas de um mesmo polímero, A e A e A e B, contribuem para X_{AB} . Além disso, o número de vizinhos mais próximos, conhecido como número de coordenação (z), também afeta o valor de X_{AB} .

À medida que a massa molar dos polímeros A e B aumenta, as cadeias poliméricas passam a apresentar uma quantidade menor de estados de conformação na mistura, fazendo com que o fator entrópico se aproxime de zero. Isso ocorre porque, normalmente, o grau de polimerização dos polímeros (N), ou número de unidades repetidas (meros), é muito grande. Sendo assim, o comportamento das fases em uma mistura polimérica binária será largamente dependente do valor de X_{AB} .

Nesse contexto, existem duas condições particulares, estudadas por Flory-Huggins, que auxiliam na previsão do caráter miscível ou imiscível de uma blenda

polimérica: quando o produto $N \cdot X_{AB}$ for menor do que 2,773, chamado de limite inferior, o sistema exibirá miscibilidade igual ou bem próxima de 100%; por outro lado, quando o produto $N \cdot X_{AB}$ for maior do que 4, chamado de limite superior, ocorrerá separação de fases. Para valores entre 2,773 e 4, a miscibilidade dependerá da fração volumétrica dos polímeros na mistura. Sabe-se que, na maior parte das vezes, tais misturas serão imiscíveis, visto que o valor de N é normalmente muito alto, de modo que um valor acima de 2,773 pode ser facilmente alcançado.

A maior parte das blendas não exibem interações específicas favoráveis entre as fases, sendo, portanto, imiscíveis [62]. Como consequência, a separação de fases e a baixa adesão entre os polímeros restringe uma combinação de propriedades adequada entre eles, fazendo-se necessária a utilização de agentes compatibilizantes nesse sistema, que, normalmente, se constituem em copolímeros em bloco. Esse é o caso de misturas PLA/PCL. Apesar de ambos os polímeros serem poliésteres alifáticos biodegradáveis e possuírem parâmetros de solubilidade próximos, iguais a 10,1 e 9,2 cal^{0,5}cm^{1,5} para o PLA e o PCL, respectivamente, blendas PLA/PCL são imiscíveis, devido à elevada massa dos polímeros, que faz com o que o produto $N \cdot X_{AB}$ seja muito maior que 2,773 [42,63,64].

Em se tratando de blendas, o conceito de compatibilidade também é importante. De acordo com Quental (2010) [65], uma blenda é compatível desde que atinja uma propriedade desejada. A maior parte das blendas é imiscível e, sendo assim, o objetivo é que sejam mecanicamente compatíveis. Desse modo, a interface desse sistema é de extrema importância e um melhor desempenho da blenda pode ser atingido por meio da redução da tensão interfacial e do aumento da adesão entre as fases, que permitem à estabilização da morfologia da fase dispersa [61].

Os compatibilizantes podem ser adicionados como terceiro componente (compatibilização física) ou *in situ* durante o processamento (compatibilização reativa). Os principais efeitos dos compatibilizantes incluem: reduzir o tamanho de partícula da fase dispersa; diminuir a distribuição do tamanho de partícula; aumentar a adesão interfacial entre as fases; diminuir a tensão interfacial; e estabilizar a morfologia das fases, diminuindo a coalescência [50].

3.5.1 Blendas PLA/PCL

Blendas PLA/PCL têm sido amplamente estudadas como materiais promissores para aplicações na área biomédica, dada à sua propriedade de biocompatibilidade, especialmente como dispositivos para liberação controlada de fármacos, dispositivos de fixação óssea e de suporte na engenharia de tecidos. Além disso, encontram aplicação na indústria de embalagens de alimentos, visto que também são biodegradáveis [66].

Conforme já mencionado, o PCL é um poliéster alifático semicristalino, flexível à temperatura ambiente. Já o PLA, é rígido e frágil à temperatura ambiente, e apresenta elevado módulo de elasticidade e resistência mecânica. Sendo assim, misturas PLA/PCL reduzem o caráter frágil do PLA e, ao mesmo tempo, aumentam a resistência mecânica do PCL [67]. No trabalho de López-Rodríguez et al. (2006) [62], estudou-se blendas PLA/PCL em composições de 80, 60, 40 ou 20% de PLA (% em massa) e foi possível observar, por meio da análise das curvas DSC, que as blendas eram imiscíveis por apresentarem duas T_g cujos valores foram iguais aos dos polímeros puros.

Além disso, calculou-se o grau de cristalinidade do PLA em todas as blendas. Foi possível observar que, nas blendas com menor concentração de PCL, houve um aumento no grau de cristalinidade do PLA. No entanto, nas blendas com 40 e 20% de PLA, o grau de cristalinidade diminuiu, sugerindo que o PCL promove o processo de cristalização do PLA somente quando é fase dispersa no sistema PLA/PCL. Esses resultados comprovam que a morfologia das fases é um importante fator na determinação do comportamento de cristalização dos componentes na blenda.

No trabalho de Noorozi et al. (2012) [68], foram estudadas blendas PLA/PCL em diferentes composições, variando-se a massa molar (MM) dos PLA utilizados. A Tabela 1 apresenta a MM dos polímeros estudados.

Tabela 1: Massa molar do PCL e dos PLA estudados.

Amostra	Massa molar (10^5 g.mol^{-1})
CAPA 6800	0,884
PLA 2002D	1,069
PLA 3051D	0,925
PLA 3251D	0,554

Fonte: NOROOZI, SCHAFER e HATZIKIRIAKOS (2012) [68].

Os autores demonstraram a existência de influência dos módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') com a massa molar do PLA utilizado. Nesse contexto, observou-se que, nas blendas nas quais a viscosidade do PLA era maior que a do PCL, houve diminuição dos módulos E' e E'' , conforme aumentou-se o teor de PCL na blenda. No entanto, nas blendas em que a viscosidade do PLA era menor que a do PCL, notou-se um aumento nos módulos E' e E'' com o aumento da quantidade de PCL na mistura.

Além disso, o estudo mostrou que, a presença do PCL no sistema PLA/PCL altera, de modo relevante, a cristalinidade do PLA. Ainda, realizou-se ensaios de MEV de blendas de diferentes composições, utilizando-se somente o PLA 3251D, e foi possível perceber, em todos os casos, interfaces distintas entre as fases, evidenciado à elevada imiscibilidade de sistemas PLA/PCL.

A imiscibilidade de sistemas PLA/PCL, aliada ao bom conjunto de propriedades exibido por essas misturas, que incluem a boa tenacidade do PCL e o elevado módulo do PLA, torna possível a utilização dessas blendas para o desenvolvimento de compósitos reforçados por microfibrilas. Nesse caso, o PLA possui a função de reforço para a matriz de PCL, tornando-a mais rígida e, desse modo, aumentando-se o espectro de aplicações possível para esses materiais, especialmente na indústria biomédica em suportes para regeneração óssea e na área de liberação controlada de fármacos.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

Nesse trabalho, utilizou-se o PCL Capa™ 6500, produzido pela Perstorp®, um polímero biodegradável, que possui massa molar média igual a 50000 g.mol⁻¹, densidade igual a 1,1 g.cm⁻³, Tg de aproximadamente -60 °C e Tm entre 58-60 °C [69]. Antes de ser utilizado, deixou-se o PCL por 7 dias em um dessecador a vácuo, à temperatura ambiente (cerca de 24 °C).

O PLA utilizado nesse estudo foi o Ingeo® 2003D, produzido pela NatureWorks®, um biopolímero grau de extrusão, transparente, derivado de fontes renováveis, normalmente utilizado na forma pura ou como parte de uma blenda. O PLA 2003D possui cerca de 3,5% de teor do isômero D [70], densidade igual a 1,24 g/cm³, Tg em torno de 55 °C e Tm em torno de 160 °C [71]. Antes do processo de extrusão, o PLA foi seco em uma estufa da marca AmericanLab, modelo AL 100/100, a 60 °C, por cerca de 16 horas. A Tabela 2 compara algumas propriedades do PLA 2003D e do PCL 6500.

Foi utilizado o agente compatibilizante CAPA 7201A, produzido pela Perstorp®. Trata-se de um copolímero tribloco do tipo ABA poli(ε-caprolactona)-politetrahydrofurano-poli(ε-caprolactona) de baixa massa molar (em torno de 2000 g.mol⁻¹), de estrutura química conforme apresentado na Figura 14. O copolímero possui Tm entre 30-35 °C e viscosidade a 60 °C igual a 315 mPa.s [73]. Esse compatibilizante já foi usado em outros estudos do grupo de pesquisa do qual esse trabalho derivou para compatibilizar as blendas PLA/PCL.

Figura 14: Estrutura química do compatibilizante CAPA 7201A.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2: Algumas propriedades importantes do PLA 2003D e do PCL 6500.

Propriedade	Unidades	PCL CAPA 6500	PLA 2003D
Temperatura de deflexão térmica (HDT)	°C	41,5	55,0
Módulo de elasticidade	MPa	470	3500
Limite de escoamento	MPa	17,5	60,0
Alongamento na ruptura	%	> 800	6,0
Resistência ao impacto Izod	J/m	239	16

Fonte: Adaptado de [69-70].

4.2 Preparação dos compósitos de PCL reforçados com microfibrilas de PLA por extrusão em rosca simples

Inicialmente, foi estudada a influência da composição de blendas PLA/PCL na obtenção de microfibrilas de PLA, baseando-se no trabalho de Gimenes (2017) e Wu et al. (2008) [31,46]. Desse modo, foi preparada uma blenda PLA/PCL de composição 50% PLA / 45% PCL / 5% de compatibilizante (% em massa) via extrusão em uma extrusora rosca simples modelo LAB-16 da AX plásticos com 16 mm de diâmetro de rosca e relação comprimento/diâmetro de rosca (L/D) igual a 25, à velocidade de 60 rpm e taxa de cisalhamento máxima igual a 33 s^{-1} . O seguinte perfil de temperatura foi adotado, partindo-se da zona de alimentação até à zona de decapagem: 175°C / 180°C / 190°C / 190°C.

O objetivo nessa etapa era obter microfibrilas de PLA e, em seguida, realizar uma nova extrusão para a diluição de uma maior quantidade de PCL ao material, obedecendo as composições escolhidas para estudo dos compósitos. É importante ressaltar que essa etapa deve ocorrer em uma temperatura abaixo da T_m do PLA, de forma a manter a sua morfologia.

Ao fim desse processamento, realizou-se fratura criogênica de amostras cortadas

longitudinalmente para análise de MEV. As micrografias obtidas mostraram que não foi possível produzir microfibrilas de PLA por extrusão direta, visto que os polímeros exibiram majoritariamente morfologia em gotas, provavelmente devido ao baixo cisalhamento aplicado durante o processo, limitado pelo torque da extrusora rosca simples utilizada nesse trabalho.

Assim, decidiu-se mudar o método para outro que fornecesse taxas de cisalhamento mais elevadas. Optou-se, então, por utilizar o reômetro capilar para a realização de um estudo reológico da blenda PLA/PCL extrudada inicialmente e para avaliar a influência da morfologia com a taxa de cisalhamento aplicada.

4.3 Preparação dos compósitos de PCL reforçados com microfibrilas de PLA por reometria capilar a partir do controle da morfologia da blenda

O esquema ilustrativo da Figura 15 resume as etapas de processamento adotadas para a fabricação dos compósitos.

Figura 15: Etapas de processamento para a fabricação de compósitos com matriz de PCL reforçados com microfibrilas de PLA.

Fonte: Autoria própria.

Nessa etapa, foi realizado um ensaio de reometria capilar à temperatura constante de 200 °C de uma blenda PLA/PCL com a mesma composição anterior. Foi utilizado um reômetro da marca Instron, modelo Ceast SR50, barril de diâmetro igual a 15 mm e diâmetro de pistão de 14,96 mm. O capilar utilizado possui diâmetro (D_c) de 1 mm e comprimento (L_c) de 30 mm. Foram adotadas 13 velocidades no intervalo de 0,011 - 5,512 mm/s. A partir dos dados fornecidos pelo equipamento, foi construída uma curva de log viscosidade *versus* log taxa de cisalhamento. Nos experimentos de reometria capilar não foi necessário aplicar a correção de Bagley, pois a relação L_c/D_c é igual a 30.

O processo de extrusão fornece taxas de cisalhamento entre 100 e 1000 s⁻¹, enquanto o processo de injeção fornece taxas de cisalhamento entre 1000 e 10000 s⁻¹ [74]. Sendo assim, optou-se por escolher três valores, próximos ao início, meio e fim da curva, para novos ensaios à taxa constante, com o intuito de avaliar a influência da taxa de cisalhamento sobre a morfologia obtida em valores alcançados por diferentes processos de fabricação.

Para tanto, as seguintes taxas de cisalhamento corrigidas foram escolhidas: 378, 1880 e 11273 s⁻¹. Em seguida, a blenda extrudada foi novamente processada no reômetro capilar a 200 °C, aplicando-se às três taxas de cisalhamento escolhidas, mantendo-as constantes em cada processamento.

Ao final de cada ensaio, separou-se um recipiente com N₂ líquido para que o material caísse assim que saísse do equipamento, de modo a preservar a morfologia obtida. Reservou-se uma porção de material para observação microscópica de MEV e foram feitas fraturas criogênicas no sentido longitudinal das amostras, com o objetivo de correlacionar a morfologia obtida com as taxas de cisalhamento e verificar se foi possível produzir microfibrilas nas condições de processo empregadas.

A partir das micrografias foi possível observar que, em todas as três taxas estudadas, foram produzidas microfibrilas de PLA. Optou-se por trabalhar com a taxa de cisalhamento intermediária, igual à 1880 s⁻¹, para evitar o cisalhamento excessivo dos polímeros durante o processamento. A partir disso, foi realizada a extrusão de uma maior quantidade de material e o ensaio foi repetido nas mesmas condições anteriores. A seguir, o material foi moído em um moinho da marca Rone, modelo N

150.

Após o controle da morfologia por reometria capilar, as microfibrilas de PLA foram diluídas em PCL, na mesma extrusora anterior. Como a preparação de blendas PLA/PCL a partir do estado fundido via extrusão em rosca simples não resultou em PLA com morfologia fibrilar, optou-se por utilizar o reômetro capilar para controlar a morfologia da blenda. Assim, as blendas foram processadas em extrusora rosca simples, mas o controle da morfologia foi obtido na reometria capilar, onde foi obtida a orientação do material extrudado.

A diluição só foi possível devido à grande diferença entre as temperaturas de fusão do PLA e do PCL. O perfil de temperaturas utilizado na extrusora, visando diluir as microfibrilas de PLA na matriz de PCL foi 55 °C / 60 °C / 65 °C / 65 °C. Esse perfil garantiu a fusão do PCL, mas também que as microfibrilas de PLA permanecessem no estado sólido.

Experimentos de reometria capilar também foram realizados para o PLA puro, seguindo as mesmas condições experimentais, visando obter microfibrilas de PLA puro. As propriedades mecânicas em tração dessas microfibrilas de PLA foram determinadas e os seus valores foram utilizados para avaliar o desempenho mecânico dos compósitos por meio da Regra das Misturas. Para isso, o volume de fibra de cada compósito foi calculado utilizando-se a densidade do PLA, igual a 1,24 g/cm³ [71], e a quantidade de PLA, em massa, em cada compósito, a partir da equação 15.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Eq. 15}$$

onde ρ corresponde à densidade, m à massa e V ao volume.

A Tabela 3 apresenta o teor de PLA nos compósitos estudados. Essa etapa é importante para que o PCL atue como matriz na mistura, visto que não é comum, ao se tratar de compósitos, utilizar reforços em proporções muito elevadas, acima de 40% (% em massa).

Tabela 3: Teor de PLA nos compósitos.

Compósito	% PLA em massa	% PLA em volume
C1	5 PLA/PCL	4 PLA/PCL
C2	10 PLA/PCL	9 PLA/PCL
C3	20 PLA/PCL	18 PLA/PCL
C4	30 PLA/PCL	27 PLA/PCL

Fonte: Autoria própria.

Conforme observado pelo perfil de temperaturas adotado, é possível perceber que a etapa de isotropização iniciou-se durante a extrusão, devido ao processo de diluição em PCL da blenda previamente estirada, em uma temperatura abaixo da T_m do PLA, mantendo sua estrutura fibrilar. A partir dessa etapa, as blendas passam a ser chamadas de compósitos, visto que existem microfibrilas dispersas em uma matriz isotrópica.

No entanto, a ausência de fluxo elongacional em extrusoras de rosca simples, que apresentam somente fluxo de arraste e de contrapressão [74], torna necessário, ainda, o processo de injeção, para que as microfibrilas de PLA alcancem uma morfologia com maior grau de orientação na direção do fluxo. Nesse caso, a orientação das microfibrilas pode ser observada à entrada do capilar, onde a contração gera um fluxo elongacional [50].

A seguir, os compósitos extrudados foram moldados por injeção em uma injetora da marca Arburg, modelo Allrounder 270 S, produzindo-se corpos de prova, de acordo com a norma ASTM D638:2014, para a caracterização térmica e mecânica das amostras em estudo. Também foram injetados corpos de prova dos polímeros puros PLA e PCL para referência. Os seguintes perfis de temperatura foram utilizados, partindo-se da zona 1 até à zona 5 da injetora:

- Compósitos e PCL puro: 65 °C / 70 °C / 70 °C / 75 °C / 80 °C;
- PLA puro: 170 °C / 180 °C / 185 °C / 190 °C / 200 °C.

Para os compósitos e o PCL, utilizou-se tempo de resfriamento de 40 segundos, contrapressão de 10 bar e temperatura do molde de 24 °C. Para o PLA, utilizou-se tempo de resfriamento de 20 segundos e temperatura do molde de 30 °C.

Não houve fluxo de contrapressão. A Tabela 4 apresenta os parâmetros de injeção em comum durante a injeção dos corpos de prova.

Tabela 4: Parâmetros de injeção dos corpos de prova.

Parâmetro	Amostras
Velocidade de injeção	50 cm ³ /s
Pressão de empacotamento	1000 bar durante 5 s
Pressão de injeção	1500 bar

Fonte: Autoria própria.

Após cada ciclo térmico, foram realizadas fraturas criogênicas, com o objetivo de avaliar a morfologia dos polímeros por MEV, nas diferentes condições de processo. Além disso, a partir das micrografias de MEV, foi medido o diâmetro médio das gotas no software ImageJ, após extrusão, e das microfibrilas de PLA, após injeção.

4.4 Caracterização dos compósitos

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os ensaios de MEV foram realizados em um microscópio da marca Phillips, modelo FEI XL50, operando no modo de elétrons secundários à 5 kV. As amostras foram fraturadas em meio criogênico, em cortes transversais e longitudinais, utilizando-se N₂ líquido e, em seguida, foram metalizadas com ouro pela técnica de deposição por sputtering.

4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento Spectrum 100, fabricado pela Perkin Elmer, com o objetivo de analisar se houve degradação dos compósitos após sucessivos ciclos térmicos. Foram feitas 16 varreduras em amostras retiradas dos corpos de prova injetados, em comprimentos de onda entre 4000 - 650 cm⁻¹, em uma resolução de 4 cm⁻¹ e foi utilizado o método de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de diamante.

4.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O comportamento térmico dos corpos de prova dos compósitos foi estudado por calorimetria exploratória diferencial (DSC), em um equipamento da Perkin Elmer, modelo DSC8000, com o auxílio do software Pyris Manager. As amostras foram analisadas de -70 °C a 190 °C, a uma taxa de 10°C/min e o ciclo total de análise envolveu aquecimento-resfriamento-aquecimento, sob atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo dinâmico de 20 mL/min.

Para o cálculo do grau de cristalinidade do PLA e do PCL nos primeiro e segundo aquecimentos, utilizou-se a equação 16 [74].

$$\%C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 \times (W)} \times 100\% \quad \text{Eq. 16}$$

onde ΔH_f representa o calor de fusão da amostra, determinado por DSC, ΔH_f^0 representa o calor de fusão para um polímero 100% cristalino e W representa a fração mássica do polímero na composição. Tomou-se o cuidado de subtrair a entalpia dos picos de cristalização a frio do ΔH_f^0 final. Considerou-se $\Delta H_f^0 = 93 \text{ J/g}$ [75] e 139 J/g [2] para o PLA e o PCL, respectivamente.

4.4.4 Análise termodinâmico-mecânica (DMA)

O comportamento termomecânico dos compósitos foi investigado utilizando o ensaio de DMA nos corpos de prova injetados de dimensões 35 × 17 × 3 mm, em um equipamento Perkin Elmer Pyris DMA8, no modo *single catilever*, à frequência de 1 Hz, deslocamento de 50 µm, temperatura de -100 °C – 100 °C e taxa de aquecimento de 3 °C/min.

4.4.5 Resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração nos corpos de prova injetados foram realizados em uma máquina de ensaios universais da marca Instron, modelo 5969, de acordo com a norma ASTM D-638. Utilizou-se célula de carga de 5 kN e velocidade de 5 mm/s. Foi obtida uma curva de tensão (MPa) *versus* deformação (%) para cada amostra. Cinco corpos de prova de cada compósito foram ensaiados e, ao final, calculou-se a média aritmética dos valores obtidos e os respectivos desvios padrões.

4.4.6 Resistência ao impacto

Para o ensaio de resistência ao impacto tipo Izod, seguiu-se a norma ASTM D-256 emizado um equipamento Ceast, modelo Resil 25. Os seguintes parâmetros foram considerados: pêndulo de 1 J e 0,016 J de atrito. Para o cálculo da resistência ao impacto, foi aplicada a equação 17, descrita na norma utilizada [76]:

$$Ri_{amostra} = \left[(J - 0,016) / (e \times 10^{-3}) \right] \quad \text{Eq. 17}$$

onde J representa o trabalho em Joule e e representa a espessura do corpo de prova medido no eixo de entalhe (mm). Ao final, foram obtidos valores de resistência ao impacto em J/m. Foram ensaiados dez corpos de prova de cada compósito e, ao final, calculou-se a média aritmética dos valores obtidos e os respectivos desvios padrões.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Preparação dos compósitos de PCL reforçados com microfibrilas de PLA por extrusão em rosca simples

Inicialmente, foi preparada a blenda PLA/PCL com 50% PLA / 45% PCL / 5% compatibilizante por extrusão em rosca simples. A morfologia dessa blenda, após corte transversal, é apresentada na Figura 16. Observou-se que não foi possível produzir quantidades significativas de microfibrilas de PLA por extrusão direta, visto que a maior parte da morfologia formada se encontra na forma de gotas.

Figura 16: Micrografia de MEV de uma blenda 50% PLA / 45% PCL, após extrusão, com a) menor e b) maior ampliação.

Fonte: Autoria própria.

Além disso, é possível notar que, nessa concentração, a blenda não apresenta um estado de co-continuidade. No trabalho de Wu et al. (2008) [46] para uma blenda PLA/PCL de mesma composição, a análise por MEV mostrou a existência de uma fase dispersa com morfologia fibrilar e os autores atribuíram a estrutura alongada ao PLA e a fase contínua ao PCL, devido a sua elevada tenacidade e baixa viscosidade em relação ao PLA. A Figura 17 apresenta a morfologia encontrada para essa blenda.

Figura 17: Micrografia de MEV da blenda de composição 50% PLA / 45% PCL (corte transversal).

Fonte: Wu et al. (2008) [49].

No grupo de pesquisa em que esse trabalho foi desenvolvido, Gimenes [31], em um estudo com blendas PLA/PCL de mesma concentração da blenda de partida deste trabalho, observou a formação de fibras de PLA após a moldagem por injeção, apresentadas na Figura 18. Isso sugere que a morfologia do polímero pode sofrer influência de acordo com a taxa de cisalhamento aplicada durante o seu processamento em blendas PLA/PCL, visto que a injeção envolve taxas de cisalhamentos mais altas em relação à extrusão.

Figura 18: Micrografias de MEV de uma blenda 47,5% PLA / 47,5% PCL / 5% compatibilizante, após injeção, com a) menor e b) maior ampliação.

Fonte: GIMENES (2017) [31].

A Figura 19 apresenta o histograma de distribuição de tamanho de partícula da blenda PLA/PCL em estudo. É possível observar que as gotas apresentaram uma larga distribuição de diâmetros, mostrando que o tamanho da morfologia obtida após a extrusão não foi uniforme. O diâmetro médio calculado foi de $0,55 \pm 0,18 \mu\text{m}$.

Figura 19: a) Morfologia da blenda PLA/PCL de composição 50% PLA / 45% PCL, após extrusão em rosca simples e b) histograma de distribuição de tamanho das partículas.

Fonte: Autoria própria.

Como não foi possível produzir as microfibrilas de PLA diretamente do processo de extrusão, foi proposto alterar o método de produção de MFC. Para isso, foi necessário investigar a influência da taxa de cisalhamento na morfologia obtida para a blenda PLA/PCL e optou-se por utilizar o reômetro capilar para essa investigação.

5.2 Preparação dos compósitos de PCL reforçados com microfibrilas de PLA por reometria capilar a partir do controle da morfologia da blenda

Nessa etapa, foi feito um estudo reológico da blenda PLA/PCL da etapa anterior, com o objetivo de estudar a influência da taxa de cisalhamento na morfologia obtida. Desse modo, realizou-se um ensaio de reometria capilar à temperatura constante de 200 °C e, ao final, foi construída uma curva reológica de log viscosidade *versus* log taxa de cisalhamento corrigida. A correção de Rabinowitsch foi realizada para a taxa de cisalhamento [80].

Conforme mencionado anteriormente, a morfologia da blenda PLA/PCL em cada taxa de cisalhamento foi investigada por MEV e suas micrografias estão apresentadas na Figura 20. A Figura 20 apresenta também a curva log viscosidade *versus* log taxa de cisalhamento corrigida. Dessa forma, foi possível estudar a influência da taxa de

cisalhamento na morfologia da blenda. É possível observar que a blenda PLA/PCL exibiu, mesmo sob taxas de cisalhamento mais baixas, o comportamento típico de fluidos não-newtonianos, mais especificamente, os polímeros pseudoplásticos, em que a viscosidade não é constante com o aumento da taxa de cisalhamento [80].

De acordo com as micrografias apresentadas na Figura 20, houve a formação de microfibrilas para as três taxas de cisalhamento estudadas. No entanto, para a taxa mais baixa, foi observada a formação de microfibrilas irregulares e, aparentemente, com uma menor orientação em relação às demais taxas em estudo. As taxas de cisalhamento intermediária e alta apresentaram microfibrilas com superfície mais regular e mais orientadas. Além disso, o processo de produção dessa morfologia controlada levaria muito tempo caso fosse utilizada a taxa de cisalhamento mais baixa.

Como as três taxas de cisalhamento resultaram em blendas com morfologia fibrilar, optou-se por trabalhar com a taxa de cisalhamento intermediária, igual a 1880 s^{-1} , para evitar o cisalhamento excessivo dos polímeros durante o controle da morfologia por reometria capilar em uma taxa muito elevada. A partir disso, foi extrudada uma maior quantidade de material e o ensaio foi repetido nas mesmas condições anteriores.

Figura 20: Curva reológica log viscosidade *versus* log taxa de cisalhamento corrigida da blenda PLA/PCL de composição 47,5% PLA / 47,5% PCL / 5% compatibilizante (% em massa) e as morfologias obtidas no estudo sob taxas de cisalhamento constantes.

Fonte: Autoria própria.

Conforme discutido na revisão de literatura, a razão de viscosidade dos polímeros em uma blenda está intrinsicamente relacionada com a morfologia exibida pela fase dispersa. Desse modo, foi feito um estudo do comportamento reológico dos polímeros PLA e PCL puros à temperatura constante de 190 °C, com o objetivo de estudar a razão de viscosidade entre eles. A Figura 21 apresenta os gráficos obtidos.

Figura 21: Curva reológica log viscosidade versus log taxa de cisalhamento corrigida para a) o PCL e b) o PLA puros.

Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 20 é possível comprovar a alta razão de viscosidade dos polímeros quando formam uma blenda, visto que o PLA exibe viscosidades maiores que o PCL em uma mesma taxa de cisalhamento. Na taxa de cisalhamento igual a 100 s^{-1} , por exemplo, o PLA possui viscosidade próxima a 500 Pa.s, enquanto o PCL possui um valor próximo a 100 Pa.s.

No estudo de Wu et al. [49], também foi feito um estudo reológico dos polímeros puros e, de acordo com o modelo abordado pelos autores, quanto menor a viscosidade da fase, maior a tendência de ela se tornar fase contínua. Do mesmo modo, é discutido que o PLA tende a formar estrutura fibrilar mais facilmente que o PCL, devido a sua elevada viscosidade.

A Figura 22 apresenta micrografias da blenda PLA/PCL (corte longitudinal), após reometria capilar sob a taxa de cisalhamento constante igual à 1180 s^{-1} .

Figura 22: Micrografia da blenda 50% PLA / 45% PCL após reometria capilar à taxa de cisalhamento constante igual a 1180 s^{-1} , sob a) menor e b) maior ampliação.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 22-b) é possível notar regiões com ligações físicas entre a matriz de PCL e as microfibrilas de PLA, indicando que houve adesão entre os polímeros, mostrando que o agente compatibilizante atuou no sentido de reduzir a tensão interfacial entre as fases [81]. Os círculos em linha pontilhada vermelha, na imagem de maior ampliação, evidenciam algumas regiões em que houve a formação das chamadas “fibrilas”, que são pontes de ligação entre os polímeros, provavelmente causadas pela presença do copolímero, que se liga à interface de cada polímero, promovendo a adesão. A adesão das fibras à matriz será abordada, posteriormente, nas micrografias após o ensaio de resistência à tração.

Após o estudo reológico dos compósitos, foram obtidas microfibrilas de PLA a partir do controle da morfologia da blenda PLA/PCL. A Figura 23 apresenta micrografias da superfície de fratura para cada compósito, obtidas por MEV, após fratura criogênica e corte longitudinal.

A morfologia fibrilar, obtida utilizando-se o reômetro capilar, se manteve após a extrusão em uma faixa de temperaturas em que somente o PCL funde, conforme

observado na Figura 23. Os círculos em linha pontilhada vermelha da Figura 22-a destacam algumas fibras do C1, por ser o compósito com menor concentração de microfibrilas, que aparecem um pouco menos nesse MEV.

Por outro lado, é possível notar que não houve uma boa distribuição das fibras na matriz, visto que as imagens, em especial as Figuras b e c, apresentam regiões com maior e com menor concentração. A causa desse problema, muito provavelmente, está na extrusora rosca simples utilizada nesse trabalho, que possui baixa taxa de cisalhamento, limitada pelo torque do equipamento. Além disso, extrusoras rosca simples possuem capacidade de mistura bastante limitada, em relação às extrusoras dupla rosca.

Figura 23: Micrografias com microfibrilas de PLA obtidas a partir do controle da morfologia da blenda PLA/PCL, após a etapa de diluição na matriz de PCL (a) C1, b) C2, c) C3 e d) C4).

Fonte: Autoria própria.

A Figura 24 apresenta as micrografias da superfície de fratura de corpos de prova injetados, após fratura criogênica e corte transversal, e o histograma de distribuição de tamanho de partículas. As microfibrilas apresentaram uma menor dispersão dos diâmetros em relação às gotas da blenda de partida (Figura 19). A maior parte dos valores obtidos estão entre 0,1 - 0,4 µm, com exceção do C4 (Figura 24-d), que apresentou microfibrilas com maior diâmetro.

Figura 24: Micrografias dos compósitos, após injeção, e o respectivo histograma de distribuição de tamanho de partícula (a) C1, b) C2, c) C3 e d) C4).

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 5 apresenta o diâmetro médio das gotas, após a extrusão da blenda de partida, e das microfibrilas, a partir do processo de estiramento realizado por reometria capilar.

Tabela 5: Diâmetro médio (μm) das gotas e das microfibrilas, após cada ciclo térmico.

	Após Extrusão ^a	Após Reometria Capilar ^b	Após Extrusão do Compósito ^b				Após injeção do Compósito ^b			
			C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
Diâmetro Médio (μm)	0,55 $\pm$ 0,18	0,41 $\pm$ 0,29	0,17 $\pm$ 0,07	0,17 $\pm$ 0,13	0,29 $\pm$ 0,12	0,34 $\pm$ 0,21	0,40 $\pm$ 0,27	0,27 $\pm$ 0,15	0,38 $\pm$ 0,28	0,65 $\pm$ 0,35

^a Diâmetro médio das gotas; ^b Diâmetro médio das microfibrilas de PLA.

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 5 é possível notar que as microfibrilas produzidas durante a reometria capilar apresentaram diâmetro muito próximo ao das gotas se considerarmos o desvio padrão. A diminuição do diâmetro após a reometria capilar era um fenômeno esperado para esse trabalho. Conforme abordado na revisão da literatura, no trabalho de Fakirov et al. [23], os autores explicam a contribuição do fenômeno de coalescência na formação de microfibrilas em blendas poliméricas durante a etapa de estiramento. As microfibrilas apresentam maior razão de aspecto que as gotas, fazendo com que a sua atuação como reforço para outros polímeros seja mais eficiente.

Com relação às medições para os compósitos, foi possível perceber que, após a extrusão dos compósitos, o diâmetro das microfibrilas de PLA diminuiu de modo significativo, o que indica que houve um estiramento mais pronunciado das microfibrilas nessa etapa. Após a injeção, foi observada uma tendência de aumento no diâmetro médio das microfibrilas. Como esse processamento ocorreu em uma temperatura bastante acima da T_g do PLA, possivelmente as cadeias orientadas conseguiram relaxar, aumentando um pouco o diâmetro encontrado para as microfibrilas.

5.3 Ensaio de FTIR

Com o intuito de avaliar se houve degradação térmica após os sucessivos ciclos térmicos adotados para a preparação dos compósitos, a caracterização estrutural dos compósitos e dos polímeros puros foi realizada por FTIR e os espectros são

apresentados na Figura 25.

Figura 25: Espectro de FTIR para os polímeros PLA e PCL puros e os compósitos.

Fonte: Autoria própria.

O PCL e o PLA são dois poliésteres alifáticos com estruturas químicas bastante similares, de modo que as bandas de absorção esperadas para ambos os polímeros são basicamente as mesmas, conforme confirmado na Figura 25. As bandas na região entre $2980\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ representam os modos de estiramento dos grupos CH_2 e CH_3 . A região entre $1780\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ é característica de absorções de grupos C=O ; entre $1000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ e $1200\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ tem-se absorções referentes ao grupo C-O-C ; e a 1200 cm^{-1} ocorre as absorções de grupos O=C-O (ésteres). Além disso, as bandas de absorção encontradas entre $756\text{--}733\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas às vibrações de longas sequências dos grupos metilenos (acima de 4 $-\text{CH}_2-$) [82,83].

No estudo de Amorin et al. (2014) [84], investigando a degradação térmica do PLA após ciclos subsequentes de extrusão, foram realizados uma série de ensaios de FTIR. Foi possível notar que, ainda que o processo de oxidação do PLA seja esperado somente para temperaturas acima de $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, deve-se considerá-lo também em temperaturas inferiores, devido ao cisalhamento durante o processo de extrusão e a possível presença de oxigênio dentro da extrusora. Os autores observaram que, após 5 ciclos de extrusão, houve o aparecimento de grupos carboxílicos (COOH) a

aproximadamente 1600 cm^{-1} , oriundos do processo de hidrólise que leva à cisão de cadeias.

Comparando-se os resultados de Amorin e colaboradores (2014) [84] com os espectros de FTIR apresentados na Figura 25, conclui-se que, mesmo após os 4 ciclos térmicos realizados para o processo de preparação dos compósitos em estudo, não houve o aparecimento de bandas referentes ao grupo carboxila, que se encontrariam onde na região da linha vermelha pontilhada. Sendo assim, pode-se inferir que o procedimento utilizado para a preparação de microfibrilas de PLA mostrou-se eficiente no sentido de não causar a termodegradação do PLA.

5.4 Ensaio de DSC

As curvas DSC dos compósitos e dos polímeros puros, referentes ao primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento estão apresentadas na Figura 26. A Tabela 6 apresenta as propriedades térmicas dos polímeros PLA e PCL obtidas a partir das curvas DSC.

Figura 26: Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento para os compósitos e os polímeros puros em estudo.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 6: Propriedades térmicas dos polímeros PLA e PCL, calculadas a partir das curvas DSC.

Propriedade	PCL	PLA	C1	C2	C3	C4
$T_{m \text{ PCL-1}^*}$ (°C)	56,3	-	58,3	58,4	59,5	58,3
$T_{m \text{ PCL-2}^*}$ (°C)	55,3	-	55,3	54,8	55,4	55,6
$T_{m \text{ PLA-1}}$ (°C)	-	151,4	155,4	155,4	153,8	154,8
$T_{m \text{ PLA-2}}$ (°C)	-	150,5	155,6	148,2	148,4	150,0
$T_{C \text{ PCL-R}^*}$ (°C)	31,0	-	31,4	32,4	32,0	31,6
%C _{PCL-1}	37,5	-	58,5	58,6	57,8	57,2
%C _{PCL-2}	36,0		36,6	39,5	39,0	40,4
%C _{PLA-1}	-	43,8	11,7	19,8	26,2	30,5
%C _{PLA-2}	-	38,5	8,7	21,6	35,7	33,8

*Os índices 1, R e 2 ao lado da abreviatura dos polímeros se referem ao primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

A T_g é caracterizada em curvas DSC por uma mudança na linha de base da curva, por se tratar de uma transição termodinâmica de segunda ordem. Nas curvas DSC não foi possível observar a T_g dos polímeros nos compósitos. No caso do PLA, isso ocorre porque a sua T_g é sobreposta pela T_m do PCL, que ocorre na mesma faixa de temperatura e, considerando que o PCL está em maior quantidade nos compósitos, não é possível observar a T_g do PLA [85].

Para o PCL, a T_g somente é visível na curva DSC do polímero puro no segundo aquecimento. Isso acontece devido à baixa temperatura em que acontece, por volta de -60 °C, que se encontra muito próxima ao limite máximo de resfriamento do equipamento, por volta de -70 °C. Somente na curva DSC do PLA puro foi possível

observar a T_g do polímero, que ocorreu por volta de 55 °C no primeiro aquecimento e 60 °C no segundo aquecimento.

A T_m dos polímeros puros apresentou valores muito próximos para o primeiro e segundo aquecimentos, conforme apresentado na Tabela 6, e não apresentou divergência em relação aos valores previstos na literatura. Além disso, o PLA e o PCL apresentaram T_m nos compósitos típica à exibida pelos polímeros no estado puro. O PCL apresentou um ligeiro aumento de T_m nos compósitos em relação ao PCL puro no primeiro aquecimento, no entanto, o teor de microfibrilas de PLA não teve influência significativa para esse comportamento, visto que os valores de T_m são muito próximos entre os compósitos.

Esse ligeiro aumento de T_m pode ser atribuído à presença de uma segunda fase mais rígida, que pode dificultar a mobilidade das cadeias de PCL durante a fusão. Houve também um ligeiro aumento da T_m do PLA nos compósitos no primeiro aquecimento, mas é pouco significativo para sugerir alguma justificativa. Não houve mudança significativa de temperatura de cristalização (T_c) entre as curvas.

Na Tabela 6, é possível observar o grau de cristalinidade dos polímeros no primeiro e no segundo aquecimentos. Calculou-se o grau de cristalinidade de acordo com a Eq. 16, considerando-se a entalpia de fusão dos polímeros 100% cristalinos e os valores de entalpia calculados a partir das curvas de aquecimento utilizando-se o software Pyris Manager.

O grau de cristalinidade do PLA diminuiu nos compósitos no primeiro e no segundo aquecimentos, em relação ao polímero puro. É possível inferir que as cadeias de PCL dificultam a cristalização do PLA durante a cristalização a frio, já que o PCL já se encontra no estado fundido quando isso ocorre (acima de 90 °C), diminuindo a %C do PLA em concentrações muito elevadas de PCL [88].

Com relação ao PCL, o grau de cristalinidade do polímero no primeiro aquecimento é maior nos compósitos em relação ao PCL puro. No trabalho de Nam et al. (2006) [84], concluíram que, em polímeros reforçados por fibras, geralmente, as fibras acarretam em uma densidade de nucleação de cristais relativamente alta em sua superfície sob certas condições [89]. Esse também é um comportamento observado para MFC com matriz de PP reforçados com microfibrilas de PET [25]. Sendo assim, é possível dizer que as microfibrilas de PLA atuaram como agentes de nucleação heterogênea para o PCL, interferindo em sua cinética de

cristalização. A cristalinidade do PCL nos compósitos não apresentou dependência com a quantidade de PLA na composição.

Sarasini et al. (2015) [90] reportaram que, em compósitos poliméricos reforçados por fibras naturais, a nucleação heterogênea na superfície do reforço é o principal mecanismo responsável pela cristalização da matriz. Nesses casos, camadas transcristalinas podem ser formadas, porém, dependendo da natureza do reforço e da sua quantidade, a transcristalização pode ser restrita pelo contato fibra-fibra e pela aglomeração, que reduz a área de superfície exposta do reforço. No entanto, em alguns casos, a elevada área superficial das fibras, devido à redução de seu diâmetro, e a redução ou a ausência de aglomeração entre elas, permitem a ocorrência da nucleação heterogênea, até mesmo em teores mais elevados de fibras, acima de 30% em massa.

É possível notar que a %C do PLA diminuiu nas misturas em relação ao PLA puro no segundo aquecimento, repetindo o comportamento observado no primeiro aquecimento. Além disso, os compósitos C3 e C4 apresentaram fusão em dois picos no segundo aquecimento, comportamento característico para o PLA puro. Isso não ocorreu para C1 e C2, porque o teor do polímero nesses compósitos é mais baixo. Não foi observado um aumento significativo, no segundo aquecimento, da %C do PCL nos compósitos em relação ao polímero puro.

5.5. Ensaio de DMA

A Figura 27 apresenta as curvas de $\log E'$ *versus* temperatura.

Figura 27: Curvas de módulo de armazenamento (E') versus temperatura para os compósitos e o PCL puro.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 27, as quedas abruptas observadas nas curvas estão relacionadas à transição vítrea dos materiais. Acima da T_g do PCL, por volta de -65 °C, os compósitos apresentaram valores de E' significativamente maiores em relação ao polímero puro, um comportamento esperado, visto que E' está associado à contribuição elástica do polímero, sendo uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar. Com o aumento do teor de microfibrilas, é esperado um aumento da rigidez dos compósitos, associado ao aumento da contribuição elástica.

A Figura 28 apresenta as curvas de $\tan \delta$ versus temperatura.

Figura 28: Curvas de tan delta (δ) versus temperatura em para os compósitos e o PCL puro.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 28 é possível observar uma tendência de redução da intensidade de $\tan \delta$ com o aumento da concentração de PLA nas misturas. Isso ocorre devido à substituição de uma fração de um polímero flexível (PCL) por outro polímero (PLA) que é extremamente rígido na região de temperatura em que ocorre a T_g do PCL, apresentando picos de $\tan \delta$ com menor intensidade. Conforme discutido no trabalho de López-Rodríguez *et al.* [62], a diminuição do fator de perda com o aumento da quantidade de fase elástica é um efeito comum observado em polímeros semicristalinos e em termoplásticos reforçados por fibras.

A Tabela 7 apresenta os valores de T_g encontrados para o PCL. O PLA puro apresentou valor de T_g próximo a 70 °C, valor de temperatura típico para a região em que ocorre a transição vítrea desse polímero.

Tabela 7: Tg do PCL calculada a partir da curva de tan δ .

Propriedade	PCL	PLA	C1	C2	C3	C4
Tg _{PCL} (°C)	-50,0	-	-46,0	-46,0	-47	-45

Fonte: Autoria própria.

Foi possível observar na Tabela 7 que não houve variação significativa de Tg nos compósitos em relação ao PCL puro. Esse comportamento pode ser atribuído à presença de um polímero rígido (PLA) na mistura, que substitui uma fração do PCL, um polímero flexível a essa faixa de temperatura. Conforme reportado na literatura [2,81,88], esse é um comportamento esperado para misturas PLA/PCL, devido à separação de fases entre os polímeros [83]. Para superá-lo, normalmente são adicionados agentes compatibilizantes ao sistema, que atuam diminuindo a tensão interfacial entre as fases, de modo que possam alcançar melhores propriedades mecânicas [81].

É comum relacionar o fator de perda do material com a sua tenacidade e o seu módulo de elasticidade. No entanto, Cassu e Felisberti (2005) [91] abordam que não é sempre possível fazer uma associação entre os resultados obtidos por ensaios mecânicos e àqueles obtidos por experimentos dinâmico-mecânicos, sendo uma relação principalmente dependente do material em estudo. Neste trabalho, conforme será discutido posteriormente, não foi possível fazer essa correlação do fator de perda com a resistência ao impacto Izod e o módulo de elasticidade dos compósitos em estudo.

5.6 Resistência à tração

A Figura 29 apresenta as curvas tensão *versus* deformação para os compósitos e para os polímeros puros.

Figura 29: Curvas tensão versus deformação dos compósitos e dos polímeros puros, a) deformação entre 0-800% e b) deformação entre 0-10%.

Fonte: Autoria própria.

O comportamento mecânico em tração do PCL puro e do compósito C1 é muito parecido, conforme apresentado na Figura 29. O PCL possui baixo módulo de Young, em torno de 530 MPa, e alta deformação na ruptura, acima de 800%. No compósito C1, o módulo está em torno de 590 MPa e a deformação na ruptura próxima de 500%.

Conforme abordado anteriormente, também foram produzidas microfibrilas de PLA, utilizando-se os mesmos parâmetros no reômetro capilar adotados para a fabricação dos compósitos e, após essa etapa, foram realizados ensaios de tração uniaxial com esse material. Os valores de módulo, resistência à tração e deformação na ruptura dos polímeros puros, dos compósitos e das microfibrilas de PLA são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Valores de módulo, resistência à tração e deformação na ruptura para cada amostra.

Propriedade	PCL	PLA	C1	C2	C3	C4	Microfibrilas de PLA
Módulo de Young (GPa)	0,53 ± 0,04	3,30 ± 0,05	0,59 ± 0,02	0,72 ± 0,02	0,88 ± 0,17	1,04 ± 0,06	2,42 ± 0,04
Resistência à tração (MPa)	27,1 ± 0,9	56,1 ± 5,2	20,0 ± 1,5	18,8 ± 1,1	20,0 ± 0,1	18,7 ± 1,3	13,5 ± 7,96
Deformação na ruptura (%)	> 800,0	4,0 ± 1,3	353,2 ± 168,1	7,2 ± 4,0	5,7 ± 0,5	3,7 ± 0,7	4,03 ± 1,1

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Tabela 9, houve um considerável aumento no módulo de Young dos compósitos com o aumento do teor de microfibrilas de PLA e uma diminuição brusca da deformação na ruptura, especialmente em composições acima de 5% de PLA. Considerando-se apenas os compósitos C1 e C4, foi possível verificar um ganho aproximado de 76,8% no módulo e, em relação ao PCL puro, o C4 exibiu um módulo quase 100% maior (aproximadamente 97%).

Esse comportamento está associado ao maior teor de microfibrilas de PLA nesse compósito e também ao aumento do grau de cristalinidade observado para a matriz de PCL da curva DSC no primeiro aquecimento DSC, que faz com que os compósitos se tornem mais rígidos e, conseqüentemente, tenham maior módulo de Young. Por outro lado, a deformação na ruptura do C4 apresentou queda de aproximadamente 100% em relação ao C1 e ao PCL puro. Esse é um comportamento esperado para polímeros reforçados com fibras.

No trabalho de Ju et al. (2014) [45], estudaram o efeito da adição de fibras biodegradáveis de poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) à matriz de PCL, em composições de 5, 10, 20, 30 e 40% em massa. A Tabela 9 apresenta os resultados de módulo encontrados.

Tabela 9: Valores de módulo para cada amostra.

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PCL	205 ± 17	1550 ± 29
5 PHBV / 95 PCL	277 ± 13	1075 ± 25
10 PHBV / 90 PCL	264 ± 18	702 ± 36
20 PHBV / 80 PCL	347 ± 30	498 ± 25
30 PHBV / 70 PCL	390 ± 17	52 ± 29
40 PHBV / 60 PCL	469 ± 45	23 ± 2

Fonte: Adaptado de JU et al. (2014) [45].

Na Tabela 9 é possível perceber um comportamento similar de aumento de módulo com o aumento da concentração de fibras para os compósitos de PCL reforçados com fibras de PHBV. Notou-se que, com 30% de fibras de PHBV, o módulo aumentou cerca de 90% em relação ao PCL puro, incremento comparável ao observado para o C4. Conforme discutido pelos autores, as fibras de PHBV atuam como “portadoras” da carga e a tensão é transferida da matriz ao longo das fibras, dando origem a uma distribuição de tensões uniforme e eficaz, que resulta em um aumento no módulo dos compósitos.

No entanto, com o aumento do teor de fibras, a deformação na ruptura diminuiu gradualmente, especialmente em concentrações de fibra acima de 20%. Esse também foi um comportamento observado para os compósitos de PCL reforçados com microfibrilas de PLA desenvolvidos nesse trabalho. O PCL é dúctil sob tração e, assim como outros polímeros dúcteis, exibe o fenômeno de estiramento ou “empescoçamento” durante o escoamento. A formação de pescoço tem como consequência o aumento da resistência mecânica do polímero, levando ao rompimento do corpo de prova em valores de tensão e deformação mais altos.

Por outro lado, quando o teor de fibras no compósito aumenta, o efeito de melhoria no comportamento mecânico causado pelo empescoçamento desaparece. Isso ocorre, porque as fibras passam a atuar como impurezas para o compósito, impedindo a mobilidade das cadeias macromoleculares e a orientação das moléculas durante a

tração uniaxial, contribuindo para a redução do alongamento na ruptura das amostras. Adicionalmente, a descontinuidade das fibras no compósito e a imiscibilidade entre os polímeros, tanto o PHBV quanto o PLA com o PCL, fazem com que a tensão e a deformação na ruptura diminuam ainda mais [45].

É possível notar na Tabela 8 que, ao contrário do módulo, a resistência à tração das amostras diminuiu com a adição do PLA e não apresentou variação significativa entre elas. O mesmo comportamento é observado por López-Rodríguez et al. em seu trabalho com blendas PLA/PCL. De acordo com os autores, esse comportamento está relacionado com a imiscibilidade dos polímeros, que faz com que existam interfaces nítidas entre eles, que tendem a se separar, criando vazios, que levam à criação de “rachaduras”, que atuam como amplificadores de tensão quando a deformação é aplicada durante o ensaio de tração [62].

Ainda que o compatibilizante tenha atuado para melhorar a adesão entre o PLA e o PCL, sua dispersão uniforme pela interface não pode ser assegurada, pois foi utilizada uma extrusora rosca simples no processamento da blenda. Desse modo, houveram algumas regiões em que a adesão entre a matriz e as microfibrilas de PLA foi baixa, o que pode ter comprometido a resistência à tração exibida pelos compósitos.

A partir dos valores de módulo de Young das microfibrilas de PLA extraídos das curvas tensão *versus* deformação, foi possível determinar um valor médio e aplicá-lo na Regra das Misturas. Nessa etapa, aplicou-se as equações 4 e 14 para cada compósito, referentes à Regra das Misturas em duas condições: quando as fibras se encontram na direção longitudinal e quando se encontram na direção transversal ao esforço aplicado, respectivamente.

Ao final, os valores teóricos foram comparados aos valores exibidos pelos compósitos fabricados, com diferentes volumes de fibra, durante o ensaio de tração uniaxial, dando origem a um gráfico de módulo *versus* fração volumétrica de fibras (V_F), apresentado na Figura 30. A elaboração desse gráfico tem por objetivo entender se os módulos de Young exibidos pelos compósitos fabricados nesse trabalho estão próximos ao valor teórico determinado pela Regra das Misturas. Além disso, deseja-se determinar se esses valores encontram-se próximos ao limite superior ou inferior do gráfico.

Figura 30: Módulo de Young versus Volume de Fibras (V_F).

Fonte: Autoria própria.

Conforme abordado na revisão da literatura, espera-se que o módulo de Young de um compósito esteja em alguma região delimitada entre os limites superior e inferior [13,16,92]. Nesse contexto, quanto mais esse valor se aproximar do limite superior, mais o material se aproximou a melhor condição, que significa que as fibras apresentaram elevado módulo e orientação paralela à aplicação do esforço mecânico, garantindo sua melhor atuação como reforço para a matriz. Por outro lado, quanto mais próximo o valor do módulo for do limite inferior, mais o material se aproximou da pior condição, sendo um indicativo de que as fibras apresentaram orientação transversal e, provavelmente, terão uma pior atuação como reforço. Desse modo, o gráfico da Figura 30 atua como uma medida de qualidade do compósito preparado.

Na Figura 30, essas curvas estão representadas pela coloração vermelha e azul, respectivamente, e os pontos de cor amarela representam o módulo exibido para cada compósito e o seu respectivo desvio padrão. O módulo de Young dos compostos alcançou, de um modo geral, valores próximos ao limite superior do gráfico, em

especial os compósitos C2 e C3. Com esse resultado, é possível dizer que as microfibrilas exibiram orientação preferencial paralela à direção de aplicação do esforço mecânico. O compósito C1, considerando o desvio padrão, apresentou um valor intermediário. O C4, por outro lado, ainda se encontra mais próximo à curva de limite superior do que à curva de limite inferior, evidenciando que esse compósito apresentou um bom resultado de módulo conforme descrito pela teoria, mas não a melhor condição.

5.7 Resistência ao impacto Izod

A Figura 31 apresenta o gráfico de barras da resistência ao impacto Izod (RI) para os compósitos preparados nesse trabalho e os polímeros puros. A Tabela 11 apresenta os valores encontrados e os respectivos desvios padrões.

Figura 31: Resistência ao Impacto Izod para cada amostra em estudo.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 10: Resistência ao impacto Izod para cada amostra.

Propriedade	PCL	PLA	C1	C2	C3	C4
RI (J/m)	37,5 ± 2,8	23,4 ± 1,1	25,3 ± 2,0	25,3 ± 1,6	22,5 ± 0,6	17,2 ± 5,1

Fonte: Autoria própria.

O comportamento dos compósitos quanto à resistência ao impacto não seguiu às expectativas (Tabela 10). Os compósitos C1 e C2 apresentaram o mesmo valor de RI e os compósitos C3 e C4 registraram valores mais baixos, porém muito próximos entre eles se considerado o desvio padrão. Conforme reportado na literatura [93,94], o aumento do teor de PLA na composição deveria resultar na diminuição da RI, pois o PLA é um polímero frágil à temperatura ambiente e, conseqüentemente, apresenta baixa resistência ao impacto.

Conforme abordado no trabalho de Takayama e Todo (2006) [94], a imiscibilidade do PLA e do PCL tende também a diminuir as propriedades à fratura de misturas PLA/PCL, sendo mais um indicativo da importância de se adicionar um compatibilizante a esse sistema, que atua aumentando a adesão interfacial entre os polímeros. Conforme já mencionado, a má distribuição do compatibilizante durante a extrusão inicial da blenda PLA/PCL resultou em uma molhabilidade não-uniforme entre a matriz de PCL e as microfibrilas de PLA.

Essa molhabilidade não-uniforme pode acarretar na formação de vazios, em função da falha interfacial entre a matriz de PCL e o PLA. Esses vazios têm por consequência a concentração de tensões, que aceleram o início do crescimento de fissuras, diminuindo a energia da fratura. A RI é uma medida da tenacidade e essa é uma propriedade importante para compósitos.

Comparando-se os resultados encontrados com o fator de perda exibido pelos materiais (Figura 28), não foi possível correlacionar as curvas de $\tan \delta$ com a RI dos polímeros. À temperatura ambiente (cerca de 25 °C), a blenda apresentou o maior valor de $\tan \delta$, no entanto, o PCL puro exibiu um valor mais baixo e muito próximo àqueles apresentados pelos compósitos, o que não condiz com os resultados encontrados durante o ensaio de RI Izod das amostras em estudo.

Com relação ao módulo de armazenamento (E'), notou-se que, à temperatura ambiente, o C4 apresentou o maior valor de E' e o C3 e a blenda apresentaram valores muito próximos, chegando ao PCL puro, que teve o menor valor de E' (Figura 27). Traçando-se um paralelo de E' com o módulo de Young (E) exibido pelas amostras, observou-se que ambos seguiram a mesma tendência, no entanto, a variação entre os valores de E' foram muito pequenas, não se mostrando significativas para fazer maiores suposições.

De acordo com a Tabela 6, na curva do primeiro aquecimento do ensaio de DSC houve uma tendência de aumento do grau de cristalinidade do PLA com o aumento do teor de microfibrilas no compósito. Relacionando-se esse resultado com o módulo de Young exibido pelos compósitos, foi possível observar a mesma tendência, isto é, quanto maior a %C do compósito, maior será a sua rigidez. De fato, os compósitos exibiram módulos mais altos em relação ao PCL puro. Sendo assim, é possível sugerir que houve uma correlação direta entre o aumento do grau de cristalinidade do PLA e o crescimento do módulo exibido pelos compósitos, em relação ao PCL puro.

Leluk e Kozlowski (2014) [95] estudaram o comportamento mecânico em tração e em impacto por queda de dardo de compósitos de matriz de PCL reforçados por fibras de linho (FL). Os autores observaram que a maior RI foi alcançada pelo PCL puro e, além disso, a adição de “apenas” 10% em massa de fibras (PCL/10FL) resultou em um valor de RI treze vezes menor. Os compósitos PCL/20FL e PCL/30FL também exibiram a tendência de diminuição de RI, no entanto, a magnitude da redução foi menor em relação à encontrada para o PCL/0FL e o compósito PCL/10FL.

Com relação ao ensaio de tração, observou-se que a adição de fibras de linho resultou no aumento da rigidez dos compósitos. Desse modo, notou-se que os compósitos PCL/10FL, PCL/20FL e PCL/30FL apresentaram módulo de elasticidade 3, 5 e 7 vezes maior, respectivamente, em relação ao PCL puro. Além disso, no que se refere à deformação na ruptura, a adição de 10% de fibras reduziu a elongação superior a 900% do PCL para aproximadamente 8% no PCL/10FL.

Normalmente, a RI aumenta com a incorporação de fibras à matriz polimérica e com o aumento do teor de fibras incorporado. No entanto, no trabalho de Leluk e Kozlowski (2014) foi observada uma tendência de diminuição da RI com a incorporação de fibras. Uma possível justificativa para tal comportamento é a baixa

adesão entre as fases matriz e reforço, que dificulta a transferência de tensão da matriz para as fibras e, além disso, resulta na criação de microfissuras, que induzem à rápida propagação de trincas no material, reduzindo a sua RI [96].

5.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A separação de fases é um fator determinante para entender as propriedades macroscópicas de blendas e de compósitos [97]. O efeito amplificador de tensão geralmente ocorre em uma região da interface com pobre adesão, devido às diferenças nos módulos de Young entre a matriz e a fase dispersa, no caso de blendas, e entre a matriz e o reforço, no caso de compósitos, iniciando pequenos danos nessas regiões, afetando, conseqüentemente, nas propriedades exibidas por esses materiais [98,99]. Desse modo, torna-se muito importante analisar microscopicamente o comportamento das amostras em estudo. A Figura 32 apresenta um MEV da superfície de fratura do C4, após ensaio de resistência à tração até a fratura.

Figura 32: MEV da superfície de fratura do C4, após ensaio de resistência à tração.

Fonte: Autoria própria.

Conforme notado pelos gráficos tensão *versus* deformação das amostras, o C4 apresentou fratura frágil, de modo que, no ponto de carga máxima não é observada a formação de pescoço e, este, coincide com a tensão limite de ruptura do material. Na Figura 32 é possível observar a presença de uma linha branca, indicada por uma seta de coloração vermelha, conhecida como linha de fratura. De acordo com alguns trabalhos reportados na literatura [97,100,101], tais linhas são características de mecanismos de fratura frágil da matriz.

Além disso, a micrografia apresentada na Figura 32 exhibe regiões em que as microfibrilas apresentaram boa molhabilidade da matriz circundante e superfície mais rugosa, devido ao efeito do compatibilizante (as regiões circuladas com linhas pontilhadas vermelhas são exemplos disso). Entretanto, esse não foi um comportamento característico de todo o compósito, visto que também foi possível perceber regiões em que as microfibrilas se apresentam “soltas” na matriz de PCL, em virtude da baixa adesão entre os polímeros PLA e PCL.

Esse comportamento pode ser justificado pela ausência de uma boa mistura durante o processamento da blenda de partida na extrusora simples rosca, de modo que o compatibilizante não se distribuiu de maneira homogênea nos polímeros. Em algumas regiões, inclusive, observou-se um efeito conhecido como “*pull-out*”, muito comum em compósitos reforçados por fibras.

A Figura 33 apresenta micrografias com diferentes ampliações da superfície de fratura do C4, após ensaio de resistência à tração. Na Figura 33-a é possível observar uma superfície típica de *pull-out* da fibra. Sabe-se que essas cavidades são formadas durante a tração uniaxial, quando a tensão aplicada é maior do que a força de adesão na interface entre as duas fases, levando à descolagem do reforço à matriz [101].

Na Figura 33-b é possível notar algumas “fibrilas” na superfície da fibra em destaque, características da deformação plástica da microfibrila durante a fratura. Conforme mencionado anteriormente, os compósitos foram processados em uma faixa de temperaturas acima da T_g do PLA. Sendo assim, ao final da extrusão e da injeção, as fibras encontram-se mais flexíveis, o que permitiu que elas sofressem pequenas deformações plásticas durante o ensaio de RI antes de fraturar. Esse estado em que as microfibrilas se encontram está intimamente ligado à cristalização exibida por elas, já que, por serem “fibras amorfas”, espera-se que apresentem menor

grau de cristalização.

A Figura 33-c apresenta uma região típica de boa adesão entre a matriz e a fibra. Nesse caso, a matriz de PCL “molha” as microfibrilas de PLA e, por isso, a fibra apresenta uma superfície rugosa. A falta de uma boa adesão com a matriz, devido à ausência de compatibilizante na região, faz com que as microfibrilas exibam superfície lisa.

Figura 33: Micrografias do C4 em diferentes ampliações, após ensaio de resistência à tração.

Fonte: Autoria própria.

Com relação ao ensaio de RI, tem-se que a relação entre a morfologia e a tenacidade depende, fundamentalmente, da distribuição do tamanho das fibras e da

adesão entre as fases matriz e reforço, parâmetros que influenciam de modo relevante na resistência ao impacto exibida pelo material. Além disso, a morfologia da superfície de fratura, após o ensaio de resistência ao impacto, deve corresponder com o mecanismo de fratura exibido pela amostra [100].

O diâmetro das fibras é um parâmetro fundamental no mecanismo de fratura exibido pelo material, pois influencia na relação L/D e, por consequência, na transferência de esforço da matriz para as fibras. Fibras com maior diâmetro tendem a formar amplificadores de tensão, resultando em um progresso mais rápido da fratura e, desse modo, tanto a tenacidade quanto a porcentagem de deformação na ruptura tornam-se substancialmente menores [100,102].

A Figura 34 apresenta micrografias da superfície de fratura do C4 após ensaio de RI.

Figura 34: MEV da superfície de fratura do C4, após ensaio de RI Izod, em a) com maior e em b) com menor ampliação.

Fonte: Autoria própria.

É possível observar a presença de linhas de fratura (algumas estão destacadas pelo círculo tracejado vermelho), que, conforme já mencionado, são características de mecanismos de fratura frágil da matriz. Além disso, a maior parte do material apresentou superfície lisa, sem evidências de deformação plástica [66].

Nessas micrografias há regiões com boa e com má adesão das fibras com a matriz na Figura 34-b. Conforme discutido anteriormente, esse foi um padrão de

comportamento exibido por todas as amostras de PLA/PCL estudadas nesse trabalho. A baixa RI e o baixo limite de resistência à tração apresentados pelos compósitos provavelmente estão relacionados a esse comportamento, juntamente com a, também observada, baixa distribuição das microfibrilas de PLA na matriz, devido à baixa capacidade de mistura da extrusora simples rosca em que foi feito o processamento dos compósitos.

6 CONCLUSÕES

A preparação de compósitos de PCL reforçados com microfibrilas de PLA obtidas durante a etapa de processamento em extrusora de rosca simples não foi possível, provavelmente devido à baixa taxa de cisalhamento do equipamento disponível para o trabalho. A investigação da correlação entre a taxa de cisalhamento e a morfologia da blenda PLA/PCL revelou que as microfibrilas de PLA foram obtidas em diferentes taxas de cisalhamento.

Optou-se por trabalhar com a taxa de cisalhamento intermediária, igual a 1880 s^{-1} , para evitar o cisalhamento excessivo dos polímeros. As micrografias de MEV das diferentes etapas empregadas na preparação dos compósitos estudados mostraram que o método desenvolvido permitiu que as microfibrilas de PLA fossem obtidas a partir do controle da morfologia da blenda PLA/PCL com compatibilizante.

Foi possível notar que os compósitos exibiram, de um modo geral adesão não uniforme, de modo que em algumas regiões houve boa molhabilidade das microfibrilas de PLA pela matriz, porém, em outras, as microfibrilas se encontram soltas na matriz de PCL e o fenômeno de *pull-out* foi observado. Esse comportamento indica a ausência de uma boa distribuição durante a extrusão da blenda, devido ao baixo torque da extrusora rosca simples disponível para o trabalho, que resultou em um espalhamento não homogêneo do compatibilizante nos polímeros.

Os ensaios de DSC e DMA evidenciaram que o PLA e o PCL mantiveram nos compósitos as temperaturas típicas de transição térmica dos polímeros puros. Além disso, observou-se o aumento do grau de cristalização do PCL nos compósitos no primeiro aquecimento, em relação ao polímero puro. Isso ocorreu, porque o PLA atuou como um sítio de nucleação heterogênea para o PCL, teoria corroborada posteriormente pelas microscopias ópticas, que mostraram a presença de esferulitos

de PCL nos compósitos.

Com relação ao comportamento mecânico, os compósitos apresentaram um aumento no módulo de Young, que foi maior quanto maior o teor de microfibrilas de PLA na matriz de PCL. Esse comportamento está associado ao aumento do grau de cristalinidade do PCL observado na curva DSC no primeiro aquecimento. O gráfico de Regra das Misturas mostrou que os compósitos apresentaram valores de módulo mais próximos ao limite superior, evidenciando que as microfibrilas de PLA se encontram orientadas paralelas à aplicação do esforço mecânico.

Os compósitos, por outro lado, apresentaram uma queda acentuada da resistência à tração e da resistência ao impacto. A diminuição dessas propriedades está relacionada à adesão não uniforme entre os polímeros, que resulta na formação de vazios, que atuam como amplificadores de tensão, diminuindo a energia de fratura. O aumento do teor de microfibrilas também resultou na diminuição da deformação na ruptura, comportamento esperado para compósitos reforçados com fibras. Comparando-se resistência ao impacto e módulo de Young, o C2 apresentou o melhor balanço de propriedades, exibindo aumento de módulo e diminuição de resistência ao impacto em torno de 30%.

Foi possível produzir compósitos totalmente biodegradáveis com matriz de PCL reforçados com microfibrilas de PLA com boa orientação, adotando-se um processo inovador, a partir do estudo reológico de uma blenda imiscível PLA/PCL, tomando como base o método para a fabricação de MFC, já bastante discutido para poliolefinas. É possível concluir que, em teores iguais ou acima de 10% de microfibrilas de PLA, podem ser obtidos compósitos com matriz de PCL com um bom desempenho mecânico quanto ao módulo de Young, superando a baixa rigidez apresentada pelo PCL puro, que limita algumas de suas aplicações.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A realização desse estudo foi de grande relevância para o grupo de pesquisa no qual esse trabalho foi desenvolvido, que tem investigado a influência da composição e condições de processamento na morfologia, comportamento térmico e mecânico de blendas imiscíveis PLA/PCL. A partir da observação de que, sob determinadas condições de composição e taxas de cisalhamento, a fase de PLA pode apresentar morfologia na forma de fibrilas, foram preparados compósitos com matriz de PCL reforçados com microfibrilas de PLA, a partir de blendas PLA/PCL. Foram obtidos resultados satisfatórios, que podem ser ampliados por meio de estudos complementares, visando melhorias nas propriedades mecânicas e um aprofundamento ainda maior do assunto. Sendo assim, os seguintes tópicos são sugeridos para trabalhos futuros:

- a) utilizar extrusora dupla rosca para a preparação de blendas PLA/PCL compatibilizadas, pois elas possuem uma maior capacidade de mistura em relação às extrusoras rosca simples, promovendo uma melhor distribuição do compatibilizante nos polímeros;
- b) utilizar um método de estiramento de fibras com fluxo elongacional, para a produção de fibras mais uniformes e com diâmetros controlados;
- c) realizar ensaios de difração de raios X de baixo ângulo, com o objetivo de estudar e comparar a cristalinidade e a orientação dos polímeros nos estágios inicial, intermediário e final de preparação dos compósitos de matriz de PCL reforçados com microfibrilas de PLA.

8 REFERÊNCIAS

- [1] WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER, D. W. Progress in Polymer Science The return of a forgotten polymer — Polycaprolactone in the 21st century. v. 35, p. 1217–1256, 2010.
- [2] PATRÍCIO, T.; BÁRTOLO, P. Thermal Stability of PCL/PLA Blends Produced by Physical Blending Process. **Procedia Engineering**, v. 59, p. 292–297, 2013.
- [3] LIU, D. et al. Bamboo fiber and its reinforced composites: structure and properties. **Cellulose**, v. 19, n. 5, p. 1449–1480, 25 out. 2012.
- [4] ARBELAIZ, A. et al. Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly(ϵ -caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, n. 2, p. 224–232, maio 2006.
- [5] TERAMOTO, N. et al. Biodegradation of aliphatic polyester composites reinforced by abaca fiber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 3, p. 401–409, dez. 2004.
- [6] LEE, S.; TERAMOTO, Y.; ENDO, T. Cellulose nanofiber-reinforced polycaprolactone/polypropylene hybrid nanocomposite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 2, p. 151–156, fev. 2011.
- [7] NEPPALLI, R. et al. Poly(ϵ -caprolactone) filled with electrospun nylon fibres: A model for a facile composite fabrication. **European Polymer Journal**, v. 46, n. 5, p. 968–976, maio 2010.
- [8] KHAN, R. A. et al. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced poly(caprolactone) composites: Effect of gamma radiation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 5, p. 3038–3046, 5 set. 2013.
- [9] COVAS, J. A.; CARNEIRO, O. S.; MAIA, J. M. Monitoring the Evolution of Morphology of Polymer Blends Upon Manufacturing of Microfibrillar Reinforced Composites. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 50, n. 3–4, p. 445–467, out. 2001.
- [10] LUNT, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 145–152, 1998.
- [11] ZHANG, X.; PENG, X.; ZHANG, S. W. Synthetic biodegradable medical polymers. In: **Science and Principles of Biodegradable and Bioresorbable Medical Polymers**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 217–254.
- [12] CAMPBELL, F. C. Aluminum. In: **Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials**. Amsterdam: Elsevier, 2006. p. 15–92.
- [13] NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. [s.l.] Blucher, 2016.
- [14] WHITTEN, W. K. **Handbook of Composites**. Boston, MA: Springer US, 1998. v. 32
- [15] RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2000.

- [16] GIBSON, R. F. **Principles of composite material mechanics**. Detroit: McGraw-Hill, Inc., 1994.
- [17] V. YADAMA. **Rule of mixtures**, CE 537, Fall, 2007.
- [18] EVSTATIEV, M.; FAKIROV, S. Microfibrillar reinforcement of polymer blends. **Polymer**, v. 33, n. 4, p. 877–880, jan. 1992.
- [19] FAKIROV, S.; BHATTACHARYYA, D.; SHIELDS, R. J. Nanofibril reinforced composites from polymer blends. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 313–314, p. 2–8, fev. 2008.
- [20] FUCHS, C.; BHATTACHARYYA, D.; FAKIROV, S. Microfibril reinforced polymer–polymer composites: Application of Tsai-Hill equation to PP/PET composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 16, p. 3161–3171, dez. 2006.
- [21] FAKIROV, S.; EVSTATIEV, M.; SCHULTZ, J. M. Microfibrillar reinforced composite from drawn poly(ethylene terephthalate)/nylon-6 blend. **Polymer**, v. 34, n. 22, p. 4669–4679, jan. 1993.
- [22] JAYANARAYANAN, K. et al. Effect of draw ratio on the microstructure, thermal, tensile and dynamic rheological properties of insitu microfibrillar composites. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 6, p. 1738–1747, 2009.
- [23] FAKIROV, S. et al. Contribution of Coalescence to Microfibril Formation in Polymer Blends during Cold Drawing. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 46, n. 1, p. 183–194, 24 fev. 2007.
- [24] FAKIROV, S. et al. Contribution of Coalescence to Microfibril Formation in Polymer Blends during Cold Drawing. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 46, n. 1, p. 183–194, 24 fev. 2007.
- [25] KUZMANOVIĆ, M. et al. Development of Crystalline Morphology and Its Relationship with Mechanical Properties of PP/PET Microfibrillar Composites Containing POE and POE-g-MA. **Polymers**, v. 10, n. 3, p. 291, 8 mar. 2018.
- [26] EVSTATIEV, M. et al. Recycling of poly(ethylene terephthalate) as polymer-polymer composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 42, n. 4, p. 826–835, abr. 2002.
- [27] IWATA, T. Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 11, p. 3210–3215, 9 mar. 2015.
- [28] MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276–277, n. 1, p. 1–24, 1 mar. 2000.
- [29] BRANNIGAN, R. P.; DOVE, A. P. Synthesis, properties and biomedical applications of hydrolytically degradable materials based on aliphatic polyesters and polycarbonates. **Biomaterials Science**, v. 5, n. 1, p. 9–21, 2017.
- [30] FARAH, 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**, v. 107, p. 367–392, dez. 2016.
- [31] GIMENES, D. CAMARGO. **Avaliação do comportamento térmico, morfológico e mecânico de blendas biodegradáveis PLA/PCL compatibilizadas por**

copolímero em bloco de baixa massa molar. 2017. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais). 111 f. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

[32] GUPTA, B.; REVAGADE, N.; HILBORN, J. Poly(lactic acid) fiber: An overview. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 4, p. 455–482, abr. 2007.

[33] ZHANG, C. Biodegradable Polyesters: Synthesis, Properties, Applications. In: **Biodegradable Polyesters: Synthesis, properties, Applications**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 1–24, 2015.

[34] MOCHIZUKI, M.; HIRAMI, M. Structural Effects on the Biodegradation of Aliphatic Polyesters. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 8, n. 4, p. 203–209, abr. 1997.

[35] SASIKALA, C.; RAMANA, C. V. Biodegradable Polyesters. In: **Advances in applied microbiology**. Hyderabad: Academic Press, Inc., 1993. v. 42p. 122.

[36] MOHAMED, R. M.; YUSOH, K. A Review on the Recent Research of Polycaprolactone (PCL). **Advanced Materials Research**, v. 1134, p. 249–255, 2016.

[37] ABRAHAM, G. A.; ROMA, J. S. Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone by iodine charge-transfer complex. p. 714–722, 2002.

[38] WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER, D. W. The return of a forgotten polymer — Polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 1217–1256, 2010.

[39] DIAS, P. DO P. **Blendas biodegradáveis de Poli(ácido láctico) e Poli(ϵ - caprolactona) tenacificadas por compatibilização não-reativa – influência do teor de compatibilizante.** 2016. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais). 119 f. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

[40] LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of polycaprolactone : a review. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 3484–3504, 2009.

[41] SRAVANTHI, R. **Preparation and characterization of poly (ϵ -caprolactone) PCL scaffolds for tissue engineering applications.** 2009. 59 f. National Institute of Technology - Rourkela. 2009.

[42] ZHANG, X.; PENG, X.; ZHANG, S. W. Synthetic biodegradable medical polymers. In: **Science and Principles of Biodegradable and Bioresorbable Medical Polymers**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 217–254.

[43] TICOALU, A.; ARAVINTHAN, T.; CARDONA, F. **A review of current development in natural fiber composites for structural and infrastructure applications.** Southern Region Engineering Conference. Toowoomba: 2010

[44] PAMUK, G. Natural Fibres Reinforced Green Composites. **Tekstilec**, v. 59, n. 3, p. 237–243, 30 set. 2016.

[45] JU, D. et al. Poly(ϵ -caprolactone) composites reinforced by biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fiber. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 67, p. 343–350, jun. 2014.

[46] SARASINI, F. et al. Biodegradable polycaprolactone-based composites reinforced with ramie and borassus fibres. **Composite Structures**, v. 167, p. 20–29, maio 2017.

[47] ARBELAIZ, A. et al. Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly(ϵ -

caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, n. 2, p. 224–232, maio 2006.

[48] GUARINO, V. et al. Polylactic acid fibre-reinforced polycaprolactone scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v. 29, n. 27, p. 3662–3670, set. 2008.

[49] WU, D. et al. Phase behavior and its viscoelastic response of polylactide/poly(ϵ -caprolactone) blend. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 7, p. 2171–2183, jul. 2008.

[50] HARRATS, C.; THOMAS, S.; GROENINCKY, G. **Micro- and nanostructured multiphase polymers blend systems - Phase Morphology and Interfaces**. London: Taylor & Francis, [s.d.].

[51] GARLOTTA, D. A literature review of poly (lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63–84, 2001.

[52] ADSUL, M. G.; VARMA, A. J.; GOKHALE, D. V. Lactic acid production from waste sugarcane bagasse derived cellulose. **Green Chem.**, v. 9, n. 1, p. 58–62, 2007.

[53] LASPRILLA, A. J. R. et al. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 1, p. 321–328, 2012.

[54] ABDEL-RAHMAN, M. A.; TASHIRO, Y.; SONOMOTO, K. Lactic acid production from lignocellulose-derived sugars using lactic acid bacteria: Overview and limits. **Journal of Biotechnology**, v. 156, n. 4, p. 286–301, 2011.

[55] LIM, L.-T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 8, p. 820–852, ago. 2008.

[56] HAMAD, K. et al. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. **Express Polymer Letters**, v. 9, n. 5, p. 435–455, 2015.

[57] AVINC, O.; KHODDAMI, A. OVERVIEW OF POLY (LACTIC ACID) (PLA) FIBRE Part I: Production, Properties, Performance, Environmental Impact, and End-use Applications of Poly(lactic acid) Fibres. **Fibre Chemistry**, v. 41, n. 6, p. 16–25, 2009.

[58] WORK, W. J. et al. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC recommendations 2004). **Pure App**, v. 76, n. 11, p. 1985–2007, 2004.

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

[60] GOMES, A. S.; BARBOSA, R. V.; SOARES, B. G. Agentes Compatibilizantes Não Reativos Para Blendas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 1035, n. 4, p. 19–24, 1992.

[61] BARRETO LUNA, C. B. et al. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 36, n. 1, p. 67, 19 maio 2015.

[62] LÓPEZ-RODRÍGUEZ, N. et al. Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly(ϵ -caprolactone) blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 46, n. 9, p. 1299–1308, set. 2006.

[63] WU, D. et al. Selective Localization of Nanofillers: Effect on Morphology and Crystallization of PLA/PCL Blends. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 212, n. 6, p. 613–626, 15 mar. 2011.

- [64] THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. Characterization of polymer blends: miscibility, morphology and interfaces. **Weinheim: Wiley-VCH**, 2015.
- [65] QUENTAL, A. C. et al. Revisão: blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 438–446, 2010.
- [66] OSTA, A. et al. Synergistic effects in mechanical properties of PLA / PCL blends with optimized composition, processing, and morphology. **RSC Advances**, p. 98971–98982, 2015.
- [67] CHAVALITPANYA, K.; PHATTANARUDEE, S. Poly(Lactic Acid)/Polycaprolactone Blends Compatibilized with Block Copolymer. **Energy Procedia**, v. 34, p. 542–548, 2013.
- [68] NOROOZI, N.; SCHAFER, L. L.; HATZIKIRIAKOS, S. G. Thermorheological properties of poly (ϵ -caprolactone)/polylactide blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 52, n. 11, p. 2348–2359, nov. 2012.
- [69] Data sheet **CapaTM 6500**, 2013.
- [70] MURARIU, M.; DUBOIS, P. PLA composites: From production to properties. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 17–46, dez. 2016.
- [71] **Ingeo TM Biopolymer 2003D Technical Data Sheet For Fresh Food Packaging and Food Serviceware**.
- [72] DECOL, M.; PACHEKOSKI, W. M.; BECKER, D. Compatibilization and ultraviolet blocking of PLA/PCL blends via interfacial localization of titanium dioxide nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45813, p. 20–23, 2018.
- [73] **Product Data Sheet Perstorp CapaTM 7201A**, 2013.
- [74] MANRICH, Silvio. **Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2005.
- [75] KHUENKEAO, T.; PETCHWATTANA, N.; COVAVISARUCH, S. Thermal and Mechanical Properties of Bioplastic Poly (lactic acid) Compounded with Silicone Rubber and Talc. **AIP Conference Proceedings**, v. 80005, p. 1–6, 2016.
- [76] Norma ASTM D256-10E1. **Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**, 2016.
- [77] SANTOS, A. M. C. **Desenvolvimento de uma matriz de fenda instrumentada para o monitoramento reo-óptico do processo de extrusão**. 2015. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). 150 f. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.
- [78] FARIAS, T. M. et al. Utilização da técnica de birrefringência em reômetro multipasse para a diferenciação de grades de poliestireno cristal. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 596–603, 22 set. 2014.
- [79] DEVIPRASAD, V. P. **Studies on the fracture behaviour of polymer blends with special reference to PP/HDPE and PS/HIPS blends**. 2010. Tese (PhD em Engenharia). 141 f. Cochin University of Science and Technology, 2010.
- [80] BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2. ed. São Carlos: Edufscar, 2005.
- [81] CHAVALITPANYA, K.; PHATTANARUDEE, S. Poly(Lactic Acid)/Polycaprolactone Blends Compatibilized with Block Copolymer. **Energy Procedia**, v. 34, p. 542–548,

2013.

[82] CHRIMES, A. F. et al. Microfluidics and Raman microscopy: current applications and future challenges. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 13, p. 5880, 2013.

[83] VILAY, V. et al. Improvement of microstructures and properties of biodegradable PLLA and PCL blends compatibilized with a triblock copolymer. **Materials Science & Engineering A**, v. 527, n. 26, p. 6930–6937, 2010.

[84] AMORIN, N. S. Q. S. et al. Study of thermodegradation and thermostabilization of poly(lactide acid) using subsequent extrusion cycles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 6, 15 mar. 2014.

[85] BROZ, M. Structure and mechanical properties of poly(d,l-lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends. **Biomaterials**, v. 24, n. 23, p. 4181–4190, out. 2003.

[86] WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S. Redução da velocidade de cristalização a frio do PET na presença de poliestireno. **Polímeros**, v. 17, n. 2, p. 113–122, jun. 2007.

[87] FUKUSHIMA, K.; TABUANI, D.; CAMINO, G. Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite. **Materials Science & Engineering C**, v. 29, n. 4, p. 1433–1441, 2009.

[88] WACHIRAHUTTAPONG, S.; THONGPIN, C.; SOMBATSOMPOP, N. Effect of PCL and compatibility contents on the morphology, crystallization and mechanical properties of PLA / PCL blends. **Energy Procedia**, v. 89, p. 198–206, 2016.

[89] NAM, J. Y. et al. Morphology and crystallization kinetics in a mixture of low-molecular weight aliphatic amide and polylactide. **Polymer**, v. 47, n. 4, p. 1340–1347, fev. 2006.

[90] SARASINI, F. et al. Effect of different lignocellulosic fibres on poly(ϵ -caprolactone)-based composites for potential applications in orthotics. **RSC Advances**, v. 5, n. 30, p. 23798–23809, 2015.

[91] FELISBERTI, M. I. Revisão: Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 255–263, 2005.

[92] MCCLORY, C. et al. Thermosetting polyurethane multiwalled carbon nanotube composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, n. 3, p. 1003–1011, 5 ago. 2007.

[93] URQUIJO, J.; GUERRICA-ECHEVARRÍA, G.; EGUIAZÁBAL, J. I. Melt processed PLA/PCL blends: Effect of processing method on phase structure, morphology, and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 41, p. n/a–n/a, 5 nov. 2015.

[94] TAKAYAMA, T.; TODO, M. Improvement of impact fracture properties of PLA/PCL polymer blend due to LTI addition. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 15, p. 4989–4992, 16 ago. 2006.

[95] LELUK, K.; KOZLOWSKI, M. Thermal and mechanical properties of flax-reinforced polycaprolactone composites. **Fibers and Polymers**, v. 15, n. 1, p. 108–116, 28 jan. 2014.

[96] GUPTA, S. K. **A Study on Mechanical Behavior of Bamboo Fiber Based Polymer Composites**. 2014. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica). 23 f. National Institute of Technology.

- [97] NAVARRO-BAENA, I. et al. Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behavior. **Polymer Degradation and Stability**, v. 132, p. 97–108, out. 2016.
- [98] VILAY, V. et al. Characterization of the mechanical and thermal properties and morphological behavior of biodegradable poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) and poly(L-lactide)/poly(butylene succinate- co -L-lactate) polymeric blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 3, p. 1784–1792, 1 nov. 2009.
- [99] JIANG, L.; WOLCOTT, M. P.; ZHANG, J. Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate- co -terephthalate) Blends. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 1, p. 199–207, jan. 2006.
- [100] OSTAFINSKA, A. et al. Strong synergistic effects in PLA/PCL blends: Impact of PLA matrix viscosity. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 69, n. December 2016, p. 229–241, maio 2017.
- [101] JIANG, L.; WOLCOTT, M. P.; ZHANG, J. Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate- co -terephthalate) Blends. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 1, p. 199–207, jan. 2006.
- [102] MATTA, A. K. et al. Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends. **Procedia Materials Science**, v. 6, n. Icmopc, p. 1266–1270, 2014.
- [103] BICALHO, L. A. **Caracterização termo-óptica quantitativa de fibras de poliéster e seus compósitos com polietileno**. 2015. Dissertação (Ciência e Engenharia de Materiais). 70 f. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.
- [104] Book reviews. **Journal of Chemical Education**, A396, p. 396, [s.d.].
- [105] CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- [106] HUA, L.; KAI, W. H.; INOUE, Y. Crystallization Behavior of Poly(ϵ -caprolactone) / Graphite Oxide Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 4225–4232, 2007.
- [107] LIU, J. Y. et al. Fabrication and characterization of polycaprolactone/calcium sulfate whisker composites. **Express Polymer Letters**, v. 5, n. 8, p. 742–752, 2011.
- [108] ZHANG, C. et al. Morphological, Mechanical, and Crystallization Behavior of Polylactide/Polycaprolactone Blends Compatibilized by L-Lactide/Caprolactone Copolymer. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 38, p. 9505–9511, 30 set. 2015.