UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

EDUARDO APARECIDO DE MORAES

**Estudo da influência do teor de acetato de vinila na morfologia e
biodegradabilidade de blendas poli(ácido láctico)/polietileno-co-
acetato de vinila**

São Carlos

2017

EDUARDO APARECIDO DE MORAES

Estudo da influência do teor de acetato de vinila na morfologia e biodegradabilidade de blendas poli(ácido láctico)/polietileno-co-acetato de vinila

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

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

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto

Versão Corrigida

São Carlos

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Moraes, Eduardo Aparecido de

M827e   Estudo da influência do teor de acetato de vinila na morfologia e biodegradabilidade de blendas poli(ácido láctico)/polietileno-co-acetato de vinila / Eduardo Aparecido de Moraes; orientadora Marcelo Aparecido Chinelatto. São Carlos, 2017.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento,

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **EDUARDO APARECIDO DE MORAES.**

Título da dissertação: "Estudo da influência do teor de acetato de vinila na morfologia e biodegradabilidade de blendas poli (ácido lático)/polietileno-co-acetato de vinila"

Data da defesa: 04.12.2017

Comissão Julgadora:

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

Profa. Dra. **Sandra Andrea Cruz**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Dr. **Juliano Marini**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Resultado:

Aprovado

Aprovado

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

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

Dedicatória

*Dedico este trabalho aos meus
pais como forma de agradecer
todo apoio, carinho e amor.
Amo vocês!*

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Marcelo Chinelatto, por ter me aceitado ao seu grupo de pesquisa e ter confiado a mim este trabalho. Além disso, agradeço também pela orientação, paciência, incentivo e apoio durante este mestrado.

À Universidade de São Paulo – Campus II de São Carlos – e, especialmente, ao Departamento de Engenharia de Materiais e a PPG-CEM pela possibilidade de realizar este trabalho dispondo de suas instalações e equipamentos.

Ao DEMa/UFSCar por permitir o uso de suas instalações e disponibilizar equipe para apoio na realização de parte desse trabalho.

Meu muito obrigado a todos os amigos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC que proporcionaram muitos ensinamentos durante esse período. Gratidão pela parceria e principalmente pela paciência no ensinamento das atividades do laboratório.

À toda minha família pelo carinho, compreensão, paciência, apoio e por estar sempre ao meu lado em todas as etapas da minha vida.

RESUMO

Moraes; E. A. **Estudo da influência do teor de acetato de vinila na morfologia e biodegradabilidade de blendas poli(ácido láctico)/polietileno-co-acetato de vinila** 95p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

O descarte inadequado de embalagens poliméricas tem gerado uma grande preocupação mundial. O alto consumo, atrelado ao curto tempo de uso dessas embalagens tem ocasionado um grande passivo ambiental. Diferentemente dos usuais polímeros empregados para este propósito, o poli(ácido láctico) ou PLA é de fonte renovável e pode ser degradado no meio ambiente por ação de microrganismos como bactérias e fungos. Possui grande potencial para produzir sustentavelmente novos tipos de embalagens que sejam ambientalmente amigáveis. No entanto, para isso é preciso modificar algumas propriedades mecânicas para satisfazer sua aplicação, como a ductilidade e tenacidade. Uma boa alternativa para superar essas limitações é misturá-lo mecanicamente a um segundo polímero, produzindo blendas com propriedades melhoradas. Neste trabalho foram preparadas blendas poliméricas entre o PLA e o copolímero aleatório poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] (EVA), com teores de acetato de vinila (VA) de 65% (EVA65) e 90% (EVA90). As blendas foram preparadas por extrusão em dupla rosca co-rotacional interpenetrante. A morfologia e miscibilidade das blendas PLA/EVA foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termodinâmico-mecânica (DMTA). As propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios de tração, flexão em três pontos e resistência ao impacto Izod com entalhe. A influência do teor de VA na biodegradabilidade do PLA foi avaliada por perda de massa e por propriedades mecânicas em tração dos corpos de prova que foram submetidos ao teste de biodegradação em solo e ficaram enterrados por 0, 30, 90, 120 e 150 dias. As curvas DSC e os resultados de DMA mostram que as blendas PLA/EVA90 apresentam uma única temperatura de transição vítrea (T_g), sendo, portanto, miscíveis. Entretanto, as blendas PLA/EVA65 apresentam duas T_g e nítida separação de fases comprovando que são imiscíveis em todas as frações testadas. Mudanças como deslocamento da temperatura de

cristalização do PLA são influenciados pelo aumento do teor de EVA nas blendas. Todas as blendas apresentam melhora nos resultados de flexibilidade e deformação na ruptura, destaque para amostra contendo 20% de EVA65 onde a deformação na ruptura foi 350% maior que o PLA puro. A resistência ao impacto da blenda contendo 30% de EVA65 representou um aumento na tenacidade aproximadamente 2400% em relação ao valor obtido pelo PLA puro. A taxa de biodegradação do PLA foi reduzida com o aumento do teor de EVA nas blendas. Blendas com EVA90 obtiveram maiores perdas de massa que as equivalentes contendo EVA65, revelando também a influência da miscibilidade na taxa de biodegradação do PLA. No entanto, ao final de 180 dias todos os corpos de provas sofreram variação negativa da massa, ou seja, foram biodegradados no solo.

Palavras-chave: PLA2003D. EVA65. EVA90. Blendas poliméricas. Biodegradação em solo.

ABSTRACT

Moraes; E. A. **Study of the influence of vinyl acetate content on the morphology and biodegradability poly(lactic acid)/polyethylene-co-vinyl acetate blends** 95p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

The inadequate disposal of packaging materials has led to a major worldwide concern. The high consumption, together with the short usage time of packaging materials, has created a serious environmental issue. Unlike conventional polymers, poly(lactic acid) or PLA comes from a renewable source and can be degraded by microorganisms (e.g., bacteria and fungi) in the environment. PLA has a great potential for the sustainable development of environmentally friendly materials intended for packaging applications. To do so, however, some of its mechanical properties (e.g., ductility and toughness) must be modified to meet the technical requirement for such applications. A feasible alternative of overcoming these limitations is mechanically blending PLA with a second polymer, producing blends featuring improved properties. In this study, we prepared polymer blends by mixing PLA and the random copolymer poly[(ethylene)-co-(vinyl acetate)] (EVA) comprising vinyl acetate (VA) contents of 65% (EVA65) and 90% (EVA90). The blends were prepared through interpenetrating co-rotating twin screw extrusion. PLA/EVA blend morphology and miscibility were investigated through scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), and dynamic thermomechanical analysis (DMTA). Mechanical properties were determined through tensile, three-point bending, and notched Izod impact strength tests. The influence of VA content on PLA biodegradability was assessed by weight loss measurements as well as tensile tests in specimens submitted to biodegradation in soil, wherein they remained covered for 0, 30, 90, 120, and 150 days. DSC curves and DMTA data showed that the PLA/EVA90 blends presented a single glass transition temperature (T_g), indicating miscibility. On the other hand, the PLA/EVA65 blends presented two T_g as well as marked phase separation, corroborating the immiscibility of all tested fractions. Shifts on the crystallization temperature of PLA are influenced by increased EVA contents

in the blends. All blends showed improved flexibility and deformation at break, particularly that comprising 20% EVA65, which presented an elongation at break 350% higher than pristine PLA. The impact strength of the blend comprising 30% EVA65 evidenced a *ca.* 2400% increase in toughness in comparison with pure PLA. PLA biodegradation rate was reduced by increased EVA contents. EVA90-containing blends displayed greater weight losses than their EVA65-containing counterparts, also revealing the influence of miscibility on PLA biodegradation rate. Nevertheless, after 180 days, all specimens presented weight loss, that is, were biodegraded in soil.

Key words: PLA2003D. EVA65. EVA90. Polymer blends. Soil biodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rota para produção de ácido láctico.....	20
Figura 2 - Estrutura química dos meros formadores do copolímero de EVA: (a) etileno e (b) acetato de vinila.....	24
Figura 3 - Comportamento da Tg para blendas binárias - (a) Miscível, (b) Parcialmente miscível e (c) Imiscível.....	28
Figura 4 - Perfil de rosca de extrusão utilizado na preparação das amostras.	33
Figura 5 - Sistema utilizado no ensaio de biodegradação.....	39
Figura 6 - Resfriamento, primeiro e segundo aquecimentos PLA puro.....	42
Figura 7 - Curvas DSC do segundo aquecimento polímeros puros e blendas PLA/EVA65	43
Figura 8 - Curvas DSC do segundo aquecimento polímeros puros e blendas PLA/EVA90	45
Figura 9 - Variação da Tg das blendas PLA/EVA90 em função da fração mássica	47
Figura 10 - Curvas de DMA para o PLA – (a) E' em função da temperatura e (b) tan δ em função da temperatura.....	48
Figura 11 - Curvas de DMTA para o EVA65 – (a) E' em função da temperatura e (b) tan δ em função da temperatura.....	49
Figura 12 - Curvas de DMTA do EVA90 – (a) E' em função da temperatura e (b) tan δ em função da temperatura.....	50
Figura 13 - Curvas de DMTA do PLA/EVA65 – (a) E' em função da temperatura e (b) tan δ em função da temperatura.....	51
Figura 14 - Curvas de DMTA do PLA/EVA90 – (a) E' em função da temperatura e (b) tan δ em função da temperatura.....	52
Figura 15 - Micrografias de superfície de fratura do (a) EVA90, (b) EVA65 e (c) PLA puros	56
Figura 16 - Micrografias de superfície de fratura de blendas entre PLA/EVA65 – contendo (a) 30% (b) 20% (c) 10% e (d) 5% de EVA65	57
Figura 17 - Distribuição do tamanho de partículas da fase dispersa	58
Figura 18 - Micrografias de superfície de fratura blendas PLA/EVA90 – contendo (a) 30% (b) 20% (c) 10% e (d) 5% de EVA90.....	59
Figura 19 - Curvas tensão VS deformação - (a) EVA 65* (b) EVA 90* e (c) PLA.....	61
Figura 20 - Curvas tensão VS deformação – blendas de PLA/EVA65 sem sofrer biodegradação .	62

Figura 21 - Curvas tensão VS deformação – blendas de PLA/EVA 90 sem sofrer biodegradação.	62
Figura 22 – Propriedades mecânicas em flexão – (a) resistência à flexão e (b) módulo de elasticidade.....	63
Figura 23 - Resistência ao impacto Izod - (a) PLA puro e blendas PLA/EVA65 e (b) PLA puro e blendas PLA/EVA90.....	67
Figura 24 – Variação na massa após ensaio de biodegradação em solo	68
Figura 25 – Microscopias das superfícies do PLA puro em várias ampliações – após 180 dias de biodegradação.....	70
Figura 26 – Microscopias das superfícies das blendas – PLA/EVA90_70:30(esquerda) e PLA/EVA90_90:10(direita), menor e maior perda, respectivamente, após 180 dias de biodegradação.....	71
Figura 27 - Microscopias das superfícies das blendas - PLA/EVA65_70:30(esquerda) e PLA/EVA65_95:05(direita), menor e maior perdas de massa, respectivamente, após 180 de biodegradação.....	72
Figura 28 - Deformação na ruptura para PLA e blendas: PLA/EVA65 e PLA/EVA90, sem biodegradação e após 180 dias de biodegradação.	74
Figura 29 – Módulo elástico - Deformação na ruptura para PLA e blendas: PLA/EVA65 e PLA/EVA90, sem biodegradação e após 180 dias de biodegradação.	75
Figura 30 - Resistência à tração - Deformação na ruptura para PLA e blendas: PLA/EVA65 e PLA/EVA90, sem biodegradação e após 180 dias de biodegradação	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo entre valores do PLA e os polímeros de commodities (PEIXOTO, 2015)	21
Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas do PLA2003D	31
Tabela 3 - Teores de acetato de vinila dos lotes utilizados	32
Tabela 4 - Formulações preparadas.....	32
Tabela 5 - Perfil de temperatura utilizado na extrusão das amostras.	33
Tabela 6 - Perfil de temperatura e parâmetros operacionais usados na etapa de injeção.	34
Tabela 7 - Propriedades térmicas do PLA e das blendas PLA/EVA65	44
Tabela 8 - Propriedades térmicas do PLA e das blendas PLA/EVA90	46
Tabela 9 – Comparativo resultado transição vítrea obtida por DSC e DMTA.....	54
Tabela 10 - Diâmetro médio das partículas da fase dispersa.	58
Tabela 11 - Resultado ensaio de resistência à flexão	64
Tabela 12 - Resistência ao impacto Izod com entalhe das blendas PLA/EVA65 e PLA/EVA90.....	65

LISTA DE SÍMBOLOS

%C	Porcentagem de cristalinidade
ΔG_m	Energia Livre de Gibbs
ΔT	Variação de temperatura
E'	Módulo elástico de armazenamento
E''	Módulo elástico de perda
EVA	Poli(etileno-co-Acetato de Vinila)
m/m	Razão em massa
$\tan \delta$	Razão E''/E'
T_c	Temperatura de cristalização a frio
T_g	Temperatura de Transição Vítreas
T_{g1}	Transição vítrea do componente 1
T_{g2}	Transição vítrea do componente 2
T_m	Temperatura de fusão cristalina
VA	Acetato de vinila
W1	Fração em massa do componente 1
W2	Fração de massa do componente 2
T	Temperatura absoluta
p	Pressão
ΔS_m	Entropia do sistema
ΔH_m	Entalpia de mistura
ΔH_m	Entalpia de fusão cristalina
ΔH_{cc}	Entalpia de cristalização a frio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1 Poli(ácido láctico) - PLA	19
3.2 Biodegradação	21
3.3 Poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] - EVA.....	24
3.4 Blendas poliméricas	25
3.4.1 Miscibilidade e Compatibilidade	26
3.4.2 Blendas PLA/EVA	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 Materiais	31
4.2 Método de preparação e conformação das blendas.....	32
4.3 Método de avaliação das blendas	35
4.3.1 Propriedades térmicas.....	35
4.3.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	35
4.3.1.2 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	36
4.3.2 Caracterização morfológica	36
4.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
4.3.3 Propriedades mecânicas	37

4.3.3.1	Ensaio Mecânico de Tração	37
4.3.3.2	Ensaio Mecânico de Flexão	37
4.3.3.3	Resistência ao Impacto Izod com entalhe	38
4.3.4	Ensaio de Biodegradação	38
4.3.4.1	Variação de perda de massa.....	39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	41
5.2	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	47
5.2.1	Miscibilidade das blendas.....	54
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
5.3.1	Análise da superfície de fratura.....	55
5.4	Ensaio Mecânico de Tração.....	60
5.5	Ensaio Mecânico de Flexão	63
5.6	Resistência ao Impacto Izod.....	65
5.7	Ensaio de Biodegradação.....	68
5.7.1	Avaliação de perda de massa	68
5.7.2	Análise da superfície envelhecida.....	69
5.7.3	Ensaio de tração após 180 dias de biodegradação	73
6.	CONCLUSÕES.....	78
7.	REFERÊNCIAS	80

1. INTRODUÇÃO

O plástico (do grego *plastikos*) foi inventado pelo inglês Alexander Parkes em 1862. O Dicionário de Polímeros BRITO *et al.* (2011) afirma que plástico é o “termo geral dado a materiais macromoleculares que podem ser moldados por ação de calor e/ou pressão”. Até alguns anos atrás, os diversos tipos de plásticos eram obtidos a partir do petróleo, pelo processo de craqueamento da nafta, e posterior polimerização de diferentes monômeros obtidos até massas molares acima de $10.000 \text{ g mol}^{-1}$ (VIANA, 2010).

Desde sua criação, os polímeros vêm sendo muito utilizados, especialmente a partir de meados do século passado, para reduzir custos comerciais e alavancar diferentes mercados, como o das embalagens. As possibilidades de aplicações desses polímeros cresceram grandemente nas últimas décadas, à medida que a ciência produziu outros materiais que aprimoraram suas propriedades.

Atualmente muitos polímeros podem ser sintéticos e estão presentes em diferentes aplicações, sejam para produtos farmacêuticos, agrícolas, químicos ou alimentícios. Os polímeros mais utilizados são: polietilenos (PEBD: polietileno de baixa densidade; PEAD: polietileno de alta densidade; PELBD: polietileno linear de baixa densidade), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), poliuretanos, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) e poliamidas (VARGAS, 2014).

A atratividade dos polímeros está em algumas de suas características como: resistência, durabilidade, proteção contra água e gases, resistência à maioria dos agentes químicos, etc. Entretanto, essas boas características tornam-se um problema ao final da vida útil dos produtos nos quais ele é empregado, geralmente sacolas plásticas e outras embalagens. Isso acontece porque esses materiais poliméricos constituem grande parte dos resíduos sólidos urbanos (RSU) e o aumento significativo desses resíduos é preocupante, pois o plástico pode levar séculos para ser degradado naturalmente, agravando o problema do acúmulo de rejeitos no ambiente (VIANA, 2010; MIGUEL, 2016; ARAÚJO, 2015)

Tendo em vista esse cenário, estudos buscam o desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis, especialmente aqueles que podem ser

produzidos a partir de matéria-prima de fontes renováveis (biopolímeros). Assim, o poli(ácido láctico), ou PLA, tem despertado grande interesse dos pesquisadores e indústrias, por ser um polímero biodegradável e também um biopolímero (ARAÚJO, 2015).

Visando reduzir esse passivo ambiental, o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis tem se tornado uma boa alternativa para atenuar esse problema. Entretanto, o alto custo de produção ainda tem sido um dos fatores mais relevantes para não se estender o uso desses biodegradáveis. A mistura mecânica de polímeros, conhecidas como blendas poliméricas, além de reduzir o custo na produção, pode dar origem a novos materiais que, além de conservar a biodegradabilidade podem promover melhorias nas propriedades mecânicas.

Nesse trabalho, a influência do teor de VA na morfologia e biodegradabilidade de blendas PLA/EVA foi investigada por MEV, DSC e DMA. O comportamento mecânico dessas blendas foi avaliado por ensaio de tração, flexão e impacto Izod. A biodegradabilidade foi monitorada pela perda de massa e variação das propriedades mecânicas em tração conforme norma ASTM D6003.

2. OBJETIVOS

2.1 Principal

O objetivo do trabalho é produzir blendas entre PLA e o copolímero de EVA contendo altos teores de acetato de vinila (VA) visando melhorar a tenacidade do PLA.

2.2 Secundários

Investigar a influência da presença dos diferentes teores de VA nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas das blendas entre PLA/EVA.

Avaliar a biodegradação em solo das blendas produzidas em diferentes intervalos de tempos.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Poli(ácido láctico) - PLA

O poli(ácido láctico), ou PLA, é um poliéster alifático, biodegradável e biocompatível, originado de fonte renovável e por isso, é um material promissor na substituição dos polímeros derivados do petróleo. Sua aceitação no meio científico e mercadológico é fator encorajador para o desenvolvimento de novos produtos biodegradáveis, tornando-se competitivo para aplicações em embalagens em geral.

A produção do PLA oferece diversas vantagens: 1) é proveniente de fontes agrícolas renováveis; 2) sua produção consome quantidades consideráveis de dióxido de carbono; e 3) é compostável, demonstrando ser uma alternativa do ponto de vista ambiental, além de apresentar potencial para aquecer as economias agrícolas. Entretanto, o PLA puro possui limitações que dificultam a aplicação e várias são os estudos visando melhorar suas propriedades físicas e mecânicas, (como flexibilidade, resistência ao impacto) e processamento, através de aditivação e da preparação de mistura com outros polímeros (PEREIRA e MORALES, 2014).

O PLA pode ser obtido por fermentação bacteriana de glicose extraída do milho, conforme fluxograma de produção ilustrado na Figura 1. Seu principal mecanismo de degradação é por hidrólise catalisada por temperatura nas ligações éster seguido da degradação biológica.

O PLA possui dois isômeros L e D, que podem ser sintetizados a partir do L-ácido láctico, D-ácido láctico ou L-D-ácido láctico. Estereocomplexos dos tipos poli(L-ácido láctico) (PLLA), poli(D-ácido láctico) (PDLA) e poli(D, L-ácido láctico) (PDLLA) podem ser produzidos e as propriedades físico-químicas dos polímeros como, temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade do estereocomplexo podem ser alteradas controlando a proporção de cada enantiômero (LASKE, 2015; GARLOTTA, 2002).

Figura 1 - Rota para produção de ácido láctico.

Fonte: autoria própria

O PLA apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) entre $50^\circ C$ e $80^\circ C$ e temperatura de fusão (T_m) por volta de $160^\circ C$. Pode ser comparado em vários aspectos ao poli(tereftalato de etileno) (PET) que atualmente é um dos principais polímeros utilizados pela indústria de embalagens. Assim como outros polímeros semicristalinos, o PLA possui alta resistência à tração, porém, é muito frágil e com baixa resistência ao impacto (tenacidade), fazendo com que suas aplicações comerciais sejam limitadas.

Mesmo com as limitações mecânicas e os custos elevados de produção devido ao grande apelo ambiental, cada vez mais o PLA é utilizado em diversas áreas, tais como médicas, SABIR *et al.* (2009), farmacêuticas, STEVANOVIĆ e USKOKOVIĆ (2009), de embalagens alimentícias, AURAS *et al.* (2004), utilidades domésticas e vestuário (AVINC e KHODDAMI, 2009).

A Tabela 1 compara algumas propriedades do PLA com e outros polímeros comerciais mais comuns, tais como, polipropileno (PP) e PET.

Tabela 1 - Comparativo entre valores do PLA e os polímeros de *commodities* (PEIXOTO, 2015).

Propriedade física	PLA	PP	PET
Densidade relativa (g.cm ⁻¹)	1,24	0,91	1,37
Claridade	Transparente	Translúcido	Transparente
Resistência à tração (MPa)	48 - 110	21 - 37	47
Módulo de Young (GPa)	3,5 - 3,8	1,1 - 1,5	3,1
Deformação (%)	2,5 - 4,5	20 - 800	50 - 300
Temperatura de transição vítrea (°C)	60	0	75
Temperatura de fusão (°C)	153	163	250

A preparação de blendas a partir de polímeros de mais baixo custo tem sido a estratégia adotada para se obter materiais mais baratos, além disso, com o uso de polímeros mais flexíveis espera-se melhorar a ductilidade (permite deformações até o momento da ruptura que resulta em alterações apreciáveis na estrutura) e na tenacidade (absorver energia mecânica) do PLA.

3.2 Biodegradação

A biodegradação é um processo natural e complexo, no qual compostos orgânicos são transformados em compostos simples e, então, redistribuídos no meio ambiente, por meio do ciclo elementar do carbono, nitrogênio e enxofre. Assim, a biodegradação de um polímero é o processo pelo qual microrganismos e suas enzimas consomem este polímero como fonte de nutrientes, em condições normais de umidade, pressão e temperatura (MIGUEL, 2016).

A facilidade de obtenção, baixo custo de produção, baixa densidade específica e possibilidade de produção de vasta gama de produtos fazem dos polímeros um dos materiais mais utilizados na contemporaneidade.

Em 2016 o relatório da Plastics Europe, divulgou um balanço da produção mundial de plástico durante o ano de 2015. Foram mais de 322 milhões de toneladas/ano e desses, quase 40% são usados na produção de embalagens. A grande maioria dos polímeros utilizados atualmente são produzidos a partir de

derivados de petróleo, representando um consumo de aproximadamente 4 a 6% da produção mundial de petróleo. Estima-se que esse consumo pode chegar a 25% no final do século (Plastics - Association of Plastics & Manufacturers, 2016). ´

O alto consumo de derivados de petróleo para a produção de plásticos trouxe não só muita praticidade no cotidiano, mas também alguns inconvenientes, tais como a falta de sustentabilidade no processo produtivo e o grande acúmulo de resíduos devido ao longo tempo de degradação no meio ambiente. Em decorrência disso, um grande passivo ambiental tem sido gerado e dentre todos os resíduos descartados, o plástico é o mais comum e persistente poluidor. Exemplo disso são as chamadas “sopas plásticas”, na qual enormes ilhas de resíduos sólidos foram encontradas nos oceanos (MOORE, 2008; MARA, 2006).

Atualmente, medidas como reciclagem, deposição em aterros, compostagem em biorreatores e incineração são adotadas para minimizar esse problema. Porém, muitas dessas medidas são paliativas e custosas, como por exemplo, o alto custo do processo de reciclagem e/ou a produção de gases tóxicos durante a incineração dos resíduos sólidos. Diante disso, algumas estratégias têm sido adotadas, dentre elas, pode-se destacar o uso de uma nova classe de polímeros, os biodegradáveis, que são degradados por micro-organismos, tais como bactérias, fungos ou algas (PANG, 2010). Também chamados de bioplásticos, essa classe de materiais pode ser oriunda de polímeros naturais ou sintéticos e o desenvolvimento desses polímeros, que podem ser mais facilmente degradados, tem se tornado uma boa alternativa para reduzir esse passivo ambiental e a base para o desenvolvimento sustentável (ZATTERA *et al.*, 2005).

Segundo BUDWILL (1996), um polímero biodegradável promove, em ambiente natural, a degradação resultante da ação de organismos vivos, tais como bactérias, fungos e algas. Esse processo é dependente de diversas variáveis ambientais, tais como: umidade, temperatura, pH e quantidade de oxigênio disponível.

Embora a biodegradação seja definida como a ação proveniente de organismos vivos e que, geralmente, acontece por meio de reações enzimáticas, ela pode ser iniciada ou ocorrer de forma simultânea por mecanismos de degradação abióticos como a fotodegradação e hidrólise simples. Portanto, o termo

biodegradação indica o predomínio da atividade biológica no processo (PANGET, 2010; REDDY, 2003).

Além do conhecimento da estrutura química é necessário compreender os mecanismos pelos quais os materiais poliméricos são biodegradados. A biodegradação do PLA ocorre em dois processos: 1) degradação hidrolítica das ligações ésteres através de reação com água, obtendo-se cadeias poliméricas de baixa massa molar e oligômeros (polímeros hidrobiodegradáveis); e 2) degradação biológica, em ambiente aeróbico os microrganismos que possuem a enzima hidrolase utilizam as moléculas de baixa massa molar como nutriente, convertendo-as em dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), água (H_2O) e biomassa microbiana (EINDHOVEN, 2011; SILVEIRA, 2015).

Devido ao grande apelo ambiental, atualmente o uso de polímeros biodegradáveis tem aumentado mundialmente. Entretanto, quando comparado às poliolefinas, o uso desses polímeros ainda é pouco favorável em decorrência do alto custo de produção e também da baixa flexibilidade. Hoje em dia existem alguns polímeros biodegradáveis já bastante conhecidos, dentre os polímeros naturais, pode-se destacar a celulose e a quitosana, que são muito utilizadas para produção de embalagens alimentícias. Dentre os polímeros sintéticos, podem ser destacados os poliésteres, tais como, poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e o poli(ácido láctico) (PLA) (MARA, 2006).

As ligações ésteres presentes nos polímeros naturais conferem a eles uma maior facilidade durante o processo de degradação, ou seja, são degradados mais facilmente quanto comparados aos polímeros sintéticos (LENZ, 1993).

3.3 Poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] - EVA

O poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)], ou EVA, é um copolímero aleatório contendo unidades de repetição de etileno e de acetato de vinila. A Figura 2 exibe a estrutura química dos meros que formam o EVA.

Figura 2 - Estrutura química dos meros formadores do copolímero de EVA: (a) etileno e (b) acetato de vinila

As propriedades do EVA podem ser alteradas através do ajuste no teor de acetato de vinila (VA) presente na composição do copolímero, podendo mudar de um material termoplástico semicristalino, para baixos valores de VA, para uma borracha ou um termoplástico amorfo (SUNG *et al.*, 2005).

Os copolímeros de EVAs comerciais geralmente apresentam teores de VA que variam de 2 a 50% (m/m). Para teores de VA acima de 50% (m/m), a densidade torna-se tão elevada que o copolímero de EVA se apresenta completamente amorfo (SALYER, 1971).

O baixo custo de produção e a grande aplicabilidade comercial fazem com que o EVA seja amplamente utilizado industrialmente. É comumente utilizado na indústria calçadista, como uma alternativa para o couro, devido a sua característica de flexibilidade e possibilidade de processamento térmico (ZATTERA *et al.*, 2005).

Recentemente, pesquisadores descobriram que quando incorporado em argamassa ou no concreto, o EVA traz melhorias consideráveis nas propriedades físicas desses materiais (YANG *et al.*, 2015). Segundo SHINOHARA (2012, p.49) também foram encontrados bons resultados ao incorporar o EVA em ligante asfáltico, uma vez que este apresentou “superioridade quanto à elasticidade, resultando em uma maior resistência à deformação”.

Por apresentar ótima flexibilidade em temperatura ambiente, o EVA está presente em vários setores da indústria, tais como, calçadista (ZATTERA *et al.*, 2005), construção civil (AZEVEDO, *et al.*, 2009) e de embalagens alimentícias (BRESSAN *et al.*, 2007). Além disso, o aumento do teor de VA nos copolímeros de EVA tem se mostrado uma boa maneira de se conseguir melhorias nas propriedades mecânicas de novos materiais produzidos

Alguns estudos apontam que o EVA pode trazer algumas melhorias na resistência ao impacto em temperatura ambiente do polipropileno, um homopolímero termoplástico, assim como PLA. Atualmente EVAs com altos teores de VA são encontrados no mercado possibilitando assim novas pesquisas na área (SOUZA JR, 2017).

3.4 Blendas poliméricas

A IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry define blendas poliméricas como mistura física entre dois ou mais polímeros sem que ocorra ligação química primárias entre os envolvidos, sendo que a interação entre as cadeias é predominantemente secundária (“Introduction of Polymer Blend,” n.d.).

A produção de blendas poliméricas com dois ou mais polímeros diferentes possibilita a obtenção de várias combinações de propriedade do material resultante, principalmente de uma maneira mais econômica do que pela síntese de novos polímeros, além disso, é possível obter novos polímeros que possibilitem produtos

comercialmente viáveis com propriedades físico-químicas intermediárias ou até superiores à dos polímeros constituintes (BROWN, 2002; RAMILI, 2012).

As blendas poliméricas são podem ser classificadas de acordo com seu método de preparação, sendo que os dois principais métodos de obtenção das misturas são, mistura mecânica no estado fundido ou por solução. As blendas produzidas por mistura mecânica no estado fundido são obtidas através da fusão de dois ou mais polímeros no estado fundido. Além do calor são submetidos a trabalhos mecânicos, favorecendo a mistura dos polímeros devido à aumento da taxa de cisalhamento. Na técnica de solução o polímeros é adicionado à solventes que são evaporados após completa dissolução dos polímeros. Como a solubilização é um processo físico, não ocorre mudança na estrutura química dos polímeros, e como resultado, é obtido um filme sólido da blenda produzida (CABRAL, 2017; THOMAS, 2015; WORK, 2004).

Quando dois ou mais polímeros são misturados, a estrutura da fase do material resultante pode ser miscível ou imiscível. A alta massa molar dos polímeros faz com que a entropia de mistura seja relativamente baixa, consequentemente, são necessárias interações específicas para obter misturas, miscíveis ou homogêneas em escala molecular. Como resultado, a maioria das blendas poliméricas são imiscíveis e precisam ser compatibilizadas (KONING, 1998).

3.4.1 Miscibilidade e Compatibilidade

A morfologia das fases presentes na mistura define a miscibilidade da blenda, que podem ser de três tipos: miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis, e isso independe do processo de preparo, mas sim da interação entre os polímeros constituintes da blenda (QUENTAL *et al.*, 2010).

As blendas que não apresentam segregação entre as fases dos componentes envolvidos, são chamadas de miscíveis e possui morfologia homogênea. As parcialmente miscíveis apresentam duas fases, pois ocorre a solubilização parcial de um polímero no outro, enquanto que as imiscíveis apresentam separação de fase formando sistema heterogêneo de duas ou mais fases.

A miscibilidade representa o estado físico entre os componentes da blenda e é descrito pela termodinâmica. De acordo com a Equação 1 a variação da energia livre de Gibbs define a miscibilidade das blends. Onde: $\Delta G_m > 0$ a blenda é imiscível, $\Delta G_m < 0$ miscível e $\Delta G_m = 0$ ela se encontra em equilíbrio dinâmico

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad T, p = \text{constantes} \quad (1)$$

sendo, ΔG_m = variação da energia livre molar, ΔH_m = variação molar da entalpia da mistura, ΔS_m = variação molar da entropia da mistura e T = temperatura absoluta. Como a temperatura absoluta é sempre maior que zero e como durante um processo de mistura a variação da entropia é sempre positiva, o segundo termo ($T\Delta S_m$) da Equação 1 produzirá valores sempre positivos. Como os polímeros possuem alta massa molar, o arranjo dentro do reticulado é restrito, com isso, os valores de ΔS_m , ficam quase nulos, pois são dependentes desses arranjos. Um aumento exagerado na temperatura pode degradar o polímero, assim, o que definirá os valores de ΔG_m será prioritariamente o ΔH_m . Em geral, a maioria das blends é imiscível, exceto nos casos onde acontecem interações específicas e fortes, como é o caso das interações do tipo dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e interações iônicas. Portanto, a variação de entalpia representa essas interações que acontecem durante processo de separação e formação de novas ligações químicas.

Para que aconteça a miscibilidade é necessário que o valor de ΔG_m seja negativo e sua derivada segunda em relação à fração volumétrica do segundo componente (ϕ_2) deverá ser maior que zero em todas as composições. (Eq. 2)

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

Um dos métodos mais utilizados para avaliar a miscibilidade de blends poliméricas é pela análise da temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g , pode ser detectada por diversas técnicas, como por exemplo a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a análise termodinâmico-mecânica (DMA). Geralmente a técnica de DSC é a mais utilizada por ter maior versatilidade e velocidade, no entanto, a técnica DMA é mais sensível e pode detectar variações no módulo de armazenamento e transições onde o componente encontra-se em baixas

concentrações, por isso, tem sido utilizada de forma complementar às análises de DSC.

A Figura 3 traz um resumo de como são exibidos os sinais das T_g 's para misturas de acordo com a miscibilidade do material produzido. Para blendas miscíveis (a) uma única T_g é exibida em posição intermediária às dos constituintes; (b) em blendas parcialmente miscíveis é exibida mais de uma T_g que estão deslocadas em relação aos componentes puros e correspondem às diferentes fases; (c) blendas imiscíveis exibem mais uma T_g que apresentam valores iguais às T_g 's, influenciadas pela composição dos componentes puros.

Fonte: adaptado de Livro (Kalogeris, 2016, p.73)

Figura 3 - Comportamento da T_g para blendas binárias - (a) Miscível, (b) Parcialmente miscível e (c) Imiscível

Para blendas miscíveis é possível prever teoricamente a T_g de todas as composições da blenda. Para aplicação dessa condição é necessário que haja ao menos 20°C de diferença entre as T_g 's dos componentes puros. A fração de cada componente da blenda também tem influência na intensidade do sinal que é revelado pelo equipamento.

A Equação de Fox (eq. 3) é capaz de prever teoricamente o valor de T_g de uma blenda que atenda as condições acima:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (3)$$

Onde w_1 e w_2 são frações em massa, T_{g1} e T_{g2} as temperaturas de transição vítrea dos componentes 1 e 2 e T_g é a temperatura de transição vítrea teórica da blenda.

Compatibilização é um processo de modificação das propriedades interfaciais em mistura de polímero imiscível, resultando em redução da interface coeficiente de tensão, formação e estabilização da morfologia desejada.

3.4.2 Blendas PLA/EVA

Segundo GAJRIA *et al.* (1996) o PLA é miscível com o poli (acetato de vinila) (PVAc), porém, é imiscível com polietileno (PE), que são os precursores do EVA. Uma possível compatibilidade entre o PLA e EVA deve ser alcançada por meio de ajuste do teor de VA no copolímero de EVA sem a necessidade do uso de compatibilizantes.

De acordo com YOON *et al.* (1999), a mistura de PLLA/EVA85, que contém 85% VA presente no EVA (EVA85), produziu blendas miscíveis em todas as composições. Já blendas preparadas na proporção PLLA/EVA70, como o mesmo PLLA, formaram misturas imiscíveis em todas as composições. A morfologia das misturas de PLA/EVA pode ser ajustada pelo teor de VA nos copolímeros EVA e também pelo teor de EVA nas misturas.

SINGLA *et al.* (2016) observaram que blendas de PLLA / EVA (70/30) que continham de 7,5% a 40% VA presente no EVA, ou seja, EVA7,5 e EVA40, levaram a um aumento significativo de 2 a 4 vezes no alongamento na ruptura e resistência ao impacto. Com isso, concluíram que a incorporação do copolímero de EVA no PLA diminuiu a cristalinidade e aumentou substancialmente a sua flexibilidade. A tenacidade e ductilidade crescem significativamente com um aumento no teor de EVA.

Recentemente, os mesmos autores, SINGLA *et al.* (2016), prepararam blendas PLLA/EVA (80/20) com valores mais elevados de VA no copolímero EVA. Observou-se que o EVA com um teor de VA de 50%, EVA50, a resistência ao impacto do PLA foi aumentada em 30 vezes.

Tendo em vista que uma possível compatibilização entre blendas PLA/EVA pode ser conseguida apenas com a variação do teor de VA presente no copolímero, o EVA tem se mostrado uma boa alternativa para suprir a deficiência do PLA.

A busca por trabalhos sobre blendas entre PLA/EVA pode ser encontrado com facilidade na literatura, porém, quase que na totalidade, os estudos utilizam de EVA com baixos teores de VA produzindo e tem como escopo melhorar as propriedades mecânicas do PLA. No entanto, são raros os casos onde a biodegradabilidade das blendas produzidas são avaliadas, como no trabalho de Van Cong *et al.*, (2012) que produziram blendas PLA/EVA40, que além de exibirem significativa melhora nas propriedades físicas do PLA foram decomposta em solo agrícola vietnamitas.

A produção de blendas entre PLA/EVA tem se mostrado uma boa alternativa para melhorar as propriedades mecânicas do PLA, porém, atualmente novos EVAs com altos teores de VA estão disponíveis no mercado possibilitando assim novos estudos. De forma idealizada espera-se superar essas limitações mecânicas do PLA sem, contudo, afetar sua principal característica, que é a sua biodegradabilidade.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

No presente trabalho o PLA utilizado foi o Ingeo®2003D da NatureWorks, com teor máximo de isômero D de 4% (Di MAIO *et al.*, 2015). É uma resina termoplástica utilizada em embalagens de alimentos, em geral é transparente e pode ser utilizada em sua forma natural ou em blendas é um biopolímero de massa molar elevada que pode ser processado facilmente em equipamento de extrusão convencional. É biodegradável e biorreabsorvível.

Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas do PLA2003D

Propriedade física	PLA INGENIO 2003D	Método ASTM
Densidade relativa (g.cm ⁻¹)	1,24	D792
MFI, g/10 min (210°C, 2,16 kg)	6	D1238
Resistência à tração na ruptura (MPa)	53	D882
Resistencia à tensão máxima (MPa)	60	D882
Módulo de tensão (GPa)	3,5	D882
Mn*,g/mol	114317	-
Mw*,g/mol	181744	-
DMM*	1,59	-

*medido em equipamento GPC

Fonte: Adaptado de (Silva *et al.*, 2014) (Di Maio, 2015)

Foram utilizados dois tipos de EVA produzido pela Lanxess® do Brasil. O Levamelt 900 (EVA90) e Levamelt 650 (EVA65) ambos são copolímeros aleatórios de etileno e de acetato de vinila. Apresentam, respectivamente, 90 e 65% (m/m) de acetato de vinila (VA), conforme Tabela 3, que exhibe também os valores do teor de VA encontrado durante análise das amostras de EVA através da técnica de termogravimetria (TGA).

Tabela 3 - Teores de acetato de vinila dos lotes utilizados

Propriedade física	EVA65	EVA90
Densidade relativa (g.cm ⁻¹)	1,05	1,15
Temperatura de transição vítrea	-20	20
Teor nominal de VA (%)	65,0 ± 2,0	90,0 ± 3,0
Teor obtido de VA (%)	66,7 ± 0,6	93,4 ± 0,5

*ASTM 1238.

4.2 Método de preparação e conformação das blendas

Foram preparadas blendas entre PLA/EVA nas concentrações 5, 10, 20 e 30 m/m(%) de EVA. As composições preparadas estão mostradas na Tabela 4. Sendo que são três polímeros puros e oito blendas, totalizando onze amostras distintas a serem analisadas.

Tabela 4 - Formulações preparadas

Formulação	Polímero	Proporção em massa	Nomenclatura
1	PLA	100%	PLA
2	EVA 650	100%	EVA65
3	EVA 900	100%	EVA90
4	PLA - EVA 650	95% - 05%	PLA/EVA65_95:05
5	PLA - EVA 650	90% - 10%	PLA/EVA65_90:10
6	PLA - EVA 650	80% - 20%	PLA/EVA65_80:20
7	PLA - EVA 650	70% - 30%	PLA/EVA65_70:30
8	PLA - EVA 900	95% - 05%	PLA/EVA90_95:05
9	PLA - EVA 900	90% - 10%	PLA/EVA90_90:10
10	PLA - EVA 900	80% - 20%	PLA/EVA90_80:20
11	PLA - EVA 900	70% - 30%	PLA/EVA90_70:30

As amostras foram secas a 60°C por 12 horas e processadas em extrusora dupla rosca co-rotacional interpenetrante M19 da B&P Process and System com diâmetro de rosca de 19 mm, razão L/D (comprimento/diâmetro) correspondente a 25, rotação de rosca de 100 rpm e vazão de 1,5 kg.h⁻¹. A Figura 4 mostra o perfil de rosca utilizado na preparação das blendas.

Retirado de (SOUZA, JR, 2017).

Figura 4 - Perfil de rosca de extrusão utilizado na preparação das amostras.

O perfil de temperatura utilizado na extrusão das blendas foi ajustado de acordo com as composições das blendas. Na Tabela 5 é exibido o perfil de temperatura que foram utilizados na preparação das formulações por extrusão.

Tabela 5 - Perfil de temperatura utilizado na extrusão das amostras.

Formulações	Temperatura (°C)				
	*Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	**Zona 5
PLA	170	170	170	170	175
PLA/EVA65_95:05	160	170	170	170	173
PLA/EVA65_90:10	160	170	170	170	173
PLA/EVA65_80:20	160	170	170	170	171
PLA/EVA65_70:30	160	170	170	170	170
PLA/EVA90_95:05	160	170	170	170	173
PLA/EVA90_90:10	160	170	170	170	173
PLA/EVA90_80:20	160	170	170	170	171
PLA/EVA90_70:30	160	170	170	170	170

* Zona de alimentação; ** Matriz da extrusora.

A moldagem por injeção das blendas e polímeros puros foi realizada após secagem dos mesmos em estufa com circulação de ar, a aproximadamente 60°C por 12 horas. Após a extrusão, os polímeros puros e as blendas foram injetados utilizando um equipamento Arburg Allrounder modelo 270V 300-120. Foram injetados corpos de prova de tração e flexão segundo as normas ASTM D638-03 e ASTM D790-00, respectivamente. A Tabela 6 apresenta o perfil de temperatura e demais parâmetros operacionais utilizados no processo de moldagem por injeção.

Tabela 6 - Perfil de temperatura e parâmetros operacionais usados na etapa de injeção.

Formulações	Temperaturas							Parâmetros operacionais	
	*Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	**Zona 5	T. Molde (°C)	Pressão de Injeção (bar)	Pressão de Recalque (bar)	Contra pressão (bar)
PLA	165	170	172	172	175	45	1050	800	40
PLA/EVA65_95:05	165	170	172	172	175	45	1060	800	40
PLA/EVA65_90:10	165	170	172	172	175	45	1070	800	40
PLA/EVA65_80:20	165	170	172	172	175	45	1120	800	40
PLA/EVA65_70:30	165	170	172	172	175	45	1250	800	40
EVA65	120	145	165	170	175	5	900	700	50
PLA/EVA90_95:05	165	170	172	172	175	45	1070	800	40
PLA/EVA90_90:10	165	170	172	172	175	45	1080	800	40
PLA/EVA90_80:20	165	170	172	172	175	45	1150	800	40
PLA/EVA90_70:30	165	170	172	172	175	45	1350	800	40
EVA90	120	145	165	170	175	23	900	700	50

* Zona de alimentação; ** Bico de injeção.

4.3 Método de avaliação das blendas

4.3.1 Propriedades térmicas

4.3.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas foram realizadas em equipamento da marca PerkinElmer DSC 8000, em atmosfera de gás nitrogênio inerte com fluxo de 20 mL/min. Como estabelecido pelo fabricante antes da realização dos experimentos a temperatura e entalpia foram calibradas com índio. As massas das amostras ficaram em torno de 8 mg. As corridas foram realizadas no intervalo de -50 a 190°C, a razão de aquecimento e de resfriamento foi de 10°C/min. O procedimento térmico foi dividido nas seguintes etapas: 1ª) Isoterma a -50°C por 1 min, 2ª) Aquecimento de -50 a 190°C; 3ª) Isoterma a 190°C por 2 min; 4ª) Resfriamento de 190 a -50°C; 5ª) Isoterma a -50°C por 1 min e 6ª) Aquecimento de -50° a 190°C.

Para eliminação do histórico térmico, um primeiro aquecimento seguido de resfriamento, foi executado de forma prévia e comum à todas as amostras. A miscibilidade das blendas PLA/EVA foi analisada a partir das curvas do segundo aquecimento

Para calcular o grau de cristalinidade (X_c) foi aplicada a equação a seguir (CANEVAROLO, 2006).

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{W\Delta H_{m^\circ}} \times 100 \quad (4)$$

Sendo:

X_c = Grau de cristalinidade em %

ΔH_{m° = Entalpia de fusão do polímero hipotético com 100% cristalinidade

W = Fração de massa do componente da blenda

ΔH_m = Entalpia de cristalização da blenda

ΔH_c = Entalpia de cristalização à frio

Segundo STLOUKAL *et al.* (2014) para o PLA o valor de ΔH_m° é 93,1 J/g, que foi adotado para calcular a cristalinidade das blendas.

4.3.1.2 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A técnica de DMTA é utilizada para analisar o comportamento mecânico dos materiais estudados em função do fornecimento de temperatura. Outra função é investigar a miscibilidade entre as blendas produzidas. As amostras para análise foram preparadas a partir de corpos de prova de tração. O teste foi realizado em equipamento da marca PerkinElmer 8000 DMA no modo de operação dual cantiliver, com variação de temperatura de -100°C a 200°C, taxa de aquecimento de 3°C min⁻¹ e frequência de 1Hz. As curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura e de tangente de perda (tan δ) em função da temperatura foram utilizadas nas análises dos resultados das blendas e polímeros puros.

4.3.2 Caracterização morfológica

4.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura e caracterização morfológica foram realizadas na seção transversal das superfícies de fratura dos polímeros puros e das blendas entre PLA/EVA. Corpos de prova de tração moldados por injeção foram imersos em nitrogênio líquido por 2 minutos e em seguida fraturados. As amostras foram coladas por uma fita adesiva de carbono de dupla face com a parte de interesse voltada para cima. Na sequência foram recobertas com deposição de platina por pulverização catódica (Sputtering). O equipamento utilizado para análises foi MEV modelo FEI XL50 da marca Phillips Scanning Electron Microscope, operando em 5kV. O método de operação foi via detector de elétrons secundários. As imagens foram analisadas com apoio do software ImageJ 1.50i, onde foram determinados o tamanho médio de 300 partículas.

As superfícies dos corpos de prova de tração após 180 dias enterradas em solo também foram analisadas por MEV. Nesse caso, as amostras passaram por limpeza em água corrente antes de serem analisadas segundo as mesmas condições descritas acima.

4.3.3 Propriedades mecânicas

4.3.3.1 Ensaio Mecânico de Tração

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D638 em equipamento da marca Instron modelo 5969. Os corpos de provas utilizados são do tipo I, moldados por injeção com medidas de 165 mm x 13 mm x 3,2 mm. A distância entre as garras foi de 110 mm, velocidade de deslocamento de 5 mm/min e célula de carga de 50kN. Valores de tensão de ruptura (σ_r), tensão de escoamento (σ_y), módulo elástico (E), deformação na ruptura (ϵ_r) e deformação de escoamento (ϵ_y) foram calculados. Os valores obtidos foram retirados da média aritmética dos ensaios que foram realizados em cinco corpos de prova de cada amostra. As curvas tensão *versus* deformação foram apresentadas a partir da média aritmética dos cinco ensaios de tração realizados em cada amostra.

4.3.3.2 Ensaio Mecânico de Flexão

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D790 em equipamento da marca Instron modelo 5969, os corpos de prova foram moldados por injeção. Os testes que foram realizados em replica (5 ensaios de cada amostra), no modo de *Flatwise*, menor inércia, com distância entre apoios de 51,2 mm, velocidade de 1,36 mm/min e taxa de deformação de 0,01 mm/mm/min com deformação máxima de 5%. Os resultados foram retirados da média aritmética dos cinco corpos analisados.

4.3.3.3 Resistência ao Impacto Izod com entalhe

O ensaio de resistência ao impacto Izod foi realizado de acordo com a norma ASTM D256-10 em equipamento da marca NZ Philpolymer - modelo XRL – 400. As dimensões dos corpos de provas foram 63,5 x 12,7 x 3,2 mm e profundidade de entalhe de 2,5 mm. A análise dos corpos de provas, injetados, conforme item 4.2, foram feitas em replica de 10 amostras por composição, sendo os resultados a média aritmética das medidas realizadas.

4.3.4 Ensaio de Biodegradação

O ensaio de biodegradação foi realizado de acordo com as normas da ASTM D6003-96 e ASTM G160-03. Para soterramento foi utilizado o solo do tipo PMA – produzido através de matérias orgânicas, de fontes renováveis, estável e livre de agentes patogênicos fabricados pela marca Provaso Ind. e Com. de Fertilizantes Orgânicos Ltda. De acordo com informações do fabricante este solo contém as seguintes especificações: pH 6,0; Carbono Orgânico 15%; relação Carbono/Nitrogênio 20 e umidade 50%. Além do solo ativo, algumas condições externas devem ser favoráveis para que a biodegradação ocorra dentro de período de tempo não muito longo: condições como temperatura do ambiente e umidade do solo devem ser adequadas (ROSA *et al.*, 2004; PRADHAN *et al.*, 2010; STLOUAL *et al.*, 2015).

A Figura 5 exibe imagens do sistema empregado para soterramento dos corpos de provas de tração.

Figura 5 - Sistema utilizado no ensaio de biodegradação

Foi preparado um sistema para cada tempo de exposição ao solo (30, 90, 150 e 180 dias) evitando-se assim, a movimentação no solo do início ao fim do processo de biodegradação. Os corpos de provas foram previamente pesados, conforme descrito no item 4.3.4.1, para posterior cálculo da variação de perda de massa. Para manter a umidade do meio, o solo foi molhado uma vez por semana com aproximadamente 180 mL de água. Passado o tempo de biodegradação, as amostras foram retiradas do solo e cuidadosamente lavadas, com posterior secagem em ambiente condicionado a 25°C por 40 horas até a nova pesagem. As análises foram feitas em replicata de cinco corpos de prova de tração para cada uma das amostras.

4.3.4.1 Variação de perda de massa

Foram utilizados corpos de provas de tração injetados pesados individualmente antes e após ensaio de biodegradação. As medidas foram realizadas em replicata de 5 corpos de provas de para cada condição de biodegradação. Todos os corpos de provas foram pesados em balança analítica (precisão de $\pm 0,1$ mg), antes de depois do processo de biodegradação.

Passado o tempo de soterramento, as amostras foram cuidadosamente lavadas e mantidas em ambiente acondicionado em 25°C, umidade de 50% por aproximadamente 50h ou até estabilização da massa durante pesagem. A biodegradação das amostras foi avaliada pela variação de perda de massa e também pela variação das propriedades mecânicas, apresentadas antes e após o

período de exposição ao solo. Em ambos os casos, as médias aritméticas e estimativas de desvio padrão foram calculadas a partir da média dos resultados de cinco ensaios (replicas).

O percentual de variação de perda de massa foi calculado seguindo a Equação 5.

$$\Delta m(\%) = \frac{(m_0 - m_f) \times 100}{m_0} \quad (5)$$

Onde o m_0 é a massa inicial do corpo de prova antes da biodegradação e m_f é a massa final do corpo de prova após secagem depois da biodegradação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 6 apresenta as curvas do DSC do PLA puro, no primeiro aquecimento, uma mudança de inclinação de linha base é verificada à aproximadamente 63°C, característica da T_g do PLA, seguida de um leve pico endotérmico, sugerindo que houve relaxação das cadeias poliméricas de PLA que estavam orientadas devido ao processo de injeção. O pico exotérmico à aproximadamente 118°C é devido à cristalização a frio do PLA, sendo esse tipo de cristalização mais acentuado quanto menor a massa molar do polímero. Comparando as curvas DSC no primeiro e segundo aquecimentos, conclui-se que não houveram alterações significativas (BANNACH *et al.*, 2011).

Em temperaturas maiores, é possível averiguar o fenômeno de fusão visível em dois eventos distintos, com pico máximo à aproximadamente 155°C. Estes dois picos ocorrem provavelmente ao processo gradual de fusão das lamelas poliméricas com diferentes espessuras e diferentes graus de perfeição YU *et al.* (1983). Além desta questão, a altura destes picos é intimamente relacionada com a taxa de aquecimento do ensaio de DSC e com a taxa de resfriamento relacionado ao processo de fabricação da amostra. As características de cristalização e do comportamento dos dois picos de fusão são explicadas pelas baixas taxas de cristalização e recristalização, respectivamente (YASUNIWA *et al.*, 2004).

Embora a taxa de resfriamento tenha sido ajustada a valores menores que os de produção, nenhum pico exotérmico, característico da cristalização do PLA foi observado (área 1 da Figura 6). Possivelmente nenhuma fração cristalina foi formada durante o resfriamento. A ausência deste pico é uma indicação para uma morfologia amorfa em temperatura ambiente. A área 3, revela a cristalização à frio, o que significa que PLA não é atático, mas cristaliza muito devagar. Na área 4, ocorre a fusão da fase cristalina que foi formada na área 3, consequentemente possuem valores de área semelhantes à área 3. Isso indica que todos os cristais formados na área 3 são fundidos e não estão presentes na temperatura de operação (LASKE *et al.*, 2015; PEREIRA e MORALES, 2014).

Figura 6 - Resfriamento, primeiro e segundo aquecimentos PLA puro.

As Figura 7 e Figura 8 apresentam as curvas DSC referentes aos segundos aquecimentos das blendas PLA/EVA65 e PLA/EVA90, respectivamente.

Figura 7 - Curvas DSC do segundo aquecimento polímeros puros e blends PLA/EVA65

Na Figura 7, observa-se que a T_g do EVA65 é revelada por uma mudança de inclinação da curva, ocorrida em valores próximos a -16°C . Nas curvas DSC das blends, nessa mesma região, é possível observar uma ligeira mudança apenas na composição contendo 30% de EVA65. Para as outras composições, não foi possível observar a T_g do EVA possivelmente devido à sua reduzida fração na blend. Entretanto, com auxílio da técnica de DMA, (item 5.2) foi possível identificar as T_g 's de todas as blends.

Em temperaturas mais elevadas as blendas apresentam uma segunda T_g com valores similares aos exibidos na transição vítrea do PLA puro. A presença de duas T_g 's revelam a formação de duas fases nas blendas, descartando a possibilidade de miscibilidade. O aumento do teor de EVA nas blendas apresentou tendência de afastamento entre as duas T_g 's, comportamento contrário à condição de miscibilidade parcial, que prevê possível aproximação. Essas condições somadas revelam a total imiscibilidade entre os componentes da blenda, como citado no item c da Figura 3.

A Tabela 7 apresenta os valores de transições térmicas do PLA puro e das blendas entre PLA/EVA65 obtidas por DSC.

Tabela 7 - Propriedades térmicas do PLA e das blendas PLA/EVA65

Primeiro aquecimento						
Polímero	T_g (°C)	T_m (°C)*	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c^{**} (%)
PLA	63,2	155,4 / 161,2	117,9	26,3	25,4	1,0
PLA/EVA65_95:05	63,8	155,0 / 161,0	111,4	25,4	20,1	6,3
PLA/EVA65_90:10	63,3	154,7 / 160,6	111,6	23,5	18,2	7,0
PLA/EVA65_80:20	64,7	159,5	102,8	22,4	17,4	8,4
PLA/EVA65_70:30	63,1	154,2 / 160,1	110,1	20,0	16,6	7,5
EVA65	-17,9	-	-	-	-	-
Segundo aquecimento						
Polímero	T_g (°C)	T_m (°C)*	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c^{**} (%)
PLA	64,0	155,4 / 160,8	119,8	28,3	24,8	3,8
PLA/EVA65_95:05	64,0	158,2	131,4	22,7	19,2	4,2
PLA/EVA65_90:10	64,6	158,5	131,0	20,8	11,8	11,9
PLA/EVA65_80:20	63,8	158,1	131,6	18,4	12,0	10,7
PLA/EVA65_70:30	64,8	157,9	129,8	16,8	14,4	5,3
EVA65	-15,8	-	-	-	-	-

* Em algumas formulações, o fenômeno de fusão ocorreu em dois eventos distintos. Sinal de imperfeição dos cristalitos.

** valores normalizados pela fração em massa do PLA presente nas blendas.

O aumento do teor de EVA65 na blenda ocasionou diminuição na entalpia de fusão (ΔH_m) e na entalpia de cristalização (ΔH_c). Isto ocorre devido à diminuição do número de cadeias poliméricas de PLA, requisitando menor energia para

transformações (KELKAR *et al.*, 2014). O "não-deslocamento" da T_g e da T_m do PLA indicam a imiscibilidade entre os dois polímeros presentes na blenda.

A temperatura de cristalização à frio (T_c) é deslocada para temperaturas maiores e a fusão cristalina ocorre em um único evento e com valores intermediários aos dois picos característicos do PLA puro. Esse processo é citado por YU *et al.* (1983) em seu trabalho como fusão gradual das lamelas poliméricas.

Figura 8 - Curvas DSC do segundo aquecimento polímeros puros e blends PLA/EVA90

De acordo com as curvas de DSC apresentadas para o PLA e blendas PLA/EVA90, (Figura 8), é possível observar uma única transição vítrea. Além disso, a T_g está localizada na região intermediária às dos constituintes da blenda, esse comportamento indica miscibilidade entre os componentes da blenda, nas composições estudadas.

Nas blendas de PLA/EVA90 também ocorrem mudanças no perfil da fusão cristalina com deslocamento dos dois picos de fusão, no qual citam Yu *et al.* (1983), como processo de fusão gradual das lamelas poliméricas.

Com a adição de EVA nas blendas observa-se que ocorre diminuição da entalpia de cristalização e de fusão do PLA. Isto acontece devido a diminuição do número de cadeias poliméricas de PLA, requisitando menor energia para transformações. Essas muitas variações na entalpia de fusão e cristalização estão diretamente ligadas às mudanças nas propriedades físicas do material obtido.

A Tabela 8 apresenta os valores de transições térmicas do PLA puro e das blendas PLA/EVA90 obtidas por DSC.

Tabela 8 - Propriedades térmicas do PLA e das blendas PLA/EVA90

Primeiro aquecimento						
Polímero	T_g (°C)	T_m (°C)*	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c^{**} (%)
PLA	63,2	155,4 / 161,2	117,9	26,3	25,4	1,0
PLA/EVA90_95:05	62,2	154,7 / 161,3	113,9	25,1	24,6	0,6
PLA/EVA90_90:10	57,8	154,1 / 160,1	112,7	24,5	23,6	1,2
PLA/EVA90_80:20	54,7	153,6 / 160,1	112,7	22,0	20,1	3,2
PLA/EVA90_70:30	50,1	154,6 / 159,0	117,7	22,0	18,1	8,5
EVA90	19,5	-	-	-	-	-
Segundo aquecimento						
Polímero	T_g (°C)	T_m (°C)*	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c^{**} (%)
PLA	64,0	155,4 / 160,8	119,8	28,3	24,8	3,8
PLA/EVA90_95:05	62,4	154,1 / 161,1	114,9	28,5	23,6	5,8
PLA/EVA90_90:10	59,6	154,4 / 160,4	115,2	26,5	24,5	2,7
PLA/EVA90_80:20	56,2	154,6 / 159,7	117,4	22,4	21,8	1,0
PLA/EVA90_70:30	51,4	154,7 / 159,0	120,0	21,5	21,0	1,1
EVA90	27,5	-	-	-	-	-

* Em algumas formulações, o fenômeno de fusão ocorreu em dois eventos distintos. Sinal de imperfeição dos cristallitos.

** valores normalizados pela fração em massa do PLA presente nas blendas.

Como mostrado o estudo da T_g é de suma importância para fornecer informações quanto à miscibilidade de blendas. A equação de Fox. (eq.3) é capaz de prever os valores da T_g de misturas binárias miscíveis.

A Figura 9 mostra a correlação entre as T_g 's obtidas de forma experimental (DMTA) e teoricamente para blendas PLA/EVA90.

Figura 9 - Variação da T_g das blendas PLA/EVA90 em função da fração mássica

Como pode ser observado na Figura 9 os resultados experimentais têm uma boa correlação com os valores de T_g calculados teoricamente pela Equação de Fox. Os resultados teóricos indicam que as blendas entre PLA/EVA90 são miscíveis em todas as proporções e o aumento do teor de EVA causa diminuição da T_g da blenda.

5.2 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A Figura 10 mostra as curvas de módulo de armazenamento (E') e de tangente de perda ($\tan \delta$) do PLA puro. A curva de E' apresenta uma diminuição tênue e contínua até por volta de 50°C. Acima desse valor até por volta dos 70°C a curva de E' dá início a uma diminuição brusca devido a T_g do PLA. O limiar na

temperatura onde o material passa do estado vítreo para o estado borrachoso pode ser identificado também pelo ponto máximo da curva de $\tan \delta$.

A curva de $\tan \delta$ apresenta um pico máximo em aproximadamente 62°C, característico da T_g do PLA. Na curva E' é possível observar também, pontos compreendidos na região entre 90 e 140°C, que representam a temperatura cristalização à frio do PLA. O ligeiro aumento da curva no trecho revela uma menor movimentação entre seus segmentos nessa temperatura. Então, o pico da curva de $\tan \delta$ e somado a diminuição E' indicam a temperatura em que as cadeias poliméricas a obtém movimento browniano (PAIVA *et al.*, 2006). A T_g é uma transição térmica de segunda ordem e sofre influência do tempo. Na maioria dos trabalhos os valores da T_g são obtidos do pico de $\tan \delta$, que foi considerado nesta análise (NETO, 2014). Assim a T_g do PLA medida no pico de $\tan \delta$ é de 61,6 °C (LASKE *et al.*, 2015).

Figura 10 - Curvas de DMA para o PLA – (a) E' em função da temperatura e (b) $\tan \delta$ em função da temperatura.

A Figura 11 apresenta as curvas de E' e $\tan \delta$ em função da temperatura para EVA65 puros.

Figura 11 - Curvas de DMTA para o EVA65 – (a) E' em função da temperatura e (b) $\tan \delta$ em função da temperatura.

As medidas do EVA65 só foram possíveis de serem realizadas após envolver o corpo de prova entre duas folhas metálicas, devido a sua alta flexibilidade. Portanto, os valores mostrados devem ser cuidadosamente analisados, pois são referentes ao conjunto amostra e metal e não apenas do EVA65. O valor da T_g do EVA65 foi de $-13,2^\circ\text{C}$.

Observa-se uma pequena diminuição em E' e um pico na curva $\tan \delta$ por volta -60°C são exibidos, esses pontos podem ser explicados pela relaxação secundária causada pela movimentação de grupos laterais e finais (LASKE *et al.*, 2015). Por volta de -40°C a curva E' tem uma discreta diminuição, essa mudança é

sinalizada também com um pico no ponto máximo na curva $\tan \delta$ ($\sim -14^\circ\text{C}$), sendo essa a T_g do material.

A Figura 12 apresenta as curvas de E' e $\tan \delta$ em função da temperatura para EVA90 puro.

Figura 12 - Curvas de DMTA do EVA90 – (a) E' em função da temperatura e (b) $\tan \delta$ em função da temperatura.

Os valores de E' do EVA90 apresentam uma redução suave até aproximadamente -20°C . No intervalo de temperatura de -20°C a 50°C , ocorre a transição vítrea do EVA90, que é revelado como uma diminuição acentuada no módulo de armazenamento. O valor máximo na curva de $\tan \delta$, a T_g do EVA90, foi observada em $16,8^\circ\text{C}$.

A Figura 13 apresenta as curvas de E' e $\tan \delta$ em função da temperatura para as blendas entre PLA/EVA65.

Figura 13 - Curvas de DMTA do PLA/EVA65 – (a) E' em função da temperatura e (b) $\tan \delta$ em função da temperatura.

Na Figura 13 é possível observar que o módulo de armazenamento das blendas entre PLA/EVA65 diminui com o aumento do teor de EVA na blenda. Essa diminuição é atribuída à mudança na mobilidade das cadeias poliméricas que foram caracterizadas pela T_g (CANEVAROLO, 2006).

Na curva de $\tan \delta$ ocorre a formação de dois picos posicionados na região da T_g do EVA65 puro, ($\sim -13^\circ\text{C}$) e outro na região da T_g do PLA, ($\sim 64^\circ\text{C}$). Adicionalmente o sinal do pico característico de cada região sofre mudança na intensidade de acordo a fração da composição. Esse comportamento é esperado

como muito já foi relato na teoria de miscibilidade de blendas (item c Figura 3) (KALOGERAS, 2016). A presença de dois picos de T_g na blenda revela uma imiscibilidade entre os componentes da blenda entre PLA/EVA65.

A Figura 14 apresenta as curvas de E' e $\tan \delta$ em função da temperatura para as blendas entre PLA/EVA90.

Figura 14 - Curvas de DMTA do PLA/EVA90 – (a) E' em função da temperatura e (b) $\tan \delta$ em função da temperatura.

Os valores de E' blendas PLA/EVA90 apresentaram uma variação muito pequena entre -100 e 20°C. Em seguida, ocorre a diminuição acentuada em todas as curvas, redução em E' devido a T_g do material. É possível observar E' das blendas entre PLA/EVA90 diminui pouco com o aumento do teor de EVA na blenda. Entretanto, essa diminuição era esperada uma vez que as blendas são miscíveis e o

EVA apresenta E' muito inferior ao PLA (CANEVAROLO, 2006). Na blenda PLA/EVA90_80:20 os valores de E' teve um comportamento diferente das outras condições, sendo superior aos valores de E' das demais blendas e até mesmo do PLA puro. Esse resultado pode estar relacionado com uma possivelmente por uma maior orientação molecular nessa amostra que nas demais. Entretanto, esse comportamento ainda deverá ser investigado.

No gráfico de $\tan \delta$ um único pico é revelado para cada curva. Como já citado esse pico representa a T_g do material, que estão localizadas em posições intermediárias às dos constituintes puros, indicando miscibilidade em todas as composições estudadas. O aumento da fração de EVA90 na blenda faz com que a T_g das blendas seja deslocada para valores menores, ou seja, em direção a T_g do EVA90 puro.

5.2.1 Miscibilidade das blendas

A Tabela 9 apresenta resumo de valores das T_g 's obtidas via DSC (segundo aquecimento) e DMTA.

Tabela 9 – Comparativo resultado transição vítrea obtida por DSC e DMTA

Material	T_g DSC (°C)	T_g DMTA (°C)
PLA	64,0	61,6
EVA90	27,5	16,8
PLA/EVA90_95:05	62,4	60,9
PLA/EVA90_90:10	59,6	55,8
PLA/EVA90_80:20	56,2	55,7
PLA/EVA90_70:30	51,4	54,0
EVA65	-15,8	-13,2
PLA/EVA65_95:05	64,0	-25,3 e 62,7
PLA/EVA65_90:10	64,6	-26,1 e 58,2
PLA/EVA65_80:20	63,8	-18,8 e 61,2
PLA/EVA65_70:30	64,8	-19,3 e 59,8

A observação da T_g de blendas contendo polímeros cristalinos pela análise de DSC torna-se difícil devido à baixa sensibilidade da técnica. Em alguns casos, como nas blendas PLA/EVA65 o DSC não foi capaz de identificar a T_g na região do EVA65, podendo ser observada apenas via DMTA. Por ser mais sensível a detecção da transição vítrea, o DMTA pode facilmente medir transições não exibidas em outros métodos (ACHORN E FERRILLO, 1994; KALOGERAS, 2016).

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

5.3.1 Análise da superfície de fratura

As análises das superfícies de fratura dos polímeros puros permitem conhecer e estudar a morfologia das blendas obtidas. Esse conhecimento é de extrema importância uma vez que imagens de MEV podem revelar muitas informações que tendem a balizar as propriedades mecânicas dos materiais produzidos. Informações do tipo dispersão, distribuição espacial entre as fases, miscibilidade, composição da mistura e principalmente as condições do processamento podem ser observadas durante a análise das imagens de MEV (MEDEIROS, 2009; QUENTAL *et al.*, 2010).

A Figura 15 mostra micrografias para o EVA90, EVA65 e PLA puros após sofrer fratura criogênica.

Figura 15 - Micrografias de superfície de fratura do (a) EVA90, (b) EVA65 e (c) PLA puros

De acordo com a Figura 15, a micrografia do PLA puro apresenta aparência escamosa tipicamente exibida por polímeros semicristalinos (LEE *et al.*, 2014).

A Figura 16 exibe as microscopias das superfícies de fratura das blends PLA/EVA65. Essas micrografias foram obtidas a partir de corpos de prova de tração e após imersão em nitrogênio líquido por 2 minutos. As imagens revelam a presença do EVA65 como uma fase dispersa na matriz que formam muitas partículas de formato esférico em todas as composições estudadas (RANBY, 1975; TAYEBI *et al.*, 2015).

Figura 16 - Micrografias de superfície de fratura de blendas entre PLA/EVA65 – contendo (a) 30% (b) 20% (c) 10% e (d) 5% de EVA65

A Tabela 10 mostra os diâmetros médios das partículas presentes como fase dispersa na matriz das blendas PLA/EVA65 e a Figura 16 a distribuição de tamanhos da fase dispersa.

O tamanho de partícula em número médio de EVA65 na matriz PLA diminuiu de 0,74 para 0,57 μm com o aumento do teor de EVA65 de 5 a 30%.

Essas blendas exibem morfologias típicas de fratura dúctil com partículas dispersas e esticadas (Figura 16) que pode ser confirmado nos resultados de ensaio mecânico. A morfologia dessas blendas poliméricas e o tamanho de partícula da fase dispersa é determinado por uma interação complexa entre a razão de viscosidade dos componentes, as propriedades interfaciais, a composição e as

condições de processamento. A morfologia final é uma consequência do equilíbrio dinâmico entre separação e coalescência de gotas (KONING, 1998).

Tabela 10 - Diâmetro médio das partículas da fase dispersa.

Blenda	Diâmetro médio (μm)	Desvio Padrão (μm)
PLA/EVA65_95:05	0,74	0,21
PLA/EVA65_90:10	0,70	0,24
PLA/EVA65_80:20	0,63	0,21
PLA/EVA65_70:30	0,57	0,16

PLA/EVA65_95:05

PLA/EVA65_90:10

PLA/EVA65_80:20

PLA/EVA65_70:30

Figura 17 - Distribuição do tamanho de partículas da fase dispersa

Na Figura 17, o aumento da concentração do EVA65 leva a diminuição do diâmetro médio e do desvio padrão das partículas. As imagens de MEV da blenda entre PLA/EVA65 (Figura 16) corroboram com o resultado do gráfico de distribuição de tamanho, onde a densidade de partículas aumenta conforme cresce a fração de EVA65 nas blendas.

As micrografias das superfícies de fratura das blendas PLA/EVA90 são homogêneas e não apresentam separação de fase, seguindo o perfil das apresentadas pelo PLA puro.

Figura 18 - Micrografias de superfície de fratura blendas PLA/EVA90 – contendo (a) 30% (b) 20% (c) 10% e (d) 5% de EVA90

5.4 Ensaio Mecânico de Tração

A Figura 19 exibe o comportamento mecânico de tração para os polímeros puros. Após o processo de injeção houve um grande encolhimento nas amostras de EVA90 e de EVA65 puros que impossibilitou a realização do ensaio de tração. Esse encolhimento aconteceu devido ao enovelamento das cadeias do EVA que continuou ocorrendo mesmo minutos após injeção do material. O encolhimento foi superior a 50% do tamanho do corpo de prova e, como já citado, impossibilitou realização dos ensaios de tração nos EVAs puros.

Nas curvas de tensão em função da deformação mostradas na Figura 19, os testes foram realizados imediatamente após processo de injeção, ou seja, antes do encurtamento e durante o re-enovelamento. Outro ponto é que a temperatura de transição vítrea desses EVAs está abaixo da temperatura ambiente, como pode ser visto na Tabela 9, isso faz com que o material seja flexível. Para o PLA e todas as blendas não houve essa retração dos corpos de prova e os ensaios de tração puderam ser realizados para todos os tempos de biodegradação. Os resultados dos ensaios de tração dos corpos de provas biodegradados foram apresentados no item 5.7.

A Figura 19 apresenta as curvas médias tensão-deformação dos polímeros puros.

Figura 19 - Curvas tensão VS deformação - (a) EVA 65* (b) EVA 90* e (c) PLA

*Retirado de (SOUZA JR, 2017).

Na Figura 20, blendas PLA/EVA65, conforme aumenta o teor de EVA65 na blenda, nota-se uma diminuição da tensão máxima, bem como, um aumento do alongamento na ruptura com perfil de fratura dúctil. Houve uma redução da rigidez do PLA.

Figura 20 - Curvas tensão VS deformação – blendas de PLA/EVA65 sem sofrer biodegradação

Nas blendas de PLA/EVA90, Figura 21, os valores de tensão máxima estão muito próximos do PLA puro, exceto para blenda contendo 30% de EVA90. Em geral não houve mudança significativa na rigidez do material nem tão pouco na deformação na ruptura, mantendo as características de fratura frágil do PLA.

Figura 21 - Curvas tensão VS deformação – blendas de PLA/EVA 90 sem sofrer biodegradação

5.5 Ensaio Mecânico de Flexão

A seguir são exibidos os resultados do ensaio mecânico de flexão para as blendas e PLA puro. Não foi possível realizar o ensaio de flexão nos EVA puros por serem muito flexíveis em temperatura ambiente e não conservar a forma do corpo de prova.

A **Figura 22** apresenta o gráfico comparativo do ensaio de flexão (a) resistência à flexão e (b) módulo de elasticidade para todas as blendas entre PLA/EVA.

Figura 22 – Propriedades mecânicas em flexão – (a) resistência à flexão e (b) módulo de elasticidade

Para blendas PLA/EVA65 é observado uma redução da resistência à flexão conforme se aumenta o teor de EVA na blenda. Isso acontece porque como a resistência do EVA65 é muito mais baixa que a do PLA, um aumento do teor de EVA65 na blenda faz com que a resistência à flexão e o módulo elástico diminuam. Na Figura 16 é possível observar que as blendas formaram duas fases e ocorrendo a formação de partículas que podem gerar vários pontos de tensão que favorecem a quebra. Já para as blendas contendo PLA/EVA90 (miscíveis) o aumento do teor de EVA produz apenas uma leve tendência de redução da resistência à flexão e também do módulo de elasticidade, porém os valores se mantem praticamente os mesmos do PLA puro quando considerado o desvio padrão.

A Tabela 11 apresenta o valor médio dos ensaios de flexão realizados em 5 corpos de provas de cada amostra.

Tabela 11 - Resultado ensaio de resistência à flexão

Amostras	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
PLA/EVA65_95:05	89,3±0,7	3,3±0,1
PLA/EVA65_90:10	82,5±1,0	3,2±0,1
PLA/EVA65_80:20	64,0±1,9	2,7±0,1
PLA/EVA65_70:30	42,8±0,9	2,1±0,1
PLA	93,0±1,0	3,5±0,1
PLA/EVA90_95:05	95,0±1,9	3,4±0,1
PLA/EVA90_90:10	94,8±2,0	3,4±0,1
PLA/EVA90_80:20	94,7±2,0	3,3±0,1
PLA/EVA90_70:30	94,2±1,4	2,9±0,1

5.6 Resistência ao Impacto Izod

Uma das principais limitações que impedem a aplicação do PLA como *commodities* é a baixa capacidade de absorver impacto em solicitações mecânicas. Por possuir alta rigidez pode quebrar com facilidade ao impacto e, nesses casos, diz-se que o polímero é frágil. Essa capacidade de absorver impacto é chamada tenacidade e pode ser mensurada realizando ensaio de fratura ao impacto, onde a área da curva tensão *versus* deformação indica o valor de energia gasto para quebrar o corpo de prova.

Neste trabalho, a tenacidade das blendas produzidas foi avaliada por meio do ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe.

A Tabela 12 apresenta os resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe para o PLA puro e blendas.

Tabela 12 - Resistência ao impacto Izod com entalhe das blendas PLA/EVA65 e PLA/EVA90

Amostras	Resistência ao impacto (J/m)	desvio padrão
PLA	22,8	1,7
PLA/EVA65_95:05	25,2	4,0
PLA/EVA65_90:10	14,9	0,9
PLA/EVA65_80:20	23,0	3,4
PLA/EVA65_70:30	548,1	125,9
PLA/EVA90_95:05	24,6	1,8
PLA/EVA90_90:10	14,0	0,5
PLA/EVA90_80:20	14,6	0,6
PLA/EVA90_70:30	14,7	1,2

Segundo Zhang *et al.*, (2009), a viscosidade do EVA desempenha um papel fundamental na dureza da blenda produzida e quanto mais baixa for produzirá

maiores valores de resistência ao impacto. Como o aumento do teor de VA no copolímero aumenta sua viscosidade, o EVA90 apresenta um maior valor de viscosidade, quanto comparado ao EVA65, com isso, os valores de resistência a impacto das blendas PLA/EVA90 são menores que as equivalentes contendo EVA65.

Nos resultados de resistência ao impacto das blendas contendo EVA65, a única amostra que obteve grande mudança na tenacidade foi a composição contendo 30% de EVA65 na blenda, PLA/EVA65_70:30, e quando comparada com a tenacidade do PLA puro apresentou um aumento de mais de 24 vezes.

Como as partículas de EVA na blenda PLA/EVA65_70:30 exibiram uma agregação significativa na matriz de PLA, possivelmente, devido ao seu menor tamanho de diâmetro médio e desvio padrão, fez com que maiores valores de tenacidade fossem observados, porém, apenas isso não é capaz de justificar o aumento registrado. Como as blendas são imiscíveis e apresentam separação de fase, novos estudos de interação interfacial podem ser necessários para justificar o resultado.

(a)

(b)

Figura 23 - Resistência ao impacto Izod - (a) PLA puro e blendas PLA/EVA65 e (b) PLA puro e blendas PLA/EVA90.

5.7 Ensaio de Biodegradação

5.7.1 Avaliação de perda de massa

Os ensaios de perda de massa foram realizados para todos os tempos de biodegradação propostos, uma vez que, após processo de injeção, o PLA e todas as blendas não sofreram retração no corpo de prova como aconteceu com ambos os EVAs puros e não puderam ser avaliados.

Nas Figura 24 são exibidos os resultados de variação de massa, após cada tempo de biodegradação em solo orgânico.

Figura 24 – Variação na massa após ensaio de biodegradação em solo

É possível observar que para os tempos de 30 e 90 dias, todas as amostras tiveram um aumento da massa ao final do período, sem aparentemente seguir qualquer tendência. De acordo com PANG *et al.* (2010), o termo biodegradação indica o predomínio da atividade biológica no processo, porém isso pode ocorrer concomitantemente à fatores abióticos como: fotodegradação e hidrólise simples.

Segundo Pang a biodegradação do PLA ocorre em duas etapas, sendo a primeira a degradação hidrolítica das ligações ésteres e a segunda a degradação biológica. Esse aumento de massa nos primeiros dias de biodegradação pode ser

explicado por uma possível interação entre o PLA e a água que foi adicionada semanalmente, como descrito no item 4.2.3. Outro ponto é que mesmo após o processo cuidadoso de limpeza nos corpos de prova, possivelmente pode ter incorporado parte do solo na superfície onde ocorreu a degradação da amostra.

Nos tempos de 150 e 180 dias, é possível notar que houve redução da massa do corpo de prova, e um aumento do teor de EVA na blenda reduz a taxa de biodegradação do PLA. Em outras palavras, a presença do EVA reduz a perda de massa, durante o processo de biodegradação.

No trabalhos de Van Cong *et al.* (2012) foram prepararam blendas entre PLA e EVA20 e 40, com ensaio de biodegradação feito em solo natural do Vietnam; após 3 meses o PLA perdeu cerca de 1% da sua massa inicial. Segundo PRADHAN *et al.* (2010) mesmo se o solo empregado fosse a única variável no processo de biodegradação do PLA, ainda assim se produziria respostas bem diferentes. No presente trabalho a degradação foi muito menor que a encontrada por esses autores.

Após 180 dias de envelhecimento em solo o PLA puro apresentou uma perda máxima de 0,21% da sua massa inicial. O método de preparação das blendas e/ou solo utilizados podem ser os responsáveis pela grande diferença na taxa de biodegradação do PLA. Segundo ZHANG *et al.* (2014) existem métodos mais eficientes para avaliação a biodegradabilidade do PLA.

5.7.2 Análise da superfície envelhecida

Nas imagens de MEV das superfícies dos corpos de prova após 180 dias de biodegradação (Figura 26 e 27) é possível observar que em todos os casos a degradação não atinge áreas mais profundas do corpo de provas e a erosão se dá apenas superficialmente CASARIN *et al.* (2013). Porém, as mudanças morfológicas de todas as amostras podem ser claramente notadas.

Os resultados da biodegradação podem ser vistos em apenas algumas regiões do material e são identificados nas imagens de superfície como as áreas esbranquiçadas. Como o PLA é o único componente da blenda que é biodegradável, apenas ele pode sofrer as ações dos microorganismos, como bactérias, fungos, etc., que estão presentes no solo orgânico favorecidos pela umidade. Apesar disso, todas

as blendas apresentaram muitos poros na superfície do corpo de prova, indicando que todas as amostras experimentaram da biodegradação em diferentes escalas, em todos os casos resultado da degradação do PLA. Portanto, o PLA e todas as blendas foram biodegradadas no solo.

A Figura 25 mostra a superfície dos corpos de prova do PLA puro após final de 180 dias de biodegradação.

Figura 25 – Microscopias das superfícies do PLA puro em várias ampliações – após 180 dias de biodegradação.

Já para as blendas, em ambos os casos, PLA/EVA90 e PLA/EVA65, apresentaram uma redução na taxa de biodegradação, quando comparadas ao do

PLA puro. Porém, nas blendas imiscíveis, PLA/EVA65, houve uma maior redução na taxa de biodegradação. Isso possivelmente acontece porque as blendas apresentam separação de fase e o EVA65 não é biodegradável. Para as blendas entre o PLA/EVA90, miscível, os valores com altos teores de EVA apresentaram uma pequena redução na taxa de biodegradação.

Nas imagens da Figura 26 é possível notar que a blenda PLA/EVA90_90:10 tem aparência muito mais rugosa que a PLA/EVA90_70:30. Essa rugosidade está associada a degradação sofrida pelo material através da ação dos microrganismos. A amostra PLA/EVA90_90:10 foi que apresentou maior perda de massa entre todas as blendas, reduziu 0,18% da sua massa em 180 dias. Se comparado às perdas de massa do PLA puro essas blendas perderam, 86% (PLA/EVA90_90:10) e 29% (PLA/EVA90_70:30) da massa do PLA puro no mesmo período avaliado.

A Figura 26 mostra as imagens de MEV da superfície de biodegradação das blendas PLA/EVA90 – formulações contendo 30% e 10% de EVA90, qual obtiveram menor e maior perdas de massa, respectivamente, durante o período de 180 de biodegradação.

Figura 26 – Microscopias das superfícies das blendas – PLA/EVA90_70:30(esquerda) e PLA/EVA90_90:10(direita), menor e maior perda, respectivamente, após 180 dias de biodegradação.

Embora as blendas entre o PLA/EVA65 sejam imiscíveis, e o EVA65 não é biodegradável, todas as amostras apresentaram regiões esbranquiçadas. É possível notar pelas imagens da Figura 27 que essas regiões estão presentes mesmo que de forma mais superficiais e suaves que as apresentadas pelas imagens do PLA puro,

exibidas na Figura 25 . As maiores e menores perdas foram nas blendas com 5% de EVA65 (PLA/EVA65_95:05) e com 30% (PLA/EVA65_70:30), respectivamente. De forma comparativa, na blenda PLA/EVA65_95:05 a redução da massa chegou a 76% da perda total do PLA puro enquanto que a blenda PLA/EVA65_70:30 perdeu apenas 19% da massa.

A Figura 27 mostra as imagens de MEV da superfície de biodegradação das blendas PLA/EVA65 – formulações contendo 30% e 5% de EVA65, qual obtiveram menor e maior perdas de massa, respectivamente, durante o período de 180 de biodegradação.

Figura 27 - Microscopias das superfícies das blendas - PLA/EVA65_70:30(esquerda) e PLA/EVA65_95:05(direita), menor e maior perdas de massa, respectivamente, após 180 de biodegradação.

Quase todas as blendas apresentaram desvio padrão maiores que do PLA puro, e levando em consideração esses erros apresentados nas medidas, em geral, um aumento da fração de EVA na blenda faz com que a taxa de biodegradação do PLA diminua.

Em ambas a blendas houve perda de massa no final do período de 180 dias, porém as blendas PLA/EVA90 apresentaram maiores perda que as blendas PLA/EVA65. Ou seja, blendas imiscíveis influenciam mais negativamente na taxa de biodegradação do PLA.

Segundo MOURA *et al.* (2014) a taxa de biodegradação pode ser melhorada adotando alguns critérios já conhecidos, como por exemplo o uso de compatibilizantes. Novas técnicas para a biodegradação do PLA têm produzido bons resultados, como o citado no trabalho de LEE *et al.* (2014) onde é aplicado um tratamento enzimático que favorece a hidrólise do PLA e por consequência ocorre alteração positiva a taxa de biodegradação. Além disso, novos trabalhos com tempos mais longos de exposição ao solo devem ser desenvolvidos, visto que, as perdas de massas foram relativamente baixas e essas análises foram tomadas com base nessas tendências.

5.7.3 Ensaio de tração após 180 dias de biodegradação

A seguir são apresentados os valores obtidos no ensaio de tração do PLA puro e blendas no tempo zero (sem exposição ao solo) e tempo de 180 dias que apresentou a maior variação nas propriedades avaliadas

As Figura 28, 29 e 30 exibem os resultados de deformação na ruptura (%), módulo elástico (MPa) e resistência à tração (MPa), respectivamente, para o PLA e blendas envolvidas.

Figura 28 - Deformação na ruptura para PLA e blendas: PLA/EVA65 e PLA/EVA90, sem biodegradação e após 180 dias de biodegradação.

Figura 29 – Módulo elástico - Deformação na ruptura para PLA e blends: PLA/EVA65 e PLA/EVA90, sem biodegradação e após 180 dias de biodegradação.

Figura 30 - Resistência à tração - Deformação na ruptura para PLA e blends: PLA/EVA65 e PLA/EVA90, sem biodegradação e após 180 dias de biodegradação

O alto desvio padrão apresentado nos resultados de deformação na ruptura das blendas contendo EVA65 pode ser explicada pela baixa adesão interfacial entre as fases do PLA e EVA65, além disso, a grande presença de partículas, Figura 16, geram maiores pontos de fragilidade na amostra. Como consequência, ocorre redução do módulo de elasticidade e da resistência à tração conforme se aumenta o teor de EVA65 nas blendas. Os resultados de deformação na ruptura foram os que apresentaram as maiores alterações, aumentando para todas as blendas estudadas. Destaque para a blenda contendo 20% de EVA65 que produziu um aumento de mais de 350% na deformação na ruptura.

Na Figura 28 as blendas entre PLA/EVA90 exibem grandes mudanças na deformação na ruptura em todas as amostras. A blenda contendo 5% de EVA90 (PLA/EVA90_95:05) foi a que apresentou o maior aumento entre todas do grupo, com deformação superior a 55% do PLA puro. Não houve mudanças significativas no módulo elástico nem tão pouco na resistência à tração. De forma geral as blendas sofreram poucas alterações na sua resistência em decorrência da adição de EVA90, em contrapartida teve um crescente aumento na elasticidade do material.

Transcorrido o período de envelhecimento, o PLA puro não apresentou mudanças significativas na deformação na ruptura, enquanto que para as blendas, ao final do período de exposição no solo ocorre redução dessa deformação.

6. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram produzidas blendas entre PLA/EVA65 e PLA/EVA90 obtidas por mistura a partir do fundido. A presença de duas transições vítreas pode ser observada nas curvas de E' e de $\tan \delta$ em função da temperatura. Todas as blendas estudadas contendo EVA65 são imiscíveis e apresentaram separação de fase aparente nas imagens de microscopia de superfície de fratura.

Para o EVA90, todas as composições estudadas produziram blendas miscíveis e apresentaram apenas uma transição vítrea, que como esperado, é deslocada para valores menores conforme se aumenta o teor de EVA nas blendas. A variação da T_g com o teor de EVA foi prevista pela equação de Fox. As micrografias de superfície de fratura exibiram a presença de uma única fase em todas as blendas.

O ensaio de tração foi realizado em dois momentos distintos, antes e após cada tempo de biodegradação das amostras. Foi observado um aumento da deformação na ruptura de todas as blendas com EVA65, destaque para a amostra PLA/EVA65_80:20 que aumentou a deformação em 350%. Para as blendas com EVA90 em todos os casos houve um aumento acima do valor exibido pelo PLA puro, decrescendo com aumento da fração de EVA90. Em ambos os casos a deformação na ruptura foi aumentada, aumento médio de 90% para EVA65 e 38% do EVA90. O módulo elástico das blendas com EVA65 sofreu redução conforme aumenta o teor de EVA e reduz após 180 dias de biodegradação. Nas blendas com EVA90 os valores se mantem muito próximos do PLA tendo uma ligeira redução ao final da biodegradação.

No ensaio de flexão a resistência das blendas com EVA65 foi reduzida gradualmente, influenciada pelo aumento do teor de EVA, maior redução foi de 54%. Nas blendas com EVA90 ocorre o aumento em todas as composições da blenda com valores maiores que do PLA puro, decrescendo com aumento da fração de EVA90.

No ensaio de resistência ao impacto com entalhe as blendas PLA/EVA90 não apresentaram grandes alterações em relação ao PLA, conservando suas características de fratura frágil. Já para as blendas entre PLA/EVA65 a composição

contendo 30% de EVA65 apresentou um aumento na tenacidade quase 2400% o acima do valor obtido pelo PLA puro.

As imagens de MEV revelam grande quantidade de gotas esféricas presentes como fase dispersa, nas blendas PLA/EVA65. Já as micrografias das blendas PLA/EVA90, Figura 18, exibiram uma morfologia homogênea, sem presença de partículas.

A biodegradabilidade foi avaliada pela análise combinada nos resultados de variação de perda de massa, pelas imagens de microscopia das superfícies dos corpos de provas e também pelo ensaio mecânico de tração, após de 180 dias de exposição ao solo.

Durante a análise de variação de massas, nos tempos de 30 e 90 dias, houve um aumento na massa final dos corpos de prova, indicando possível hidrólise nas ligações éster do PLA. Porém, para os tempos de 150 e 180 dias houve redução na massa das blendas PLA/EVA65 e PLA/EVA90. As blendas entre PLA/EVA90(miscíveis) apresentaram maiores perdas que as blendas PLA/EVA65(imiscíveis). O tempo de 180 dias foi o que apresentou a maior perda de massa entre todos os tempos.

A análise de microscopia de superfície foi realizada nas amostras envelhecidas por 180 dias. As imagens revelam regiões esbranquiçadas que apontam positivamente para atividade de biodegradação em todas as amostras. Para as blendas PLA/EVA65 as regiões degradadas são mais dispersas e suaves, enquanto que para as blendas PLA/EVA90 ocorre maior densidade de áreas esbranquiçadas.

O ensaio de tração realizado após 180 dias de biodegradação em solo, revelou uma redução na resistência mecânica do material ao final do período de envelhecimento ao solo. Blendas PLA/EVA65 apresentaram grande variação na deformação e alto desvio padrão decorrentes da baixa adesão interfacial entre as fases. De forma geral, um aumento do teor de EVA na blenda faz com que a taxa de biodegradação do PLA diminua e blendas imiscíveis influenciam mais negativamente na taxa de biodegradação do PLA.

7. REFERÊNCIAS

- Achorn, P. J., & Ferrillo, R. G. (1994). Comparison of thermal techniques for glass transition measurements of polystyrene and cross-linked acrylic polyurethane films. *Journal of Applied Polymer Science*, 54(13), 2033–2043. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070541305>
- Ana Paula Miguel, L., Cristiany Oliveira, B., Inayara Beatriz Araujo, M., Michele Rodrigues, F., Monique Barreto, S., & Nathália Ramos de, M. (2016). Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. *Polímeros*, 26, 82–92. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1897>
- Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 4(9), 835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
- Avinc, O., & Khoddami, A. (2009). 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*, 41(6), 16–25.
- Bannach, G., Perpétuo, G. L., Cavaleiro, É. T. G., Cavaleiro, C. C. S., & Rocha, R. R. (2011). Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero pet: Um experimento para ensino de análise térmica. *Química Nova*, 34(10), 1825–1829. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011001000016>
- Bressan, M. C., Lodi, F., Ferreira, M. W., Andrade, P. L., Boari, C. A., & Piccoli, R. H. (2007). Influência da embalagem na vida útil de presuntos fatiados. *Ciencia E Agrotecnologia*, 31(2), 433–438. <https://doi.org/10.1590/S1413-70542007000200025>
- Brito, G. F., Agrawal, P., Araújo, E. M., & Mélo, T. J. A. (2011). Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais E Processos*, 6(2), 127–139. <https://doi.org/1809-8797>

- Brown, B. (2002). Reactive compatibilization of polymer blends. *Polymer Blends Handbook*, 80(December), 339–416. <https://doi.org/10.1007/0-306-48244-4>
- Budwill, K. (1996). Anaerobic Microbial Degradation of Poly(3-hydroxyalkanoates) with Various Terminal Electron Acceptors. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 4(2), 91–102. Retrieved from <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0030123809&partnerID=40&md5=c2b5a41947428e74c2cf62cbcb86ed42>
- Cabral, D. S.-S. (2017). Estudo da miscibilidade de blendas de poli(hidroxibutirato)/poli(álcool vinílico) obtidas por mistura mecânica.
- Callister, W. D. (2012). *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução. Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução.*
- Canevarolo Jr., S. V. (2006). Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. *Ciência Dos Polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos E Engenheiros*, 139–168.
- CASARIN, S. A., AGNELLI, J. A. M., MALMONGE, S. M., & ROSÁRIO, F. (2013). Blendas PHB / Copoliésteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo TÉCNICO. *Polímeros*, 23(1), 115–122. <https://doi.org/10.1590/S0104-142820130050000>
- De Araújo, J. P., Agrawal¹, P., & De Mélo, T. J. A. (2015). Blendas PLA/PEgAA: Avaliação da reatividade entre os polímeros e da concentração de PEgAA nas propriedades e na morfologia. *Revista Eletrônica de Materiais E Processos*, 3(3), 118–127.
- Di Maio, Luciano (Department of Industrial Engineering, University of Salerno, Via Giovanni Paolo II, 132 - 84084 Fisciano (SA), I. (2015). Effect of Polymer/Organoclay Composition on Morphology and Rheological Properties of Polylactide Nanocomposites. *Polymers and Polymer Composites*, 16(2), 101–113. <https://doi.org/10.1002/pc>
- Eindhoven, T. U. (2011). *Tailoring the properties of bio-based and biocompostable polymer blends.*

- Gajria, A. M., Davé, V., Gross, R. A., & P. McCarthy, S. (1996). Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate). *Polymer*, 37(3), 437–444. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)82913-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)82913-2)
- Garlotta, D. (2002). A Literature Review of Poly (Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63–84. <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>
- Introduction of Polymer Blend. (n.d.). Retrieved from http://shodh.inflibnet.ac.in/bitstream/123456789/572/3/03_chapters.pdf
- Jr Osvaldo, F. S. (2017). Desenvolvimento e caracterização de blendas poliméricas de PHBV e EVA com altos teores de acetato de vinila (VA).
- Kalogeras, I. M. (2016). Glass-Transition Phenomena in Polymer Blends. *Encyclopedia of Polymer Blends*, 3(August), 1–134. <https://doi.org/10.1002/9783527653966.ch1>
- Kelkar, S., Kadam, P., Mhaske, S., & Mahanwar, P. (2014). Toughening of Poly (Lactic Acid) By Ethylene-Co-Vinyl Acetate Copolymer Having Vinyl Acetate Content of 18 %: Effect of Ethylene- Co-Vinyl Acetate Content. *Advances in Materials Science and Engineering: An International Journal (MSEJ)*, 1(1), 27–37.
- Koning, C. (1998). Strategies for compatibilization of polymer blends. *Progress in Polymer Science*, 23(4), 707–757. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00054-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00054-3)
- Kumar Singla, R., Maiti, S. N., & Ghosh, A. K. (2016). Fabrication of super tough poly(lactic acid)/ethylene-co-vinyl-acetate blends via a melt recirculation approach: static-short term mechanical and morphological interpretation. *RSC Adv.*, 6(18), 14580–14588. <https://doi.org/10.1039/C5RA24897C>
- Laske, Stephan; Ziegler, Wolfgang; Kainer, Markus, et al. (2015). Enhancing the Temperature Stability of PLA by Compounding Strategies. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*. <https://doi.org/10.1002/pen>

- Lee, S. H., Kim, I. Y., & Song, W. S. (2014). Biodegradation of polylactic acid (PLA) fibers using different enzymes. *Macromolecular Research*, 22(6), 657–663. <https://doi.org/10.1007/s13233-014-2107-9>
- Lenz, R. W. (1993). No Title. In *Biodegradable Polymers* (p. p.1-40).
- Mara, S., Franchetti, M., & Marconato, C. (2006). Polímeros biodegradáveis - Uma solução parcial para diminuir a quantidade de resíduos plásticos, 29(4), 811–816.
- Medeiros, E. . (Bioproduct C. and). (2009). Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions. *Polymers and Polymer Composites*, 21(7), 449–456. <https://doi.org/10.1002/app>
- Moore, C. J. (2008). Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. *Environmental Research*, 108(2), 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.07.025>
- Moura, I., Botelho, G., & Machado, A. V. (2014). Characterization of EVA/PLA Blends When Exposed to Different Environments. *Journal of Polymers and the Environment*, 22(1), 148–157. <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0614-y>
- Pang, X., Zhuang, X., Tang, Z., & Chen, X. (2010). Polylactic acid (PLA): Research, development and industrialization. *Biotechnology Journal*, 5(11), 1125–1136. <https://doi.org/10.1002/biot.201000135>
- Peixoto, L. de J. F. (2015). No Title No Title. <http://hdl.handle.net/10183/129781>.
- Pereira, R. B., & Morales, A. R. (2014). Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. *Polímeros Ciência E Tecnologia*, 24(2), 198–202. <https://doi.org/10.4322/polimeros.2014.042>
- Plastics - Association of Plastics, & Manufacturers. (2012). the Facts 2012 An analysis of European plastics production , demand and waste data for 2011. Retrieved from <http://www.plasticseurope.org/documents/document/20121120170458->

- Pradhan, R., Misra, M., Erickson, L., & Mohanty, A. (2010). Compostability and biodegradation study of PLA-wheat straw and PLA-soy straw based green composites in simulated composting bioreactor. *Bioresource Technology*, 101(21), 8489–8491. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.053>
- Quental, A. C., Carvalho, F. P. De, Tada, S., & Felisberti, I. (2010). Revisão, 33(2), 438–446.
- Quental, A. C., De Carvalho, F. P., Dos Santos Tada, E., & Felisberti, M. I. (2010). Blendas de PHB e seus copolímeros: Miscibilidade e compatibilidade. *Química Nova*, 33(2), 438–446. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000200035>
- Ramili, M. A. A. Bin. (2012). Production and Characterization of Polymer Blend From LPDE and Starch, (June).
- Rånby, B. G. (1975). Two-component polymer systems: Physical properties as related to compatibility and interaction. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 51(1), 89–104. <https://doi.org/10.1002/polc.5070510108>
- Reddy, C. S. K., Ghai, R., Rashmi, & Kalia, V. C. (2003). Polyhydroxyalkanoates: An overview. *Bioresource Technology*, 87(2), 137–146. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00212-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00212-2)
- Rosa, D. S., Lotto, N. T., Lopes, D. R., & Guedes, C. G. F. (2004). The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly-??-(hydroxybutyrate) and poly-??-(hydroxybutyrate-co-??-valerate). *Polymer Testing*, 23(1), 3–8. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00042-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00042-4)
- Sabir, M. I., Xu, X., & Li, L. (2009). A review on biodegradable polymeric materials for bone tissue engineering applications. *Journal of Materials Science*, 44(21), 5713–5724. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3770-7>
- Salyer, I. O., & Kenyon, A. S. (1971). Structure and property relationships in ethylene–vinyl acetate copolymers. *Journal of Polymer Science, Part A-1*, 9, 3083–3103. <https://doi.org/10.1002/pol.1971.150091101>

- Shackelford, J. F. (2005). *Mechanical Behavior. Introduction to Materials Science for Engineers*.
- Shinohara, K. J. L. M. (2011). Avaliação Do Efeito Da Adição Do Polímero Eva Nas Propriedades Do Ligante Asfáltico 50/70, 1.
- Silva, A. L. N., Cipriano, T. F., ASilva, ntonio H. M. da F. T. da, Rocha, M. C. C. G., Sousa, A. F., & Silva, G. M. da. (2014). Thermal, rheological and morphological properties of poly (lactic acid) (PLA) and talc composites. *Polímeros Ciência E Tecnologia*, 24(3), 276–282. <https://doi.org/10.4322/polimeros.2014.067>
- Silveira, É. B. D. (2015). Estudo da tenacificação do PLA pela adição de elastômero termoplástico EMA-GMA. *Universidade de São Paulo*.
- Stevanovic, M., & Uskokovic, D. (2009). Poly (lactide-co-glycolide)-based micro and nanoparticles for the controlled drug delivery of vitamins. *Current Nanoscience*, 5(1), 1–14. Retrieved from <http://www.ingentaconnect.com/content/ben/cnano/2009/00000005/00000001/art00001>
- Stloukal, P., Kalendova, A., Mattausch, H., & Laske, S. (2014). SC. *Polymer Testing*. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.10.015>
- Stloukal, P., Pekař, S., Kalendova, A., Mattausch, H., Laske, S., Holzer, C., ... Koutny, M. (2015). Kinetics and mechanism of the biodegradation of PLA/clay nanocomposites during thermophilic phase of composting process. *Waste Management*, 42, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.006>
- Sung, Y. T., Kum, C. K., Lee, H. S., Kim, J. S., Yoon, H. G., & Kim, W. N. (2005). Effects of crystallinity and crosslinking on the thermal and rheological properties of ethylene vinyl acetate copolymer. *Polymer*, 46(25), 11844–11848. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.080>
- Tayebi, M., Ramazani S.A, A., Hamed Mosavian, M. T., & Tayyebi, A. (2015). LDPE/EVA/graphene nanocomposites with enhanced mechanical and gas permeability properties. *Polymers for Advanced Technologies*, 26(9), 1083–1090. <https://doi.org/10.1002/pat.3537>

- Thomas, S., Grohens, Y., & Jyotishkumar, P. (2015). Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities. *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*, 1–942. <https://doi.org/10.1002/9783527645602>
- Van Cong, D., Hoang, T., Giang, N. V., Ha, N. T., Lam, T. D., & Sumita, M. (2012). A novel enzymatic biodegradable route for PLA/EVA blends under agricultural soil of Vietnam. *Materials Science and Engineering C*, 32(3), 558–563. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.12.012>
- Vargas, JR, A. (Universidade F. de S. C. (2014). Blendas de polietileno-amido duofuncionais: ações antioxidante e antimicrobiana em produto cárneo.
- Viana, M. B. (2010). Sacolas Plásticas: Aspectos Controversos de seu Uso e Iniciativas Legislativas, 25.
- Work, W. J., Horie, K., Hess, M., & Stepto, R. F. T. (2004). DEFINITIONS OF TERMS RELATED TO POLYMER BLENDS, COMPOSITES, AND MULTIPHASE POLYMERIC MATERIALS (IUPAC Recommendations 2004). *Pure and Applied Chemistry*, 76(11), 1985–2007. <https://doi.org/10.1351/pac200476111985>
- Yang, Y., Yuan, B., Sun, Q., Tang, X., & Yingquan, X. (2015). Journal of Natural Gas Science and Engineering Mechanical properties of EVA-modified cement for underground gas storage. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 27, 1846–1851. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.11.013>
- Yasuniwa, M., Tsubakihara, S., Sugimoto, Y., & Nakafuku, C. (2004). Thermal analysis of the double-melting behavior of poly(L-lactic acid). *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 42(1), 25–32. <https://doi.org/10.1002/polb.10674>
- Yoon, J. S., Oh, S. H., Kim, M. N., Chin, I. J., & Kim, Y. H. (1999). Thermal and mechanical properties of poly(L-lactic acid)-poly (ethylene co-vinyl acetate) blends. *Polymer*, 40(9), 2303–2312. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00463-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00463-7)

- Yu, T., Bu, H., Hu, J., Zhang, W., & Gu, Q. (1983). The double melting peaks of poly (ethylene terephthalate). *POlymer Communications*.
- Zattera, A. J., Bianchi, O., Zeni, M., & Ferreira, C. a. (2005). Caracterização de resíduos de copolímeros de etileno-acetato de vinila - EVA. *Polímeros*, 15(1), 73–78. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000100016>
- Zhang, P., Ye, H. X., Zhu, R. T., Zhan, Z. C., Lin, X. S., & Yan, Y. R. (2014). Accelerated Biodegradation of PLA Nonwovens in Soil Bacterial Suspensions. *Advanced Materials Research*. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.852.797>
- Zhang, Y., Yu, H., & Ren, W. (2009). Ethylene-vinyl acetate copolymers toughen nylon 1010. *Society of Plastics Engineers*, 1–3. <https://doi.org/10.1002/spepro.002511>