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

DANIELLE CAMARGO GIMENES

**Avaliação do comportamento térmico, morfológico e mecânico de
blendas biodegradáveis PLA/PCL compatibilizadas por copolímero
em bloco de baixa massa molar.**

SÃO CARLOS - SP

2017

DANIELLE CAMARGO GIMENES

**Avaliação do comportamento térmico, morfológico e mecânico de
blendas biodegradáveis PLA/PCL compatibilizadas por copolímero
em bloco de baixa massa molar**

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 e Engenharia de materiais.

Área de concentração: Materiais Poliméricos

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto.

Versão corrigida original na unidade

SÃO CARLOS - SP

2017

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

G491a Gimenes, Danielle Camargo
Avaliação do comportamento térmico, morfológico e
mecânico de blendas biodegradáveis PLA/PCL
compatibilizadas por copolímero em bloco de baixa massa
molecular / Danielle Camargo Gimenes; orientador
Marcelo Aparecido Chinelatto. São Carlos, 2017.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

1. Blendas poliméricas. 2. poli(ácido láctico). 3.
policaprolactona. 4. compatibilização não-reativa. 5.
copolímero monobloco. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela **DANIELLE CAMARGO GIMENES**.

Título da dissertação: "Avaliação de comportamento térmico, morfológico e mecânico de blendas de PLA/PCL compatibilizadas por copolímero em bloco de baixa massa molar".

Data da defesa: 21/08/2017.

Comissão Julgadora:

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

Profa. Dra. **Sílvia Helena Prado Bettini**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Dr. **José Donato Ambrósio**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Resultado:

Aprovada

Aprovada

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

Dedico este trabalho à todas as pessoas que direta ou indiretamente me ajudaram a concluí-lo. Foram grandes os desafios enfrentados e sem dúvida cada pessoa que cruzou meu caminho durante as etapas deste trabalho, contribuiu de alguma forma para que eu conseguisse finalizá-lo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por ser o maior provedor de recursos, força e incentivo para que a conclusão deste trabalho fosse possível.

Agradeço ao meu pai João de Deus, homem fiel e pai protetor, por não poupar esforços para que eu pudesse dar continuidade a esta conquista, me amparando de todas as formas possíveis para que eu me sentisse segura e livre para cumprir com os meus deveres.

Agradeço à minha mãe Edna Maria, mulher e mãe exemplar que me levantou em todas as minhas quedas, me mostrando que nada é impossível quando se tem um propósito de amor envolvido.

Agradeço minha irmã Ana Flávia, companheira de jornada, por sempre se mostrar disposta a me ajudar e por me incentivar a concluir este trabalho.

Agradeço à minha gata Catarina, minha mais fiel companheira, por me acompanhar pelas longas madrugadas durante a escrita desta dissertação e também por me dar força e motivos para continuar.

Agradeço minha psicanalista Mariazinha, pelas longas e incansáveis sessões de terapia que trouxeram grandes revelações a respeito dos reais propósitos deste trabalho, sessões essas que me mostraram a real importância de concluí-lo, a real importância de investir em disciplina e principalmente a real importância em arcarmos com nossas responsabilidades perante aquilo que nos comprometemos a fazer, ainda que tudo ao nosso redor pareça estar despencando.

Agradeço ao meu médico Dr. Sérgio Pripas, que me trouxe a clareza de que qualquer ser humano pode investir em uma vida melhor, e que para isso é somente necessário esforço e dedicação a si próprio.

Agradeço à Thalita, uma grande amiga que a vida me deu, e aqui não terei palavras para descrever o quanto a sua presença e preocupação foram e são importantes para mim. Sem dúvida ela é uma das pessoas que me inspira a ser um ser humano melhor.

Agradeço ao meu orientador, o professor Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto, pela oportunidade que me deu ao me aceitar como orientanda. Sempre, ao sair das nossas reuniões e discussões a respeito do projeto sentia por não poder me dedicar exclusivamente ao mestrado e mergulhar na grandeza dos seus conhecimentos a respeito do mundo que envolve a ciência dos polímeros.

Agradeço minha colega de grupo Paula Dias, por compartilhar comigo todas as experiências envolvidas no seu trabalho, todas as dificuldades enfrentadas, todos os ganhos e todas as blendas, planilhas, artigos, teses, manhãs, tardes e noites compartilhadas para fecharmos nossos projetos.

Agradeço o colega de grupo Osvaldo, por compartilhar os momentos difíceis e toda a ajuda durante a pesquisa.

Agradeço ao João Francisco Fuzzile, colega de grupo e aluno de iniciação científica por toda ajuda, dedicação ao projeto, empenho e demonstração de interesse pelo trabalho e principalmente pela boa vontade em acompanhar os ensaios e análises.

Agradeço a Escola de Engenharia de São Carlos, em particular ao Departamento de Engenharia Materiais por oferecer o curso de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Agradeço ao Victor Barioto, por todo o trabalho que desenvolve na secretária de pós-graduação para que nós, alunos, possamos nos organizar e assim melhorar o nosso desempenho.

Agradeço ao técnico Ricardo Gomes, por toda a dedicação e amparo aos alunos, pelo incentivo sempre me dado e por atender a todas as necessidades deste projeto durante o desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço ao técnico Wagner Côrrea pela qualidade e primórdio no trabalho com as micrografias feitas através do MEV.

Agradeço à professora Lidiane C. Costa pela generosidade em abrir as portas do laboratório de processamento de polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFSCAR).

Agradeço ao Dr. Marcelo Milan, por permitir que em alguns momentos durante minha carga horária diária de trabalho eu estivesse ausente da empresa, para que eu pudesse me dedicar ao mestrado. Agradeço também por permitir que as execuções dos ensaios de Impacto Izod fossem realizadas nas dependências do MIB.

Agradeço toda a equipe de trabalho (aqueles que ainda estão e os que já se foram) do Instituto de Materiais Tecnológicos do Brasil – MIB: Bruno, Tamiris, Fernanda, Helton, Bruna, Marina, Dra. Rosamel, Elisa, Thalita, Leticia e Dr. Marcelo, pelo incentivo, compreensão e compartilhamento de experiências.

Agradeço todos os meus amigos e amigas pela amizade maravilhosa, infinitos incentivos e principalmente pela compreensão diante da minha ausência durante o período de pós-graduação.

Agradeço a ONG Fraternidade sem Fronteiras, pela a oportunidade de conhece-la e hoje fazer parte dela, atuando junto a população mais sofrida desse planeta. Sem dúvida a experiência que vivi com crianças órfãs na África mudou meus pensamentos, me injetando ânimo para que eu direcionasse meus esforços para a conclusão deste trabalho.

Agradeço todas as pessoas que de alguma forma fizeram qualquer movimento, através de orações, vibrações, palavras de incentivo, confiança, auxílios técnicos, qualquer ação ou pensamento positivo, para que este trabalho pudesse ser concluído. A soma da força e do estímulo que vem dessas pessoas, que muitas vezes se encontram nos bastidores, foram fundamentais para aumentar meu entusiasmo.

*“A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido e
não na vitória propriamente dita. ”*

Mahatma Gandhi

RESUMO

GIMENES, D. C. **Avaliação do comportamento térmico, morfológico e mecânico de blendas biodegradáveis PLA/PCL compatibilizadas por copolímero em bloco de baixa massa molar.** Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

O poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero biodegradável, biocompatível e bioabsorvível proveniente de fontes renováveis. Constitui uma excelente alternativa sustentável para substituição dos polímeros provenientes de petróleo, atualmente dominantes no mercado industrial. Apesar das vantagens, o PLA tem baixa tenacidade e reduzida elongação na ruptura a temperatura ambiente, o que torna a sua utilização limitada em usos que necessitem de alta deformação plástica em níveis de exigência mecânicos elevados. Misturas mecânicas de PLA com polímeros altamente flexíveis, como é o caso da poli(ϵ -caprolactona) (PCL), podem resultar em novos materiais com propriedades mecânicas adequadas para diferentes aplicações. Blendas PLA/PCL são completamente imiscíveis, sendo seu comportamento mecânico altamente dependente da interação interfacial entre os componentes da blenda. Portanto, o objetivo desse trabalho é avaliar o efeito compatibilizante de um copolímero em bloco de baixa massa molar (2000 g mol^{-1}) derivado de ϵ -caprolactona e policarbonato (C2) e, disponível comercialmente em blendas imiscíveis PLA/PCL. Blendas binárias e ternárias foram preparadas por mistura mecânica no estado fundido via processo de extrusão em rosca simples. O teor de PLA nas blendas foi de 75, 50 e 25% (em massa) e a concentração do copolímero de 0, 1, 3, 5 e 7% (em massa). O comportamento térmico, morfológico e mecânico das blendas compatibilizadas e não compatibilizadas foi avaliado por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termodinâmico-Mecânica (DMTA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ensaios de tração, flexão e impacto Izod. Os resultados de DSC e DMTA indicaram que o copolímero provocou pequena redução na temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA, sugerindo que o C2 é solúvel no PLA. Entretanto, nas micrografias das superfícies de fraturas do PLA foi nítida a presença de pequenas micelas formadas pelo copolímero em bloco, indicando que há um limite de solubilidade do compatibilizante na fase de PLA. Os resultados obtidos em tração mostraram que com o aumento do teor de compatibilizante, a tensão no escoamento, a tensão na ruptura e o módulo elástico das blendas sofrem alterações. A propriedade de tenacidade, avaliada no ensaio de

impacto Izod, mostrou que as blendas tiveram um ganho na resistência quando comparadas com o PLA puro. Os resultados mostraram que o copolímero em bloco derivado de ϵ -caprolactona e policarbonato alifático pode atuar como compatibilizante para blendas PLA/PCL.

Palavras-chave: Blendas poliméricas, poli(ácido láctico), pol(ϵ -icaprolactona), compatibilização não-reativa, copolímero em bloco.

ABSTRACT

GIMENES, D. C. **Behavioral assessment of thermal behavior, morphological and mechanical behavior of biodegradable blends pla/pcl blends compatibilized by low molar mass block copolymer.** Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable, biocompatible and bioabsorbable polymer from renewable sources. It is an excellent sustainable alternative for replacing petroleum polymers, currently dominant in the industrial market. Despite the advantages, PLA has low toughness and reduced elongation at room temperature, which makes its use limited in uses that require high plastic deformation under high mechanical stress levels. Mechanical mixtures of PLA with highly flexible polymers, such as poly(ϵ -caprolactone) (PCL), may result in new materials with mechanical properties suitable for different applications. PLA/PCL blends are completely immiscible, and their mechanical behavior is highly dependent on the interfacial interaction between the components of the blend. Therefore, the objective of this work is to evaluate the compatibilizing effect of a low molar mass block copolymer (2000 g mol⁻¹) derived from ϵ -caprolactone and polycarbonate (C2) and commercially available in PLA/PCL immiscible blends. Binary and ternary blends were prepared by mechanical mixing in the melted state via single-screw extrusion process. The content of PLA in the blends was 75, 50 and 25% (% by mass) and the copolymer concentration was 0, 1, 3, 5 and 7% (% by mass). The thermal, mechanical and morphological behavior of compatibilized and non-compatibilized blends was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC), thermodynamic-mechanical analysis (DMTA), scanning electron microscopy (SEM), tensile test, flexion test, and Izod impact. The results of DSC and DMTA indicated that the copolymer caused a small reduction in the glass transition temperature (T_g) of PLA, suggesting that C2 is soluble in PLA. However, in the micrographies of the fracture surfaces of the PLA the presence of small micelles formed by the block copolymer is clear, indicating that there is a limit of solubility of the compatibilizer in the PLA phase. The results obtained in a tensile test showed that with the increase of the compatibilizing content, the tension in the flow, the tension at rupture and the elastic modulus of the blends undergo changes. The tenacity property, evaluated in the Izod impact test, showed that the blends had a gain in resistance when

compared to pure PLA. The results showed that block copolymer derived from ϵ -caprolactone and aliphatic polycarbonate can act as a compatibilizer for PLA/PCL blends.

Keywords: Polymeric blends, poly(lactic acid), poly(ϵ -caprolactone), non-reactive compatibilization, block copolymer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição de biopolímeros, fontes renováveis e não renováveis ..	27
Figura 2 - Isômeros do ácido láctico	27
Figura 3 - Conversão de glicose em piruvato e geração de energia, ATP + NADH. (GROSSMAN e NWABUNMA, 2010)	28
Figura 4 - Formação de lactato a partir de piruvato	29
Figura 5 - Rotas de síntese de PLA: Etapa A – Policondensação; Etapa B – Síntese por abertura de anel	30
Figura 6 Síntese de PCL por abertura de anel	33
Figura 7 - Corpo de prova de impacto. Adaptada da norma ASTM D256	49
Figura 8 - Curvas DSC típicas para PLLA e PDLLA. Adaptado de (FAMBRI & MIGLIARESI, 2010)	50
Figura 9 - Curva de DSC de resfriamento e do segundo aquecimento da amostra de PLA puro	51
Figura 10 - Curva DSC de resfriamento e de segundo aquecimento da amostra de PCL puro	52
Figura 11 - Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento das blendas com 75% de PLA	53
Figura 12 - Curvas DSC referentes ao resfriamento das blendas com 75% de PLA	53
Figura 13 - Curvas DSC referentes ao segundo aquecimento das blendas com 75% de PLA	54
Figura 14 - Curvas DSC de primeiro aquecimento das blendas com 50% de PLA	57
Figura 15 - Curva DSC referentes ao resfriamento das blendas com 50% de PLA	57
Figura 16 - Curvas DSC do segundo aquecimento das blendas com 50% de PLA	58

Figura 17 - Curva DSC referente ao primeiro aquecimento das blendas com 25% de PLA	60
Figura 18 - Curvas DSC referentes ao resfriamento das blendas com 25% de PLA	60
Figura 19 - Curva DSC referente ao segundo aquecimento das blendas com 25% de PLA	61
Figura 20 - Curva DSC referente ao resfriamento e segundo aquecimento da amostra de PLA com 7% de compatibilizante	63
Figura 21 - Curva DSC do segundo aquecimento e do resfriamento da amostra de PCL com 7% de compatibilizante	63
Figura 22 - Curva de DMTA da amostra de PLA puro	65
Figura 23 - (a) Curvas de E' das amostras de PLA puro e PLA com 7% de copolímero CAPA 7203 e (b) curvas $\tan\delta$ das amostras de PLA puro e PLA com 7% de copolímero CAPA 7203	66 e 67
Figura 24 - Curva de DTMA da amostra de PCL puro	67
Figura 25 - (a) Curvas E' da amostra de PCL e PCL com 7% de compatibilizante e (b) curvas $\tan \delta$ da amostra de PCL e PCL com 7% de compatibilizante	68 e 69
Figura 26 - (a) Curvas E' das blendas com 75% de PLA e (b) curvas $\tan \delta$ das blendas com 75% de PLA	70
Figura 27 - (a) Curvas E' das blendas com 50% de PLA e (b) curvas de $\tan \delta$ das blendas com 50% de PLA	72
Figura 28 - (a) Curvas E' das blendas com 25% (em massa) de PLA e (b) curvas $\tan \delta$ das blendas com 25% (em massa) de PLA	74
Figura 29 - Micrografias das superfícies de fratura das amostras (a) 100PLA_0C2 e (b) 100PCL_0C2	76
Figura 30 - Micrografias das superfícies de fratura das amostras (a) 100PLA_7C2 e (b) 100PCL_7C2 obtidas por MEV	77

Figura 31 - Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) 75PLA1_C2, (b) 75PLA3_C2 e (c) 75PLA_5C2 e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro das partículas em μm por quantidade de partículas contadas	80
Figura 32 - Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) 50PLA_1C2, (b) 50PLA_3C2 e (c) 50PLA_5C2. e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro das partículas em μm por quantidade de partículas contadas	82
Figura 33 - Blenda 50% PLA em massa com 1% do copolímero, micrografia da fratura longitudinal	83
Figura 34 - Blenda 50% PLA em massa com 5% do copolímero, micrografia da fratura longitudinal	84
Figura 35 - Micrografia da superfície de fratura da blenda PLA50C7 e seu respectivo histograma com curva normal do diâmetro das partículas em μm por quantidade de partículas contadas	85
Figura 36 - Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) 25PLA_1C2, (b) 25PLA_3C2 e (c) 25PLA_5C2 e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro das partículas em μm por quantidade de partículas contadas	86
Figura 37 - a) Curva tensão x deformação de tração do PLA puro e (b) curva tensão x deformação de tração do PCL puro	88
Figura 38 - Gráfico de Tensão x Deformação das blendas com 75% de PLA e diferentes teores de compatibilizantes	89
Figura 39 - Gráficos de tensão x deformação das blendas com 50% de PLA	90
Figura 40 - Curva tensão x deformação das blendas com 25% de PLA	91
Figura 41 - (a) Curva tensão de flexão x deformação do PLA puro e (b) curva tensão de flexão x deformação do PCL puro	92
Figura 42 - Influência do teor de copolímero e do teor de PLA na resistência ao impacto Izod das blendas PLA/PCL	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tempo de biorreabsorção, T _m , T _g e módulo elástico de PLA e PCL. Adaptado de (BARBANTI, et. al 2005)	31
Tabela 1 - Valores de perda de massa dos materiais testados, de acordo com a temperatura.....	41
Tabela 3 - Propriedades Físico-químicas e Mecânicas dos polímeros puros	42
Tabela 4 - Identificação nominal e composição real das formulações das blendas	43
Tabela 5 - Resultados de DSC do PLA e PCL puros	52
Tabela 6 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 75% de PLA para o primeiro aquecimento	56
Tabela 7 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 75% de PLA para o segundo aquecimento	55
Tabela 8 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 75% de PLA para o resfriamento	55
Tabela 9 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 50% de PLA para o primeiro aquecimento	59
Tabela 10 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 50% de PLA para o segundo aquecimento	59
Tabela 11 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 50% de PLA para o resfriamento	59
Tabela 12 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 25% de PLA para o primeiro aquecimento	61
Tabela 13 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 25% de PLA para o segundo aquecimento	62
Tabela 14 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 25% de PLA para o resfriamento	62

Tabela 15 - Valores de transições térmicas e entalpias da blenda de PLA puro e com 7% de compatibilizante e PCL puro e com 7% de compatibilizante	64
Tabela 16 - Principais temperaturas apresentadas nas blendas PLA/PCL com 75% (em massa) de PLA	71
Tabela 17 - Principais temperaturas apresentadas nas blendas PLA/PCL com 50% (em massa) de PLA	73
Tabela 18 - Principais temperaturas apresentadas pelas blendas PLA/PCL com 25% (em massa) de PLA	75
Tabela 19 - Diâmetro médio das partículas da fase dispersa das blendas com 75% de PLA e média do número de partículas por μm^2	81
Tabela 20 - Diâmetro médio das partículas da fase dispersa das blendas com 50% de PLA e média do número de partículas por μm^2	85
Tabela 21 - Diâmetro médio das partículas da fase dispersa das blendas com 25% de PLA e média do número de partículas por μm^2	87
Tabela 22- Propriedades mecânicas em tração das amostras de PLA puro e PCL puro	88
Tabela 23 - Resultados obtidos por ensaio de resistência à tração das blendas com 75% de PLA	89
Tabela 24 - Resultados obtidos por ensaio de resistência à tração das blendas com 50% de PLA	91
Tabela 25 - Resultados obtidos por ensaio de resistência à tração, flexão e impacto das amostras com 25% de PLA	92
Tabela 26 - Propriedades mecânicas em flexão das amostras de PLA puro, PCL puro e das blendas compatibilizadas e não compatibilizadas	93
Tabela 27 - Resultados de resistência ao impacto Izod das amostras de PLA e PCL puros e das blendas compatibilizadas e não compatibilizadas	94

Sumário

1.	INTRODUÇÃO.....	21
2.	REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1	Polímeros e a biodegradação	23
2.2	Processo de biodegradação de polímeros.....	24
2.3	Polímeros biodegradáveis.....	26
2.3.1	Poli (ácido láctico) – PLA.....	27
2.3.2	Poli(ε-caprolactona) - PLC.....	32
2.4	Blendas poliméricas	33
2.5	Blendas PLA/PCL	36
3.	OBJETIVOS.....	40
3.1.	Objetivos gerais	40
3.2.	Objetivos específicos	40
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1.	Materiais	41
4.2	Métodos	42
4.2.1.	Preparação das Blendas	42
4.2.2.	Secagem	44
4.2.3.	Extrusão	44
4.2.4	Injeção dos corpos de prova	45
4.3	Caracterização das blendas.....	46
4.3.1.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	46
4.3.2.	Análise Termo Dinâmico-Mecânica (DMA).....	47
4.3.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
4.3.4.	Resistência à Tração.....	48
4.3.5.	Resistência à Flexão	49
4.3.4.	Resistência ao impacto	49
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1.	Análises Térmicas	50

5.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	50
5.1.2. Análise Termodinâmico Mecânica	64
5.2. Comportamento Morfológica	75
5.3. Comportamento Mecânico	87
5.3.1. Resistência à Tração	88
5.3.2. Resistência a Flexão.....	92
5.3.3. Ensaio de Resistência ao Impacto Izod	94
6. CONCLUSÃO	96
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	989

1. INTRODUÇÃO

A deposição inadequada de resíduos sólidos dos mais variados materiais poliméricos vem aumentando ao longo dos tempos na natureza. Essa grande variedade de materiais residuais degrada-se em tempos muito longos e diferentes, levando ao acúmulo de resíduos em depósitos e aterros sanitários. Para evitar o excesso de resíduos, o homem tem buscado estratégias que reduzam a quantidade de materiais descartados ou que acelerem os processos de degradação. As estratégias utilizadas buscam incentivar a reutilização, redução e reciclagem. Além dessas estratégias tradicionais, a constatação do crescente acúmulo de resíduos proveniente de polímeros sintéticos que agredem o ecossistema levou a comunidade científica a pesquisar alternativas de desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, os quais permanecem por um período de tempo menor no meio ambiente, para substituição parcial dos polímeros de origem petroquímica (CÉSAR, 2007).

O PLA, Poli(ácido láctico), é um poliéster hidrolisável alifático que, por muitas décadas, foi utilizado principalmente em aplicações biomédicas. Atualmente, este polímero passou a ser aceito para produção de embalagens, não somente por apresentar boas propriedades mecânicas, comparáveis ao poliestireno, mas principalmente devido a sua adequação ambiental, já que se degrada mais facilmente do que outros polímeros convencionais com por exemplo PET e PP, além de ser proveniente de fontes renováveis (MOON, 2001).

As características físicas como densidade e propriedades mecânicas do PLA são dependentes de suas temperaturas de transição (HENTON *et al.*, 2005). O PLA é um polímero termoplástico semicristalino que possui alto módulo de elasticidade, temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 55 °C e temperatura de fusão (T_m) em torno de 180 °C (SODERGARD, 2002), permitindo seu processamento por injeção, moldagem, extrusão, moldagem por sopro, termoformagem, fiação de fibra e extrusão de filmes (RASAL, *et al.* 2010).

As características promissoras do PLA tais como alto módulo elástico, boa resistência mecânica, baixo impacto ambiental e de propriedade de barreira, torna-o um dos biopolímeros mais promissores para diversas aplicações, podendo tornar-se um dos plásticos "commodities" mais utilizados no futuro. No entanto, características como alto custo, fragilidade, reduzida alongação na ruptura em temperatura ambiente e estreitas faixas de temperaturas para o processamento tendem a limitar sua aplicabilidade, necessitando, desta forma, de modificações (MATTA, 2014).

A Poli(ϵ -caprolactona), (PCL), é um poliéster alifático, semicristalino, tenaz, flexível e hidrofóbico devido à presença de cinco grupos metileno apolares e de um grupo éster, que é relativamente polar, conferindo resistência à água (QUEIROZ, *et al.*, 2002). Adicionalmente, possui propriedades mecânicas como baixo módulo elástico e resistência à tração e alongação na ruptura de cerca de 850% (KAI, 2008). Devido às suas características mecânicas favoráveis, pode-se fazer parte de blendas poliméricas a fim de aprimorar propriedades desejadas (SINHA, 2004).

Um dos métodos mais utilizados para promover a modificação de propriedades em materiais poliméricos é a formação de blendas poliméricas, ou seja, misturas físicas de dois ou mais polímeros sem que haja elevado nível de reações químicas entre eles. (CANEVAROLO JR., 2013).

A maior parte das blendas poliméricas é imiscível devido a razões termodinâmicas, podendo ainda apresentar incompatibilidade, resultante da baixa dispersão de uma das fases na matriz e da baixa adesão entre estas (LUNA, *et al.*, 2015). Nesse caso, faz-se necessária a utilização de um agente compatibilizante capaz de promover adesão interfacial entre os elementos da blenda (GOMES, *et al.*, 1992).

Os compatibilizantes podem ser reativos ou não reativos. Os reativos são miscíveis em uma das fases da blenda e possuem grupos reativos capazes de interagir com a outra fase da blenda. Os não reativos são copolímeros com estrutura química geralmente formada por blocos, sendo um bloco miscível com um componente da mistura e outro, miscível com o outro componente. Dessa forma, os compatibilizantes são capazes de gerar uma morfologia mais uniforme, o que reflete em um aproveitamento mais eficiente das propriedades mecânicas das blendas (COR KONING, 1998).

O grupo de polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos realizou um estudo prévio que gerou a patente BR 10 2014 023798-4 e abriu uma gama de novos questionamentos quanto à composição das blendas e sua correlação com as propriedades mecânicas. Trata-se de um estudo do comportamento mecânico e biocompatibilidade de blendas PLA/PCL compatibilizadas e não-compatibilizadas. Neste estudo foram utilizados dois tipos de PLA, um de alta viscosidade (Ingeo™ 2003D) e o outro de baixa viscosidade (Ingeo™ 3251D), ambos produzidos pela NatureWorks. A PCL utilizada foi a CAPA™6500 adquirida da Perstorsp e os dois compatibilizantes, ambos copolímeros em bloco, sendo que um é formado por unidades de repetição de ϵ -caprolactona e 1,4 butanodiol

e o outro formado por ϵ -caprolactona e um policarbonato alifático, com percentual de 5% de compatibilizante para todas as blendas (FINOTTI, 2014). Através deste estudo obteve-se resultados promissores que sugeriram novas investigações a respeito das blendas PLA/PCL compatibilizadas pelos copolímeros em bloco.

Diante do atual cenário, este projeto tem como objetivo a preparação de blendas de PLA/PCL com uso de um compatibilizante não reativo (copolímero em bloco de baixa massa molar), visando aprofundar os conhecimentos da influência dos teores de compatibilizante nas propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas da blenda PLA/PCL, além de avaliar as variações do PCL de forma que este polímero seja fase dispersa e também a matriz na blenda.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Polímeros e a biodegradação

O processo de biodegradação de polímeros ocorre, em geral, em ambientes muito variados tais como solos, estações de compostagem, instalações de tratamento de água, ambientes marinhos e até mesmo no corpo humano. Trata-se de um processo de transformação química promovida por microrganismos que leva à reciclagem do carbono a partir da mineralização dos componentes orgânicos e geração de uma nova biomassa (LUCAS, 2008).

Até pouco tempo atrás era considerado importante tanto para a comunidade científica como para diversos setores da indústria, o estudo e pesquisa de materiais com maior durabilidade e dentre estes estavam os plásticos, com grande variedade de aplicações, devido a suas propriedades, versatilidade de uso e preço (HUANG e SCI., 1995). Devido ao sucesso desta área científica, o uso dos plásticos vem aumentando muito, com mais de 322 milhões de t/ano de plásticos produzidos no mundo (Plastics Europe, 2016) (REDDY, *et al.*, 2003). Assim, nota-se uma grande quantidade de resíduos plásticos descartadas no meio ambiente, isto é, 20% do volume total produzido (FRANCHETTI, 2006).

Os polímeros sintéticos, materiais formados de macromoléculas, são muito resistentes à degradação natural quando descartados no meio ambiente, como em aterros ou lixões municipais, acumulando, desta forma, cada vez mais resíduos.

O polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno) (PET) e poli(cloreto de vinila) (PVC) são os plásticos mais utilizados na vida

diária e, apesar do avanço no seu processamento e fabricação, geram dois grandes problemas: o uso de fonte não-renovável como o petróleo para obtenção de sua matéria-prima e geração de grande quantidade de resíduos para descarte.

Além disso, é conhecido que muitos plásticos exigem mais de 100 anos para degradação total, tendo em vista que sua alta massa molar média e hidrofobicidade dificultam a ação dos microrganismos e de suas enzimas na superfície do polímero.

Dentre as estratégias buscadas para minimizar o impacto do acúmulo de resíduos plásticos no ambiente, este trabalho aborda o estudo de materiais poliméricos que podem sofrer ação de microrganismos para sua degradação, sendo denominados polímeros biodegradáveis.

Os polímeros biodegradáveis constituem uma classe especial de polímeros que sofrem degradação, majoritariamente, por ação de microrganismos, gerando CO₂, H₂O e biomassa (DIAS, 2016).

A *American Standard for Testing and Methods* define, na norma ASTM D883, que plásticos biodegradáveis são polímeros no qual a degradação resulta de ações naturais de microrganismos, tais como bactérias, fungos e algas. Ainda de acordo com a norma, a degradação de plásticos é definida como uma alteração significativa na estrutura química do material, sobre a ação de microrganismos em condições específicas, resultando na perda de algumas propriedades cuja variação pode ser mensurada através de métodos de teste padrão escolhidos de acordo com o material e sua aplicação (ASTM D883, 2012).

Segundo FALCONE (2007), os principais polímeros biodegradáveis produzidos comercialmente são poliésteres baseados nos ácidos hidroxi-carbônicos. Entre eles destacam-se: PHB – Poli(hidroxibutirato), o PHBV – Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato), o PLA – Poli(ácido láctico) e o PCL – poli (ε-caprolactona) (FALCONE, 2007).

2.2 Processo de biodegradação de polímeros

A degradação de um polímero é qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. Nesse caso, entende-se como “qualidade de interesse” qualquer característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico. Essas reações químicas podem ser ocasionadas por agentes físicos e/ou agentes químicos, levando a uma modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos. Sua evidencia é

caracterizada pela deterioração progressiva das propriedades do material, podendo incluir aspectos visuais.

A primeira etapa de uma forma de degradação, ou seja a iniciação, está relacionada-se ao rompimento de uma ligação química covalente, independente de qual cadeia ela esteja, cadeia principal ou em cadeias laterais. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo e, em sua maioria estas espécies reativas são radicais. O início do processo de degradação pode ser causado por diversos fatores como por exemplo, calor, luz, tensão mecânica, ataque químico e/ou biológico. Essas formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas (PAOLLI, 2008).

Entre os mecanismos de degradação capazes de deteriorar os polímeros podemos citar a fotodegradação, a oxidação, a termodegradação, a degradação mecânica, a hidrólise e a biodegradação.

SCOTT (2000) realizou um estudo de materiais que sofrem processos de biodegradação. Para que esse processo seja possível são indispensáveis três componentes: microrganismos, ambiente e substrato (SCOTT, 2000).

Os microrganismos são a base para o processo de biodegradação. É através de ações metabólicas apropriadas para síntese de enzimas específicas que os microrganismos conseguem dar início ao processo de despolimerização e mineralizam dos monômeros e oligômeros formados por este processo.

Para que a ação dos microrganismos seja realizada com eficiência, alguns fatores relacionados ao ambiente podem ser citados, tais como a temperatura, e umidade. Por último e não menos importante, o substrato, ou seja, a estrutura do polímero influencia no processo de biodegradação. Este fator estrutural inclui os tipos de ligação química, nível de ramificação, nível de polimerização, distribuição de massa molar, cristalinidade e outros aspectos morfológicos dos polímeros.

A biodegradação de polímeros ocorre, basicamente, por dois mecanismos distintos dependendo da natureza do polímero e do meio: oxidação biológica e hidrólise biológica (SCOTT, 2000).

A oxidação biológica é a reação de oxidação, na presença de oxigênio, com introdução de grupos peróxidos nas cadeias carbônicas, por ação das monoxigenases e dioxigenases, quebra das cadeias, seguida por bioassimilação de produtos de baixa massa molar, como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas (FRANCHETTI, 2006).

A hidrólise biológica é caracterizada pela ação de enzimas proteases que catalisam a hidrólise de ligações peptídicas e a hidrólise de ligações éster. Este

mecanismo é seguido pela oxidação biológica das cadeias poliméricas (catalisada pelas oxigenases), quebra das mesmas, gerando cadeias menores e bioassimilação destas pelos microrganismos. Este processo ocorre em polímeros contendo heteroátomos, tais como celulose, amido e poliésteres alifáticos. Estes últimos serão estudados neste trabalho (FRANCHETTI, 2006).

2.3 Polímeros biodegradáveis

Polímeros biodegradáveis podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico dando origem ao polihidroxibutirato – PHB e ao polihidroxibutirato-co-valerato – PHB-HV, respectivamente, ou até mesmo serem derivados de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas. Outros polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de fontes fósseis como petróleo ou mistura entre biomassa e petróleo (Figura 1). Os polímeros biodegradáveis provenientes do petróleo mais conhecidos são as policaprolactonas – PCL, as poliesteramidas, os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos.

Dentre os polímeros biodegradáveis, os obtidos a partir de fontes renováveis têm atraído maior atenção, devido ao menor impacto ambiental causado com relação a sua origem, o balanço positivo de dióxido de carbono (CO_2) após compostagem e a possibilidade de formação de um ciclo de vida fechado (BRITO, 2011). Apesar dessas vantagens quanto à preservação do meio ambiente, os polímeros biodegradáveis apresentam limitações quando comparados aos demais polímeros como custo mais elevado, muitas vezes chegando a ser 18 vezes mais caros que os plásticos convencionais (AMBRÓSIO, 2010). Esta desvantagem deve-se também à falta de conhecimento sobre as aplicações dos polímeros biodegradáveis, quando comparado com a ciência já desenvolvida para os polímeros não biodegradáveis.

Figura 1 - Distribuição de biopolímeros, fontes renováveis e não renováveis.

2.3.1 Poli (ácido láctico) – PLA

Ácido láctico

O ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanóico) pertencente ao grupo dos hidroxiácidos, é um composto orgânico que contém uma hidroxila e um grupo carboxila em sua molécula. Este ácido é utilizado como matéria prima para síntese de PLA. O ácido láctico possui um átomo de carbono quiral e sua molécula existe na forma dos dois estereoisômeros, levogiro (L) e dextrogiro (D), mostrado na Figura 2. Os estereoisômeros diferem entre si pelo efeito da luz polarizada (GROSSMAN & NWABUNMA, 2010).

L - ácido láctico

D - ácido láctico

Figura 2 - Isômeros do ácido láctico.

Existem dois tipos de síntese do ácido láctico: síntese química ou fermentativa. A síntese química baseia-se principalmente na hidrólise da lactonitrila pelo uso de um ácido forte, o que resulta em uma mistura racêmica dos dois estereoisômeros (L e D ácido láctico) (LASPRILLA, *et al.*, 2012).

A fermentação é o processo mais usual para se obter o ácido láctico. O maior percentual do ácido láctico disponível no mercado é produzido pelo método de síntese fermentativa. Durante a fermentação, um carboidrato é convertido em ácido láctico por microrganismos. Embora alguns dos microrganismos utilizados necessitem de oxigênio para crescimento, a conversão real de açúcares para ácido láctico é realizada na sua ausência. De fato, a oxidação completa de um açúcar em dióxido de carbono e água é energeticamente muito favorável, de modo que o ácido láctico seja formado principalmente sob condições anaeróbicas. A maior parte dos microrganismos produtores de ácido láctico são inativos quando o oxigênio está continuamente presente em quantidades elevadas. Ao entrar na célula, o açúcar é primeiro convertido em piruvato por vários processos enzimáticos. Esta conversão produz energia química sob a forma de ATP (adenosina trifosfato) e redutores equivalentes de redução (NADH), como apresentado na Figura 3 (GROSSMAN & NWABUNMA, 2010).

Figura 3 - Conversão de glicose em piruvato e geração de energia, ATP + NADH (GROSSMAN & NWABUNMA, 2010).

O processo fermentativo para a obtenção do ácido láctico pode ser classificado de acordo com o tipo de bactéria utilizada. No processo heterofermentativo, quantidades equimolares de ácido acético, ácido láctico, etanol e dióxido de carbono são formados a partir da decomposição de monossacarídeos, as hexoses. No processo homofermentativo, apenas o ácido láctico é produzido a partir do metabolismo da hexose. Por meio de uma fonte de carbono, os açúcares tais como glicose, sacarose ou lactose puros ou em forma de cana-de-açúcar, melaço, amido, entre outros são quebrados pelos microrganismos para a obtenção do piruvato que é,

influência direta nas suas propriedades mecânicas como será visto posteriormente (GUPTA & KUMAR, 2007).

Figura 5 - Rotas de síntese de PLA: Etapa A – Policondensação; Etapa B – Síntese por abertura de anel.

No caso da abertura de anel, a reação de polimerização do ácido láctico pode ser conduzida no estado fundido ou em solução, sendo necessário o uso de uma molécula polimerizada do ácido para iniciar o processo. Inicialmente, ocorre a policondensação do ácido láctico e a posterior despolimerização do oligômero formado, gerando um dímero cíclico desidratado (Figura 5; Etapa B). O dímero cíclico é submetido à presença de um catalisador sob o aumento de temperatura e um iniciador promoverá a abertura dos anéis de lactídeo. Como consequência, ocorrerá a polimerização, originando assim o PLA.

Por meio desta técnica é possível controlar a massa molar, a temperatura do processo, o tempo de residência, a quantidade e a sequência de ácido D- láctico e ácido L-láctico. Portanto, é possível se obter um polímero de maior massa molar com estéreo-regularidade controlada, o que resulta em um polímero com melhores propriedades mecânicas. Entretanto, a síntese a partir do lactídeo tem como inconveniente um maior custo de produção se comparado com a técnica de policondensação (GUPTA & KUMAR, 2007) (QUEIROZ, 2000).

Propriedades do PLA

O PLA é um polímero termoplástico semicristalino que possui alto módulo de elasticidade, temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 55°C e temperatura de fusão (T_m) em torno de 180°C (SÖDERGARD *et al.*, 2002). Sua processabilidade é consideravelmente boa se comparado aos demais polímeros existentes no mercado, permitindo o processamento por injeção, moldagem, extrusão, moldagem por sopro, termoformagem, fiação de fibra e extrusão de filmes (RASAL *et al.*, 2010).

As propriedades do PLA são determinadas pela sua estrutura química e dependem das diferentes proporções dos estereoisômeros L e D, e também da massa molar do polímero (AURAS, *et al.*, 2003).

A influência exercida pela estereoquímica e a história térmica do polímero estão diretamente relacionadas à cristalinidade do PLA e, portanto, às suas propriedades em geral. O PLA com teor superior a 90% do L- ácido láctico (polímeros com maior teor de L-ácido láctico) tende a ser semi cristalino, enquanto que PLA com teores inferiores a essa porcentagem apresentam características de materiais amorfo. A temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA diminuem com quantidades decrescentes de L – ácido láctico (AURAS, *et al.*, 2010).

A Tabela 1 compara as principais transições térmicas e valores de módulo de elasticidade desses polímeros, estereoisômeros do Poli(L-ácido láctico) (PLLA) e do Poli(D-L-ácido láctico) (PDLLA), bem como o tempo de biorreabsorção do PLLA e do PDLLA.

Tabela 2 - Tempo de biorreabsorção, T_m , T_g e módulo elástico de PLA e PCL. Adaptado de (BARBANTI, *et al.*, 2005).

Polímero	T_g (°C)	T_m (°C)	Módulo de elasticidade (GPa)	Biorreabsorção (meses)
PLLA	60 - 65	173 -178	2,7	> 24
PDLLA	55 - 60	Amorfo	1,9	12 - 16

O trabalho de SODERGARD (2002) mostrou que o PLA tem baixa tenacidade, caracterizando-o como um material muito frágil. Sua elongação chega a 4% antes da ruptura, o que torna sua utilização limitada para usos que necessitem de deformação plástica em níveis de exigência mecânica acima deste valor. (SODERGARD, 2002).

Aplicação da indústria atual

O PLA destaca-se principalmente por possuir vantagens como a biocompatibilidade, não produção de efeitos tóxicos ou carcinogênicos na maioria dos seres vivos, além de ser ecologicamente interessante, uma vez que utiliza entre 25 e 55% menos de energia para ser produzido quando comparado aos polímeros convencionais, como por exemplo PET ou PP. (RASAL, *et al.*, 2010).

Por ser um polímero que possui boas características como biodegradabilidade, biocompatibilidade, processabilidade, o PLA torna-se versátil em termos de aplicabilidade, podendo ser utilizado tanto como “commodities” quanto como biomaterial (GUPTA & KUMAR, 2007).

O PLA possui baixa inflamabilidade e quando queimado produz pouca fumaça, o que também o torna um produto desejado na área e construção civil. A alta resistência aos raios ultravioletas e a baixa absorção de umidade são características atraentes no setor têxtil esportivo. Assim como o baixo índice de refração e baixa densidade são propriedades valorizadas na indústria de embalagens que procura materiais leves e que apresentem certo nível de transparência. Além disso, é um polímero biocompatível e bioabsorvível, portanto apresenta pouca ou nenhuma rejeição no organismo de mamíferos, tornando um dos principais polímeros estudados para fins biomédicos e farmacêuticos (GUPTA, *et al.*, 2007).

A fim de aproveitar as vantagens e minimizar as limitações, principalmente mecânicas, do PLA, muitos pesquisadores investem em blendas poliméricas juntamente com outros polímeros que apresentam diferentes propriedades mecânicas, sendo que as principais aplicações para as blendas são biomédicas ou industriais, principalmente, na área de embalagens (GARLOTTA, 2001).

2.3.2 Poli(ϵ -caprolactona) - PLC

ϵ –caprolactona

A poli (ϵ -caprolactona), ou policaprolactona (PCL) é um polímero sintético biocompatível de caráter hidrofóbico (AMASS, 1998). Apresenta como principais características a biodegradabilidade e capacidade de sofrer quebra enzimática ou hidrolítica ao longo de sua cadeia, o que resulta em baixos valores de massa molar (MESSERSMITH, *et al.*, 2008) e (KAI, 2008).

O PCL é da família dos poliésteres alifáticos, sendo sintetizado por meio de polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona. A PCL é semicristalino, o que garante um pico de fusão bem definido e intenso. Sua massa molar pode variar de 5.000 a 80.000 Da. Apresenta como características especiais baixa ordem de toxicidade, baixo ponto de fusão (50-60 °C), temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente (-60 °C) e baixa viscosidade, características que a torna boa auxiliar de processamento e baixo módulo de elasticidade. Além disso, apresenta compatibilidade mecânica com outros tipos de polímeros (SINHA, 2004).

O custo de produção da PCL não é muito elevado industrialmente, uma vez que pode ser obtida por meio da polimerização da ϵ -caprolactona (CL), através da reação de oxidação Bayer-Villing e a partir de ciclohexanona, sendo este um monômero relativamente barato, (ALVES, 2008). A Figura 6 mostra a estrutura química do monômero ϵ -caprolactona e do polímero poli(ϵ - caprolactona).

Figura 6 - Síntese de PCL por abertura de anel.

O PCL é um poliéster alifático, semicristalino, tenaz, flexível e hidrofóbico devido à presença dos cinco grupos metileno apolares e apenas um grupo éster, relativamente polar, o que confere boa resistência à água (QUEIROZ *et al.*, 2002). Possui também propriedades mecânicas como baixo módulo elástico e resistência à tração e alongação na ruptura de cerca de 850% (KAI *et al.*, 2008). Devido a estas características mecânicas, este material pode fazer parte de blendas a fim de melhorar a resistência a tração e alongação antes da ruptura (SINHA *et al.*, 2004).

2.4 Blendas poliméricas

Blendas poliméricas são sistemas originados da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros com o objetivo de obter as propriedades desejadas. Para ser considerada uma blenda, pelo menos um dos componentes deve estar em

concentração acima de 2% em massa. As blendas constituem uma alternativa para a obtenção de novos materiais poliméricos com propriedades que, em geral, não são encontradas em um único material (LUNA *et al.*, 2015).

A Equação de Energia Livre de Gibbs (Equação 1) rege os princípios de miscibilidade de blendas.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (1)$$

onde:

ΔG_m é a variação molar da energia livre da mistura, ΔH_m é a variação molar da entalpia da mistura, ΔS_m é a variação molar da entropia da mistura e T = temperatura absoluta (FIEGENBAUM, 2007). Essa equação permite três sistemas poliméricos:

- $\Delta G_m > 0$, o sistema é imiscível;
- $\Delta G_m = 0$, o sistema está em equilíbrio dinâmico;
- $\Delta G_m < 0$, o sistema é miscível.

Em um processo de mistura, a variação de entropia é sempre positiva, uma vez que o sistema tende ao aumento da desordem. Assim, verifica-se que o termo ($T \cdot \Delta S_m$) é sempre positivo, pois a temperatura absoluta também é sempre positiva. A variação de energia livre do sistema (ΔG_m) depende, então, prioritariamente de ΔH_m , já que o termo entrópico depende do número de combinações que as moléculas podem fazer entre si, sendo este reduzido, devido à alta massa molar dos polímeros (FIEGENBAUM, 2007).

A variação de entalpia (ΔH_m) representa as ligações dipolo-dipolo e ligações hidrogênio que podem ocorrer entre as moléculas. Quando $\Delta H_m = 0$, atinge-se uma condição ideal e o sistema depende de ΔS_m , pois a mudança de energia livre é provocada pela mudança de entropia. Quando $\Delta H_m < 0$, tem-se soluções miscíveis, pois ocorrem interações específicas entre as moléculas. Quando $\Delta H_m > 0$, tem-se soluções que podem ser miscíveis, dependendo da temperatura do sistema. Em baixas temperaturas, as blendas tendem a ser imiscíveis, pois as interações entre as moléculas não são específicas, então moléculas diferentes tendem a não interagir entre si, uma vez que necessita de alta energia para que haja a quebra de ligações entre as moléculas dos polímeros iguais. Em altas temperaturas e materiais com baixa massa molar, pode haver miscibilidade, porque o termo entrópico pode prevalecer (FIEGENBAUM, 2007).

Satisfazer a Equação 1 é condição necessária, mas não suficiente para a miscibilidade. Misturas monofásicas são estáveis termodinamicamente se a Equação 2 também é obedecida.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

sendo ϕ_i a fração volumétrica do polímero “i” na mistura.

Se a condição da Equação 2 for satisfeita para toda a faixa de composição, então a blenda é miscível, caso contrário ela é imiscível.

Um dos critérios mais aceitos e utilizados para a avaliação da miscibilidade em uma blenda é a detecção de uma única transição vítrea, em temperaturas situando entre as transições vítreas dos componentes que constituem a blenda. A maior parte das blendas poliméricas é imiscível devido a razões termodinâmicas, podendo ainda apresentar incompatibilidade, resultante da baixa dispersão de uma das fases na matriz e da baixa adesão entre estas (LUNA, et al. 2015).

Uma blenda polimérica imiscível apresentará duas Tg's idênticas às Tg's dos componentes individuais. Um sistema parcialmente miscível também apresentará duas Tg's, mas os valores estarão compreendidos entre as Tg's dos constituintes puros. Esta técnica é válida desde que as transições vítreas dos polímeros constituintes da blenda não sejam muito próximas. Quando uma blenda formada por polímeros cristalinos e amorfos exibe miscibilidade no estado fundido, a temperatura de fusão Tm do constituinte cristalino será inferior em relação à Tm do mesmo quando puro, pois a presença da segunda fase dificulta a cristalização do polímero cristalino (ULTRACKI, 1989) (PAUL, 1988) (QUENTAL, et al., 2010).

Uma boa dispersão e adesão das fases podem ser alcançadas pela adição de um compatibilizante adequado, em geral um copolímero em bloco ou de enxertia, que atua na interface, reduzindo a tensão interfacial. Este copolímero pode, em princípio, ser obtido separadamente e, então, adicionado à mistura polimérica (LUNA, et al., 2015).

A compatibilidade está associada às propriedades do sistema. Um sistema polimérico ou mistura de polímeros é dito compatível quando as propriedades do mesmo estão de acordo com os valores almejados. Blendas imiscíveis e incompatíveis tornam-se compatíveis através da adição de agentes compatibilizantes (copolímeros em bloco, enxetados ou graftizados) melhorando a interação interfacial,

diminuindo a tensão nessa interface e melhorando o grau de dispersão dos constituintes da blenda. Este componente, pode ser adicionado ou gerado *in situ* durante o processamento da blenda.

Os compatibilizantes podem ser reativos ou não reativos. Os reativos são miscíveis em um dos componentes da blenda e possuem grupos reativos capazes de interagir com o outro polímero da blenda. Já os compatibilizantes não reativos possuem estrutura, geralmente, formada por blocos, onde um bloco é miscível com um componente da mistura e outro é miscível com o outro componente. Dessa forma, os compatibilizantes são capazes de gerar uma morfologia mais uniforme, o que reflete em um melhor aproveitamento das propriedades mecânicas dessas blends (COR KONING, 1998).

2.5 Blendas PLA/PCL

As características promissoras do PLA, torna este material um biopolímero passível de utilização em diversas áreas de aplicação. No entanto, como já mencionado anteriormente, possui algumas limitações que tendem a dificultar sua aplicabilidade. Desta forma, a literatura apresenta diferentes estudos utilizando blends de PCL/PLA.

MOFOKENG (2015) estudou as propriedades dinâmico-mecânicas de PLA/PCL contendo argila e talco como cargas. O autor relatou uma diminuição no módulo de armazenamento de PLA como resultado de um efeito de plastificação de PCL no PLA. O módulo de armazenamento, no entanto, aumentou na presença das cargas, mas era ainda menor do que a do PLA puro. Isto foi atribuído à rigidez inerente ao talco e argila, que introduziu uma interface rígida na mistura. Em outro trabalho do autor, foi apresentado melhoria da homogeneidade na mistura entre o PLA e PCL, quando foram adicionados nanotubos de carbono, o que foi atribuído à emulsificação ocorrida na interface entre o PLA e o PCL devido à presença dos nanotubos resultando em uma estabilização para termodinâmico da interface (MOFOKENG & LUYT, 2015)

NAVARRO-BAENA *et. al* (2016) estudaram o comportamento de memória de blends de PCL/PLA, em diferentes concentrações. Para isso, foi realizada uma caracterização térmica e mecânica das misturas, correlacionando os resultados com a morfologia observada. Além disso, foram realizados dois estudos diferentes de biodegradação para correlacionar o efeito de cada homopolímero com o comportamento de degradação das misturas biodegradáveis. Os resultados indicaram

a possibilidade de projetar misturas biodegradáveis multifuncionais por um baixo custo e um processo facilmente escalável. Essas misturas, que mostram uma ampla gama de comportamento mecânico, taxas de degradação e até mesmo capacidade de memória de forma, podem abranger várias aplicações, desde biomédicas até embalagens (NAVARRO-BAENA, *et al.*, 2016).

Recentemente, OSTAFINSKA *et. al* (2017) avaliaram o impacto da viscosidade na matriz de PLA. Foram utilizados três polímeros de PLA diferentes, onde viscosidade do PCL se mostrou semelhante a viscosidade do PLA1, maior que a do PLA2 e ainda maior do que a viscosidade do PLA3. Apesar de estudos anteriores, os resultados confirmaram que PLA e PCL poderiam se comportar como polímeros compatíveis, mas a resistência final PLA/PCL é extremamente sensível à distribuição de tamanho de partícula da PCL, que é influenciada por ambas as condições de processamento e viscosidade do PLA. As combinações PLA/PCL com alta rigidez (devido ao PLA) e a resistência (devido à PCL) são materiais muito promissores para aplicações médicas, notadamente para a engenharia do tecido ósseo (OSTAFINSKA, *et al.*, 2017).

Outros estudos mostram a utilização de diferentes agentes compatibilizantes a fim de promover adesão interfacial entre os polímeros da blenda.

ASLAN (2000) produziu uma blenda PLA/PCL por compatibilização não reativa, na qual o agente compatibilizante foi o copolímero poli(D-L-lactídeo-co- ϵ -caprolactona), avaliado na concentração de 5% e 10%. Como resultados obteve-se melhor adesão entre as fases quando o percentual de compatibilizante foi de 5%. Dessa forma as blendas apresentaram melhores respostas a esforços mecânicos que as blendas não compatibilizadas (ASLAN *et al.*, 2000).

FINOTTI *et. al.* (2017) avaliaram o efeito da adição de um copolímero tribloco de baixo massa molar derivado de ϵ -caprolactona e tetrahydrofurano (TC) na compatibilidade e citotoxicidade em blendas de PLA e PCL. As blendas PLA/PCL binárias e terciárias foram preparadas por fusão em uma extrusora de dupla rosca e seus comportamentos morfológicos, mecânicos e térmicos foram investigados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), teste de resistência à tração e Izod, Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os resultados mostraram que o copolímero TC é uma alternativa eficiente de compatibilização não reativa de blendas PLA/PCL imiscíveis. O tamanho das gotículas de PCL em blendas compatibilizadas permaneceu praticamente constante, independentemente da concentração de fase dispersa. As blendas PLA/PCL contendo

5% em peso de copolímero TC apresentaram um aumento notável na ductilidade e melhoria na resistência à temperatura ambiente. Embora o copolímero TC tenha aumentado a adesão interfacial, os resultados da DMA sugerem que o mesmo também atua como plastificante exclusivamente para a fase PCL. As misturas de PLA/PCL compatibilizadas não apresentaram efeito citotóxico, o que indica que elas são promissoras para uso em aplicações biomédicas, particularmente como implantes temporariamente absorvíveis (FINOTTI, *et al.*, 2017).

CHAVALITPANYA & HATTANARUDEE (2012) utilizaram um copolímero em bloco de poli(etileno glicol) e poli(propileno glicol) como um novo tipo de compatibilizante em blendas de PLA/PCL. As misturas foram preparadas na proporção de 80% e 20% em massa pelo método de mistura em fusão, e as concentrações do copolímero em bloco foram variadas de 0 a 10%. Verificou-se que as blendas compatibilizadas exibiram um aumento significativo na tensão de tração à ruptura em comparação com a da mistura de PLA/PCL pura, em que a maior tensão foi obtida a 7,5 % de copolímero em bloco. No entanto, a tensão de tração das misturas foi ligeiramente diminuída (CHAVALITPANYA & PHATTANARUDEE, 2013).

VISCO *et. al* (2017) estudaram os efeitos do Triisocianato de L-Lissina de Etil Ester (LTI) como agente compatibilizante nas propriedades físico-mecânicas de blendas de PCL/PLA. As razões utilizadas foram 20/80, 50/50 e 80/20 (% em massa) de PCL/PLA e 0, 0,5 e 1,0% de LTI. Os resultados experimentais evidenciaram interação e dispersão do LTI nos dois componentes, resultando em um efeito sinérgico nas propriedades mecânicas. A tendência mais notável foi o aumento da ductilidade dos polímeros mistos. Além disso, a LTI baixou o início da formação da fase cristalina para ambos os polímeros, confirmando uma interação entre eles (VISCOA, *et al.*, 2017).

WACHIRAHUTTAPONG *et. al.* (2016) estudaram o efeito de quantidades de PCL e compatibilizantes na morfologia, cristalização e propriedades mecânicas de blendas de PLA/PCL. A blenda com plurônico usado como plastificante também foi estudada (WACHIRAHUTTAPONG *et al*, 2016).

A miscibilidade e o comportamento de fase de duas formas de esteroisômeros de PLA e PCL-b-PEG com copolímeros em bloco (PCL/b-MPEG) foram investigados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O comportamento térmico avaliado por DSC de ambos os sistemas de blenda revelou que o PLA é miscível com a fase de segmento PEG do PCL-b- (M) PEG, mas ainda é imiscível com a sua fase de segmento PCL, embora PCL tenha sido copolimerizado em bloco com PEG. Com

base nestes resultados, PCL-b-PEG foi adicionado como um compatibilizante para blendas binárias PLA/PCL. A melhoria nas propriedades mecânicas foi alcançada conforme previsto na adição de PCL-b-PEG. Além disso, foram realizadas medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM) para estudar o sinergismo da composição a ser observado em testes mecânicos. As observações de AFM indicaram que as misturas de PLA/PCL são imiscíveis, mas compatíveis até certo ponto e que o sinergismo da compatibilização pode ser maximizado na proporção da mistura composta antes da separação aparente de fase (NA *et. al*, 2002).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho é preparar blendas PLA/PCL com diferentes percentuais em massa de PLA (25%, 50% e 75%) e com diferentes teores do compatibilizante derivado de ϵ -caprolactona e policarbonato alifático (0%, 1%, 3% e 5%) a fim de avaliar o efeito do teor do compatibilizante na morfologia e comportamentos térmicos e mecânicos de blendas imiscíveis de PLA/PCL.

3.2. Objetivos específicos

- Avaliar o comportamento térmico e termodinâmico-mecânico das blendas PLA/PCL.
- Analisar a influência dos diferentes teores do copolímero em bloco (0%, 1%, 3% e 5%) e da PCL (25%, 50% e 75%) na morfologia final das blendas.
- Avaliar o comportamento mecânico através dos ensaios de tração, flexão e impacto.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

O PLA utilizado neste trabalho foi o Ingeo® 3251D, produzido pela NatureWorks, e trata-se de um biopolímero projetado para aplicações de moldagem por injeção com teor de D-PLA entre 1,2 e 1,6%.

O PCL utilizado foi o CAPA 6500 e o compatibilizante o CAPA 7203, ambos cedidos pela Perstorp. O PCL é um homopolímero não tóxico e biodegradável, utilizado na manufatura de moldes ortopédicos, adesivos e peças moldadas por injeção. O compatibilizante em bloco foi utilizado como agente compatibilizante de baixa massa molar (torno de 2000 g/mol), formado por unidades de repetição derivadas do monômero de caprolactona e de policarbonato alifático, terminadas por grupos hidroxilas.

Os polímeros nas blendas, PLA e PCL, possuem MFI igual a 28g/10 min, isso se mostra atrativo para o processamento de uma blenda pois sabe-se que grandes diferenças na viscosidade entre os componentes da blenda levam a uma dispersão bastante fina no caso em que o componente disperso é menos viscoso que a matriz. Se as viscosidades foram semelhantes, a distribuição será uniforme, não necessariamente fina. (FINOTTI, 2014)

Com relação estabilidade térmica do PLA, do PCL e do compatibilizante estudados neste trabalho, sabe-se que em ensaios termogravimétricos mostraram que todos eles possuem grande estabilidade térmica até temperaturas de, pelo menos, 250 °C.

As amostras foram testadas no intervalo entre 25 °C e 650 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, massa dos polímeros de 5 mg, em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de renovação de 20mL/min. (FINOTTI, 2014)

Tabela 3 - Valores de perda de massa dos materiais testados, de acordo com a temperatura.

Material	2%	5%	10%	50%	99%
PLA	343	358	369	395	415
PCL	360	398	412	442	>650
Compatibilizante	281	304	323	378	422

A Tabela 3 mostra as características do PLA, do PCL e do copolímero de acordo com as fichas técnicas dos fabricantes.

Tabela 4 - Propriedades Físico-químicas e Mecânicas dos polímeros puros.

Materiais	PLA	PCL	Compatibilizante
Índice de fluidez	80,0 g/10min (210 °C/ 2,16 Kg)	7 g/10 min (160°C/2.16 kg)	NE
T _g (°C)	55 - 65	- 60	NE
T _m (°C)	160-170	58 - 60	25 - 35
Resistência à Tração (MPa)	62,0	NE	NE
Alongamento na ruptura (%)	3,5	800	NE
Resistência à flexão (MPa)	15,7	NE	NE
Resistência ao Impacto Izod (J/m)	16	NE	NE

NE – não especificado pelo fabricante

4.2 Métodos

4.2.1. Preparação das Blendas

As blendas PLA/PCL foram preparadas pelo processo de mistura no estado fundido. Anterior a injeção das misturas, todas as blendas passaram pelas etapas de secagem, mistura manual de grânulos e processamento em extrusora de rosca única.

A identificação e a composição correspondente a cada formulação se encontram na Tabela 4.

Tabela 5 - Identificação nominal e composição real das formulações das blendas.

Identificação	Composição
100PLA_0C2	100% de PLA; Ausência de PCL; Ausência de C2
100PLA_7C2	93% de PLA; 7% de copolímero
75PLA_0C2	75% de PLA; 25% de PCL; Ausência de C2
75PLA_1C2	74,25% de PLA; 24,75% de PCL; 0,99% de C2
75PLA_3C2	72,82% de PLA; 24,27% de PCL; 2,91% de C2
75PLA_5C2	71,43% de PLA; 23,81% de PCL; 4,76% de C2
50PLA_0C2	50% de PLA; 50% de PCL; Ausência de C2
50PLA_1C2	49,50% de PLA; 49,50% de PCL; 0,99% de C2
50PLA_3C2	48,55% de PLA; 48,54% de PCL; 2,91% de C2
50PLA_5C2	47,62% de PLA; 47,62% de PCL; 4,76% de C2
50PLA_7C2	46,73% de PLA; 46,72% de PCL; 6,54% de C2
25PLA_0C2	25% de PLA; 75% de PCL; Ausência de C2
25PLA_1C2	24,75% de PLA; 74,25% de PCL; 0,99% de C2
25PLA_3C2	24,27% de PLA; 72,82% de PCL; 2,91% de C2
25PLA_5C2	23,81% de PLA; 71,43% de PCL; 4,76% de C2
100PCL_7C2	93% de PCL; 7% de copolímero
100PCL_0C2	100% de PCL; Ausência de PCL; Ausência de C2

Neste trabalho foram estudadas e comparadas 17 formulações variando-se os teores de PLA, PCL e copolímero CAPA 7203, definido como C2. Para facilitar o reconhecimento das amostras, a identificação foi feita de acordo com o percentual de PLA seguido do percentual de copolímero C2 utilizado na mistura. Dessa forma a blenda 75PLA_1C2, por exemplo, possui 75% (em massa) de PLA, 25% (em massa) de PCL e 1% (em massa) do copolímero utilizado como compatibilizante.

Durante a preparação das formulações a massa total da mistura de PLA e PCL para cada blenda foi mantida de acordo com sua proporção, assim ao acrescentar o copolímero, o percentual total de PLA e de PCL das blendas foi reduzido em comparação com as blendas sem adição do copolímero, como por exemplo, para a blenda 75PLA_1C2 o percentual real de PLA, PCL e C2 é de 74,25%, 24,75% e 0,99% respectivamente.

Para fins comparativos, neste trabalho será utilizado como referência as blendas PLA/PCL puras, sem adição de compatibilizante (DIAS, 2016).

As formulações com teores de C2 de 7% foram processadas com o objetivo de se conhecer o efeito que o copolímero em bloco produz nas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas do PLA e do PCL, respectivamente.

A blenda 50PLA_7C2 foi produzida com a finalidade de observar, com quantidades equivalentes de PLA e PCL, há necessidade de maior quantidade de copolímero para promover a compatibilização.

4.2.2. Secagem

A etapa de secagem foi realizada em diferentes métodos para os dois materiais. O PLA foi mantido em estufa com circulação de ar à 80 °C por no mínimo oito horas. O PCL foi mantido à 40 °C em estufa à vácuo por pelo menos 16 horas. Ambos os materiais foram mantidos em repouso durante a secagem.

Após a secagem dos polímeros, foi realizada uma pré-mistura manual dos grânulos de PLA e PCL secos com o compatibilizante. Essa mistura foi realizada já nas proporções corretas para cada formulação.

4.2.3. Extrusão

A preparação das blendas foi realizada em extrusora de rosca simples de duplo estágio, modelo LAB-16 da AX Plásticos, com diâmetro da rosca de 16 mm e razão entre comprimento e diâmetro de rosca (L/D) de 42,0.

O elemento de mistura distributivo utilizado entre as zonas de dosagem e degasagem foi o do tipo “abacaxi”, com 40 mm de comprimento.

A taxa de cisalhamento de extrusora de rosca simples pode ser determinada de acordo com a equação (3):

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi D N \cos \Theta}{h} \quad (3)$$

onde:

- Diâmetro do barril (D) = 16 mm
- Número de rotações por minuto (N) = 60 rpm
- Ângulo de hélice (Θ) = 21°

- Profundidade da área de dosagem (h) = 1,4mm
- Perfil de temperatura utilizado:
 - Alimentação: Zona 1, temperatura de 175 °C
 - Compactação: Zona 2, temperatura de 180 °C
 - Dosagem: Zona 3, temperatura de 190 °C
 - Degasagem: Zona 4, temperatura de 190 °C

Considerando a geometria da rosca e condições de processo, a taxa de cisalhamento envolvida no processo foi de $33,5 \text{ s}^{-1}$. Valor que pode ser considerado bem abaixo do que é usualmente encontrado em processos de extrusão industrial, geralmente entre 100 e 1000 s^{-1} .

4.2.4 Injeção dos corpos de prova

Para a execução dos ensaios e análises, as blendas foram moldadas por injeção em uma injetora da marca AllRounder, modelo Arburg 270V em molde de corpos de prova para ensaios de tração e flexão. Os parâmetros utilizados para injeção foram: velocidade de $20 \text{ cm}^3/\text{s}$, pressão de recalque (PREC) de 80% da pressão de injeção, tempo de recalque de 10s, temperatura do molde de 25 °C e tempo de resfriamento de 40 s. A pressão de injeção para as formulações com PLA foi de 550 bar e o perfil de temperatura crescente de 160 a 190 °C. Para a injeção das formulações com teores de PCL a 100%, 100PCL e 100PCL_7C2, a pressão foi de 1100 bar com perfil crescente de temperatura de 70 a 90°C.

Os moldes utilizados para as injeções dos corpos de prova de tração seguiram as especificações da norma ASTM D638, corpo de prova Tipo I. Para os corpos de prova de flexão foram seguidas as recomendações da norma ASTM D790. Para as análises morfológicas, caracterizações térmicas e termomecânicas e ensaios de impacto Izod, foram utilizados os mesmos corpos de prova oriundos das injeções das formulações dos polímeros.

4.3 Caracterização das blendas

4.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A caracterização térmica dos polímeros puros e das blendas PLA/PCL foi realizada em DSC de compensação de potência modelo DSC8000 da Perkin Elmer. As amostras para análise de DSC foram preparadas a partir de corpos de prova de tração e o material a ser analisado foi retirado da região central do corpo de prova. As amostras foram depositadas em suportes de amostra de alumínio e em seguida foram tampados. A massa de cada amostra foi medida em balança de precisão da marca Marte modelo AY220 para que se obtivesse $7\text{mg} \pm 0,3\text{mg}$ de amostra. A amostra referência utilizada para esta técnica foi um suporte de alumínio vazio e tampado.

Os experimentos foram realizados em atmosfera dinâmica de nitrogênio a um fluxo de 20 ml/min. O resfriamento controlado dos experimentos foi realizado com auxílio de acessório de refrigeração Intracooler II/DSC System Range, cuja temperatura mínima atingida é de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Foi adotado um programa de temperatura iniciando-se em isoterma a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ por dois minutos, aquecimento de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, isoterma a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ por dois minutos, resfriamento de $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de resfriamento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, isoterma a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ por dois minutos e aquecimento de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Anterior aos ensaios o equipamento de DSC foi calibrado com índio como temperatura e entalpia padrão, seguindo as recomendações do manual do fabricante.

Os resultados obtidos foram previamente analisados no programa PYRIS, onde calculou-se as temperaturas de transição vítrea, fusão e cristalização e as variações de entalpia relativas a cada transição de acordo com a norma ASTM D3418.

Essa técnica permitiu medir a entalpia de uma amostra, quando comparada a outra já conhecida e submetidas à mesma temperatura e período de tempo. A partir dos resultados obtidos foi possível analisar as transições térmicas de polímeros, como a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) das amostras. A técnica também possibilitou avaliar a entalpia de fusão e de cristalização e consequentemente o índice de cristalinidade

Foi calculado a percentagem de cristalinidade dos polímeros puro e os potenciais de cristalinidade de cada componente da blenda segundo a equação (4):

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_m - \Delta c c}{\Delta H_m \times W} \right) \times 100 \quad (4)$$

onde:

- X_c = grau de cristalinidade (%);
- ΔH_m = entalpia de fusão (J/g) de cada componente da blenda;
- ΔH_c = entalpia de fusão (J/g) da fase cristalina (J/g);
- W = fração em massa do componente da blenda.

A entalpia teórica de fusão para o PLA 100% cristalino é 93,6 J/g (FISHER, *et al.* 1973). A entalpia teórica de fusão para o PCL 100% cristalino é 81,6 J/g (CHIELLINI & SOLARO, 1996).

4.3.2. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMA)

As análises de DMA dos polímeros puros e das blendas PLA/PCL para a caracterização termomecânica foram feitas a partir das amostras injetadas no molde de corpos de prova para ensaios de tração. As extremidades do corpo de prova de tração foram cortadas em formato quadrangular com cerca de 50mm de comprimento. Este corpo de prova foi lixado em Lixadeira Metaserv 250, deixando os corpos de prova com dimensões de 8,0mm $\pm$ 0,5mm de largura e 3,2mm de espessura.

O ensaio de DMA foi realizado em equipamento modelo DMA8000 da Perkin Elmer, no modo “dual cantilever”, com frequência de 1Hz, de -100 °C a 120 °C, utilizando taxa de aquecimento de 3 °C/min. Foi estabelecido uma deformação de 10 μ m.

Nesta técnica, aplicou-se sobre a amostra uma solicitação senoidal cuja resposta foi altamente dependente da viscoelasticidade do material. Ao aplicar uma força oscilatória e uma deformação constante sobre a mostra, mediu-se a força exercida pelo material para resistir a deformação constante. Dessa forma, foi possível determinar a energia armazenada pela resposta ao estímulo aplicado, chamada de módulo de armazenamento (E') e a energia dissipada, chamada de módulo de perda (E''). Por meio da tangente de perda ($\tan \delta$) foi possível analisar qualitativamente propriedades macroscópicas, tais como o amortecimento por meio de vibrações livres, atenuação de ondas propagadas e a frequência da resposta de ressonância.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Conhecer as características morfológicas das blendas foi importante, uma vez que entender a forma, o tamanho e a distribuição espacial das fases resulta de uma complexa interação entre a viscosidade, as propriedades interfaciais, a composição da mistura e as condições de processamento.

A caracterização morfológica foi realizada nas superfícies de fratura dos polímeros puros e das blendas PLA/PCL. Corpos de prova de tração foram imersos em nitrogênio líquido por um minuto e, então, fraturados. A superfície de fratura das amostras foi posicionada em porta amostra metálico com fita adesiva dupla face de carbono e submetido à deposição de platina por pulverização catódica (Sputtering). As amostras de MEV foram mantidas sob vácuo até a realização das análises. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo FEI XL50 da marca Phillips Scanning Electron Microscope, operando a 5 kV. As imagens foram obtidas via detector de elétrons secundários e examinadas com o auxílio do programa de análise de imagens Fiji ImageJ 1.50i. O tamanho médio de partícula foi determinado a partir de cerca de 300 partículas. Para as gotas alongadas foram considerados apenas o maior diâmetro.

4.3.4. Resistência à Tração

O ensaio de resistência a tração foi realizado de acordo com a norma ASTM D638 e os corpos de prova foram moldados seguindo as especificações para corpos de prova Tipo I.

O equipamento utilizado para a realização dos ensaios foi uma máquina Universal de Ensaio Modelo 5969 da Instron. A célula de carga utilizada no ensaio foi de 5 kN e a velocidade de 5 mm/min. Esta velocidade foi escolhida pois o PLA é caracterizado como um polímero frágil, por isso se faz necessário a utilização de baixas velocidades em ensaios de tração. Neste ensaio, o corpo de prova foi submetido à tração até que sofra rompimento, sendo possível determinar os valores de módulo elástico (E), tensão no escoamento (σ_y), deformação no escoamento (ϵ_y), deformação na ruptura (ϵ_r) e tensão na ruptura (σ_r). Para determinação da média e desvio padrão dos resultados foram utilizados sete corpos de prova por formulação. As curvas apresentadas nos gráficos de tensão em função da deformação são as que mais se aproximaram do comportamento médio.

4.3.5. Resistência à Flexão

O ensaio de flexão foi realizado de acordo com a norma ASTM D790 na condição de menor inércia (Flatwise). A distância adotada para os apoios (grip) do ensaio foi de 51,2 mm. A velocidade utilizada foi de 1,36 mm/min, a taxa de deformação de 0,01 mm/mm/min e a deformação máxima de 5%. O equipamento utilizado foi uma máquina universal de ensaios modelo 5969 da Instron.

Os corpos de prova foram moldados por injeção e ensaiados cinco corpos de prova na determinação da média e desvio padrão dos resultados. As curvas apresentadas nos gráficos de tensão em função da deformação são as que mais se aproximaram do comportamento médio entre sete corpos de provas medidos.

4.3.4. Resistência ao impacto

O ensaio de resistência ao Impacto foi realizado seguindo a norma ASTM D256. A máquina de ensaio utilizada foi do fabricante XJ Series Impact Testing Machine, modelo X-50Z. O martelo utilizado foi de 1J cuja velocidade de impacto é de 3,5 m/s e a energia residual de 0,0001J.

Neste ensaio, mediu-se a resistência ao impacto que caracteriza o comportamento dos materiais quanto na transição dúctil para frágil em função em temperatura ambiente. A partir deste ensaio foi possível avaliar a tenacidade das blendas.

Os corpos de prova utilizados foram obtidos a partir da injeção nos moldes dos corpos de prova para o ensaio de flexão. Os resultados apresentados representam valores médios e respectivos desvios padrão de pelo menos 10 corpos de prova.

A norma ASTM D256 define as dimensões dos corpos de prova utilizados para medir a resistência ao impacto dos polímeros puros e das blendas PLA/PCL de acordo com a Figura 7. Os entalhes foram executados utilizando uma entalhadora manual.

Figura 7 - Corpo de prova de impacto. Adaptada da norma ASTM D256.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análises Térmicas

5.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

A Figura 8 ilustra as curvas típicas de DSC para PLLA e PDLLA. Pode-se observar que o PDLLA, por ser amorfo, apresenta uma mudança de linha base parecida com um pico que coincide com a T_g desse polímero. A mudança no aspecto da curva DSC próximo à T_g do PDLLA pode estar relacionada com a orientação das macromoléculas do polímero após processo de transformação. Ao aquecer o PDLLA acima de sua T_g , as macromoléculas adquirem mobilidade segmental, fato que permite sua mudança conformacional. Assim, essas macromoléculas assumem seu estado enovelado e na curva DSC essa mudança conformacional é registrada como um pico (FAMBRI & MIGLIARESI, 2010). O PLLA apresenta um deslocamento na linha base referente à T_g em torno de 60 °C, um pico exotérmico de cristalização a frio entre 110-150 °C e um pico endotérmico de fusão em torno de 180°C.

Figura 8 - Curvas DSC típicas para PLLA e PDLLA. Adaptado de (FAMBRI & MIGLIARESI, 2010).

A Figura 9 mostra as curvas DSC referente ao segundo aquecimento e ao resfriamento da amostra de PLA puro. Esses dados são apresentados para que posteriormente sejam comparados com os dados obtidos das misturas das blendas.

Observar-se através da análise da curva do segundo aquecimento do PLA puro uma mudança de inclinação de linha base, característica da T_g do PLA a 64,5 °C. (DIAS, 2016)

A curva DSC do segundo aquecimento apresenta ainda um pico exotérmico de cristalização a frio em 96,9 °C, um pequeno pico exotérmico de recristalização em 153,7 °C que precede o pico endotérmico de fusão em 168,7 °C.

Na curva de resfriamento do PLA puro, observa-se um pequeno pico de cristalização a 96 °C e uma mudança na linha base referente à T_g em 64,5 °C.

Figura 9 - Curva de DSC de resfriamento e do segundo aquecimento da amostra de PLA puro.

Segundo FISHER, *et al.*, o PLA apresenta T_g entre 50 - 70 °C, T_m entre 160 - 190 °C e cristalinidade em torno de 35% (FISHER, *et al.*, 1973).

A existência do pico de cristalização na curva do segundo aquecimento de PLA pode ser explicada pela sua lenta cinética de cristalização. Por ser um polímero cristalizável, após a T_g e antes da T_m , as cadeias do PLA possuem uma quantidade de energia considerável para que suas cadeias se reorganizem de forma a buscar a menor energia. (ZHANG, *et al.*, 2005).

Então, pode-se inferir que o pico de cristalização apresentado na curva de DSC do PLA ocorre devido à cristalização a frio que culmina na formação de cristais da fase α . A cristalização a frio favorece a resistência à tração dos materiais, uma vez que possibilita maior ordem entre das cadeias, favorecendo maior quantidade de ligações

secundárias entre as cadeias adjacentes (WELLEN, 2007). Dessa forma há maior resistência à tração, porém perda de ductilidade, o que torna o material mais susceptível à fratura frágil.

Segundo OHTANI, *et al.* 2005, o segundo pico de cristalização que precede o pico endotérmico de fusão é denominado aqui por recristalização. (OHTANI, *et al.*, 2005).

A Figura 10 mostra a curva DSC do resfriamento e do segundo aquecimento da amostra de PCL, onde é possível observar um pico exotérmico de cristalização na curva de resfriamento em 31,6 °C. O pico endotérmico observado na curva do segundo aquecimento é referente à fusão em 56,9 °C. A Tg do PCL encontra-se por volta de -60°C e só foi possível ser observada na curva de resfriamento.

Figura 10 - Curva DSC de resfriamento e de segundo aquecimento da amostra de PCL puro.

A Tabela 5 sumariza os resultados obtidos por DSC das amostras de PLA e PCL.

Tabela 6 - Resultados de DSC do PLA e PCL puros.

Amostra	Tg (°C)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	% C
PLA	64,4	96,9	-37,2	168,6	43,9	46,9
PCL	-59,2	31,6	-39,4	56,8	43,9	53,8

As Figuras 11, 12 e 13 mostram as curvas de DSC referente ao primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento das blendas com 75% de PLA, com teores de compatibilizante variando entre 1%, 3% e 5%.

Figura 11 - Curvas DSC referentes aos primeiros aquecimentos das blendas com 75% de PLA.

Figura 12 - Curvas DSC referentes aos resfriamentos das blendas com 75% de PLA.

Figura 13 - Curvas DSC referentes aos segundos aquecimentos das blendas com 75% de PLA.

Em todas as curvas de aquecimento para as blendas com 75% de PLA, observa-se um pico endotérmico por volta de 60 °C, característico da fusão do PCL. Entre 90 °C e 100 °C observa-se um pico exotérmico referente à cristalização a frio do PLA. Próximo a 170 °C observa-se um pequeno pico exotérmico característico da cristalização do PLA precedente a um pico endotérmico a 170 °C associado à fusão do PLA.

Nas curvas de DSC referentes aos primeiros e segundos aquecimentos, é possível observar uma tendência na qual a blenda com teor de 3% do compatibilizante apresentou maiores picos endotérmicos característicos da fusão do PCL e menores picos exotérmicos, característicos da cristalização a frio do PLA, quando comparado as blendas de 1% e 5% do compatibilizante.

Em trabalho anterior, o grupo avaliou o efeito do mesmo copolímero em bloco empregado na concentração fixa de 5% (em massa) em blendas PLA/PCL contendo 5, 10 e 20% (em massa) de PCL. Observou-se um aumento do percentual de cristalinidade do PLA com o aumento da concentração de PCL nas blendas não-compatibilizadas. No entanto, ocorreu uma diminuição do grau de cristalinidade do PLA nas blendas com 5% de compatibilizante, na medida em que há o aumento da concentração de PCL na blenda (FINOTTI, *et al.* 2014). Portanto, a diminuição do percentual de cristalinidade do PLA nas blendas com 75% e 5% do compatibilizantes pode estar relacionada a um efeito sinérgico do PCL com o copolímero derivado de ϵ -

caprolactona presente no compatibilizante, quando o PCL atinge concentrações maiores.

Observa-se, na blenda com o teor de 3% do compatibilizante, menores picos exotérmicos em torno de 100 °C e em torno de 170 °C característico da cristalização a frio e recristalização do PLA.

Neste caso, sugere-se que exista um teor limitante do compatibilizante nas blendas com 75% de PLA, responsável por contribuir com a diminuição da cinética de cristalização do polímero, retardando o processo de nucleação e crescimento dos esferulitos. Com o aumento do teor do compatibilizante para 5%, o pico de cristalização do PLA aumenta, sugerindo que o teor limitante para o uso do compatibilizante tenha sido atingido.

Nas curvas DSC referentes ao segundo aquecimento das blendas há uma nítida sobreposição entre a T_m do PCL e a T_g do PLA, impossibilitando a análise mais profunda dos efeitos do copolímero em cada uma das fases presentes na blenda.

As curvas DSC referentes ao resfriamento das blendas com 75% de PLA são importantes na análise do efeito do compatibilizante na alteração da T_g do PLA.

Nas curvas DSC referentes ao resfriamento das blendas (Figura 12), pode-se observar picos exotérmicos por volta de 35 °C, estes são referente à cristalização do PCL. Nessas curvas é possível observar ainda uma sutil descontinuidade na linha de base na temperatura em torno de 95 °C, o que sugere ser o pico de cristalização do PLA. A blenda com 5% possui a maior evidencia do pico de cristalização do PLA a 95 °C.

A partir da análise das curvas, nota-se que a blenda com 3% tem um pico mais alto de cristalização do PCL. Novamente considera-se a hipótese de que exista um teor limitante do compatibilizante nas blendas com 75% de PLA.

Pela análise dos resultados obtidos pode sugerir que as blendas com 75% de PLA e 25% de PCL são parcialmente miscíveis, independente da presença e do teor de compatibilizante. Acredita-se que tal fator é resultado do baixo limite de solubilidade do PCL no PLA, sugerindo que altas concentrações de PCL na blenda impossibilitam a compatibilização com o PLA, independente do teor de copolímero utilizado.

As Tabelas 6, 7 e 8 mostram os valores das transições térmicas por DSC das blendas com 75% de PLA, com e sem a adição de compatibilizantes. A partir deles, nota-se que existe um padrão de diminuição da T_g do PLA de 62 °C na blenda sem o copolímero para a faixa de 57 a 59 °C nas demais blendas. Entretanto apesar dessa variação se pouco significativa, sugere-se que nas blendas com 75% (em massa) de

PLA, o copolímero afetou ligeiramente a T_g do PLA, o que não aconteceu no caso do PCL. Por esse motivo, sugere-se que o copolímero pode ser considerado um diluente para o PLA.

Tabela 7 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 75% de PLA para o primeiro aquecimento.

Amostra	PCL		PLA				
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	%C
75PLA_1C2	60	23	86	-13	168	20	47
75PLA_3C2	62	57	87	-4	168	8	18
75PLA_5C2	61	22	87	-14	168	26	43

Tabela 8 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 75% de PLA para o segundo aquecimento.

Amostra	PCL		PLA				
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	%C
75PLA_0C2	57	9	96	-29	168	7	51
75PLA_1C2	56	14	95	-14	168	21	52
75PLA_3C2	57	38	99	-4	168	6	14
75PLA_5C2	55	13	94	-10	20	30	43

Tabela 9 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 75% de PLA para o resfriamento.

Amostra	PCL			PLA
	T_g	T_c	ΔH_c	T_g (°C)
75PLA_0C2	-58	35	-10	62
75PLA_1C2	-57	34	-15	57
75PLA_3C2	-58	35	-39	59
75PLA_5C2	-57	34	-14	57

As Figuras 14, 15 e 16 mostram as curvas de DSC referentes ao primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento das blendas com 50% de PLA com teores de compatibilizante variando em 1%, 3% e 5%.

As curvas DSC referentes aos aquecimentos, diferem das curvas DSC das blendas com 75% na altura dos picos de fusão do PCL, como esperado devido ao aumento da sua concentração de PCL na blenda. Além disso diferem também na altura dos picos de cristalização a frio e fusão do PLA, devido à diminuição da sua concentração na blenda.

Figura 14 - Curvas DSC de primeiro aquecimento das blendas com 50% de PLA.

Figura 15 - Curva DSC referentes ao resfriamento das blendas com 50% de PLA.

Figura 16 - Curvas DSC do segundo aquecimento das blendas com 50% de PLA.

Assim como as curvas de aquecimento, as curvas de resfriamento das blendas com 50% de PLA diferem das curvas de resfriamento das blendas de 75% de PLA no que se diz respeito à altura dos picos de cristalização do PCL e do PLA, devido à mudança na concentração de ambos os componentes.

Observou-se também que nas curvas de DSC com 50% de PLA, o efeito do teor do compatibilizante se mantém igual para as todas as formulações, com 1, 3 e 5% de C2.

Observa-se nas curvas de resfriamento, que os valores de T_g do PLA e do PCL das blendas de 50% de PLA, não demonstram alterações significativas quando comparados aos valores de T_g do PLA e do PCL obtidos nas blendas sem a adição do copolímero. As temperaturas de fusão dos componentes das blendas não sofrem alterações significativas e se mantém muito próximas das temperaturas de fusão dos polímeros puros. A mesma afirmação cabe para os percentuais de cristalinidade do PLA nas blendas, cujos valores variam entre valores próximos dos obtidos nos polímeros puros. Dessa forma, pode-se afirmar que as blendas com 50% de PLA e 50% de PCL são imiscíveis, assim como as blendas de 75% de PLA e 25% de PCL.

As Tabelas 9, 10 e 11 apresentam os resultados de DSC para as blendas com 50% PLA.

Tabela 10 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 50% de PLA para o primeiro aquecimento.

Amostra	PCL		PLA				
	T _m	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c	T _m	ΔH _m	%C
50PLA_1C	62	35	89	-10	169	13	49
50PLA_3C	62	40	81	-11	168	11	47
50PLA_5C	61	39	87	-8	167	11	41
50PLA_7C	62	39	88	-10	168	11	45

Tabela 11 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 50% de PLA para o segundo aquecimento.

Amostra	PCL		PLA				
	T _m	ΔH _m	T _c (°C)	ΔH _c	T _m	ΔH _m	%C
50PLA_0C	57	22	99	-17	168	5	48
50PLA_1C	57	24	98	-9	168	14	49
50PLA_3C	57	26	98	-8	168	13	45
50PLA_5C	57	26	96	-7	168	13	43
50PLA_7C	57	26	95	-8	168	13	45

Tabela 12 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 50% de PLA para o resfriamento.

Amostra	PCL			PLA
	T _g (°C)	T _c	ΔH _c	T _g (°C)
50PLA_0C2	-57	34	-26	60
50PLA_1C2	-57	35	-25	56
50PLA_3C2	-58	35	-27	56
50PLA_5C2	-57	35	-27	57
50PLA_7C2	-57	34	-26	60

As Figuras 17, 18 e 19 mostram as curvas do primeiro aquecimento, resfriamento e do segundo aquecimento de DSC das blendas com 25% de PLA.

Nota-se que analogamente as blendas com teor de PLA igual a 75%, nas curvas de aquecimento, o pico de fusão em torno de 61°C tem menos altura no teor de compatibilizante igual 3%. A altura dos picos de cristalização a frio segue a tendência contrária a fusão do PCL, que na blenda com 3% de C2 apresenta menor pico de fusão do PCL e maior pico de cristalização a frio do PLA. Para a blenda

25PLA_3C2 o pico de fusão do PLA é menor e sua cristalização é levemente favorecida na blenda com 3% de compatibilizante.

Figura 17 - Curva DSC referente ao primeiro aquecimento das blendas com 25% de PLA.

Figura 18 - Curvas DSC referentes ao resfriamento das blendas com 25% de PLA.

Figura 19 - Curva DSC referente ao segundo aquecimento das blendas com 25% de PLA.

A Figura 18 mostra as curvas de resfriamento das blendas com 25% de PLA. Foi possível observar as transições vítreas das composições com 25 % de PLA a partir das curvas de resfriamento do DSC. O pico de cristalização do PCL se mantém em torno de 35 °C assim como nas blendas pura.

As Tabelas 12, 13 e 14 mostram os resultados obtidos por DSC das blendas com 25% de PLA. Novamente observa-se ligeira queda nas Tg do PLA, em torno de 53 a 56. O mesmo não acontece para o PCL nas blendas com 25% de PLA. Essa alteração provocada pelo compatibilizante na Tg do PLA sugere que C2 possa atuar como plastificante para o PLA. Observa-se também que as temperaturas de fusão permanecem na mesma faixa dos polímeros puros, tanto para PLA quanto para PCL.

Tabela 13 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 25% de PLA para o primeiro aquecimento.

Amostra	PCL		PLA				
	Tm	ΔH_m (J/g)	Tc (°C)	ΔH_c	Tm	ΔH_m	%C
25PLA_1C	62	59	86	-4	167	7	47
25PLA_3C	61	23	88	-16	168	16	68
25PLA_5C	62	56	87	-4	168	6	42

Tabela 14 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 25% de PLA para o segundo aquecimento.

Amostra	PCL		PLA				
	T _m	ΔH_m (J/g)	T _c (°C)	ΔH_c	T _m	ΔH_m	%C
25PLA_0C	57	30	100	-6	167	2	35
25PLA_1C	57	40	97	-3	167	7	42
25PLA_3C	56	14	95	-13	168	19	68
25PLA_5C	57	40	99	-5	168	5	42

Tabela 15 - Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 25% de PLA para o resfriamento.

Amostra	PCL			PLA
	T _g (°C)	T _c	ΔH_c	T _g (°C)
25PLA_0C22	-58	35	-33	59
25PLA_1C2	-61	35	-41	53
25PLA_3C2	-58	35	-15	56
25PLA_5C2	-57	35	-39	55

A fim de estudar o possível efeito plasticificante do copolímero no PLA foi preparada uma mistura de PLA com 7% de compatibilizante. A Figura 20 apresenta as curvas DSC referentes ao resfriamento e segundo aquecimento dessa mistura.

A curva DSC do aquecimento apresenta um pequeno pico de fusão do compatibilizante em 22,1 °C, a mudança de inclinação da linha base referente à T_g do PLA em 53,7 °C, um pico de cristalização a frio do PLA em 91,3 °C, um pequeno pico de recristalização do PLA que precede a fusão em 150,6 °C e um pico de fusão do PLA em 167,4 °C.

Em relação à curva do segundo aquecimento de DSC do PLA puro, nota-se o deslocamento de aproximadamente 10 °C da T_g do PLA. A curva de resfriamento mostra um pequeno pico de cristalização do compatibilizante em -1,3 °C e um pico de cristalização do PLA em 95,3°C. Pode-se sugerir que a baixa massa molar do

copolímero é responsável pela diminuição da Tg do PLA, dando indícios de que o copolímero pode atuar como plastificante para PLA.

Figura 20 - Curvas DSC referentes ao resfriamento e segundo aquecimento da amostra de PLA com 7% de compatibilizante.

Para estudar o mesmo efeito sobre o PCL, foi preparada por extrusão em rosca simples uma mistura de PCL contendo 7% do copolímero em bloco. A Figura 21 apresenta a curva DSC referente ao resfriamento e segundo aquecimento. Na curva DSC de aquecimento, observa-se apenas o pico de fusão do PCL em 47,1 °C. Na curva de resfriamento, é possível observar a mudança de inclinação na linha base referente à Tg do PCL em -59,3 °C e um pico de cristalização de 31,95 °C.

Figura 21 - Curva DSC do resfriamento e do segundo aquecimento da amostra de PCL com 7% de compatibilizante.

A Tabela 14 mostra os resultados obtidos através da técnica de DSC das amostras de PLA e PCL com 7% de compatibilizante. Para efeito comparativo, na mesma Tabela é apresentado também os resultados para os polímeros PLA e PCL puros.

Tabela 16 – Valores de transições térmicas e entalpias da blenda de PLA puro e com 7% de compatibilizante e PCL puro e com 7% de compatibilizante.

Amostra	Tg (°C)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)
PLA	64	97	-37	169	44
PLA_7C2	56	95	-20	167	40
PCL	-59	32	39	57	44
PCL_7C2	-59	32	-51	57	47

Pela análise da Tabela 14, pode-se inferir que o copolímero não influenciou significativamente nas transições térmicas do PCL. Isso se deve ao fato de o copolímero possuir uma afinidade diferenciada pelo PCL, devido a sua composição contendo ϵ -caprolactona. Portanto, quanto maior o teor de PCL nas blendas, mais homogênea será a distribuição do copolímero na fase de PCL e, conseqüentemente, menor será o efeito compatibilizante exercido pelo copolímero na interface das fases na blenda.

Entretanto, no caso do PLA, a presença do copolímero faz com que a transição vítrea do PLA caia à quase 8 °C, sugerindo um efeito plastificante do copolímero no PLA.

Os resultados de DSC sugerem que C2 tenha uma ligeira tendência a atuar como plastificante nas blendas, contribuindo para que a Tg do PLA nas blendas apresente uma pequena queda, bem como sua cristalinidade tenha um ligeiro aumento.

5.1.2. Análise Térmica Dinâmico Mecânica

Através da análise termodinâmico mecânica, observou-se para amostras de PLA puro que a curva de módulo de armazenamento (E') Figura 22 (DIAS, 2016), apresenta uma contínua diminuição, porém suave até por volta de 47°C. No intervalo

de temperatura entre 47°C e 68°C a curva de E' apresenta uma queda acentuada devido a T_g do PLA, em torno de 60 °C. A curva de $\tan\delta$ apresenta um pico em 65,1 °C e outros dois picos menores entre 80 °C e 97 °C. Diferentes metodologias são utilizadas para a determinação da temperatura na qual ocorre a transição do estado vítreo do material. A determinação pode ocorrer por meio do início da curva E' , pelo pico da curva do módulo de perda (E'') ou pelo pico da curva da $\tan\delta$. A determinação exata da T_g de um material é uma afirmação pouco precisa, já que a transição vítrea (T_g) se trata de uma transição térmica de segunda ordem, na qual o tempo de aquecimento influencia diretamente na T_g (NETO, 2014). Assim, a diminuição do módulo elástico e o pico da curva de $\tan\delta$ indicam as temperaturas em que as cadeias poliméricas obtêm movimentos brownianos, momento em que as cadeias possuem energia suficiente para promover a rotação das ligações intermoleculares (PAIVA, *et al.*, 2006). É usual na literatura que a definição do ponto indicativo de T_g dos materiais seja o pico da $\tan\delta$. Este trabalho seguiu esse método de definição para a temperatura de T_g . Na Figura 22, a T_g do PLA medida no pico de $\tan\delta$ é de 65,1 °C.

Figura 22 - Curva de DMTA da amostra de PLA puro. (DIAS, 2016)

Os pequenos picos observados na curva E' entre 80 °C e 97 °C correspondem ao processo de cristalização a frio do PLA. Dessa forma, há um aumento momentâneo de E' com consequente enrijecimento da cadeia, o que significa que há menos movimentação entre os seus segmentos nesta temperatura.

A Figura 23(a) compara as curvas de E' para o PLA puro e para o PLA com 7% de compatibilizante. A curva mostra que com a adição de 7% do compatibilizante no

PLA, o E' do polímero aumenta e se mantém maior do que o módulo do PLA puro até que se inicie a queda na curva. O início da queda acentuada de E' está por volta de 50 °C para as duas curvas. Na temperatura de aproximadamente 85° C observa-se um pequeno pico, sugerindo um enrijecimento do material referente à cristalização a frio do PLA. A Figura 23(b) mostra as curvas de $\tan\delta$ para o PLA puro e para o 100PLA_7C2. Para o PLA puro observa-se um pico referente a T_g do PLA em aproximadamente 65 °C. Para a curva do 100PLA_7C2 observa-se um pico referente a T_g em 60 °C. Assim a adição do copolímero ao PLA promoveu a diminuição da T_g em 5 °C, evidenciado pelo deslocamento do pico de $\tan\delta$ como apresentado na Figura 23b.

Através da análise dos gráficos, sugere-se que com a adição do compatibilizante no PLA, há um aumento de E' e uma ligeira diminuição da T_g do polímero. Esses resultados convergem com os resultados apresentados pelas curvas de DSC do PLA puro e do PLA com 7% do copolímero, contribuindo para a sugestão de que C2 atue ligeiramente como plastificante no PLA.

Figura 23 - (a) Curvas de E' das amostras de PLA puro e PLA com 7% de copolímero CAPA 7203.

Figura 23 - (b) curvas $\tan\delta$ das amostras de PLA puro e PLA com 7% de copolímero CAPA 7203.

A Figura 24 mostra as curvas de E' e de $\tan\delta$ em função da temperatura para o PCL puro. Através da curva E' , observa-se que uma queda acentuada de E' ocorre em torno de -65°C . Na curva de $\tan\delta$ observa-se uma elevação próxima a temperatura de -55°C , referente a T_g do PCL e posteriormente, observa-se um pico próximo à temperatura de 60°C , valor característico da fusão do PCL. Próximo a mesma temperatura observa-se uma queda brusca de E' , também referente a fusão do PCL.

Figura 24 - Curva de DTMA da amostra de PCL puro. (DIAS, 2016)

A Figura 25(a) apresenta as curvas de E' das amostras com PCL puro e de PCL com 7% de copolímero. Observa-se que com a adição do copolímero o valor de E' PCL diminuiu. No intervalo entre $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre uma queda acentuada no valor de E' , referente a T_g do PCL.

A Figura 25(b) apresenta as curvas de $\tan\delta$ do PCL puro e PCL com 7% de copolímero. Os picos de $\tan\delta$, característicos da T_g do PCL, possuem base larga e valor máximo por volta de $-52\text{ }^{\circ}\text{C}$. Observa-se uma pequena diferença nos valores de $\tan\delta$ entre as curvas de de PCL puro e de PCL com 7% de compatibilizante, demonstrando que a adição do compatibilizante ao PCL eleva ligeiramente o valor do pico de $\tan\delta$. No entanto, essa elevação não se mostra significativa. Esses resultados foram pertinentes com os obtidos no DSC, dessa forma, é possível afirmar que o agente compatibilizante interfere nas transições térmicas do PCL.

O agente compatibilizante possui uma composição em bloco com monômeros de caprolactona e de policarbonato alifático. Essa composição pode ser determinante para que haja modificações significativas nas transições do polímero PCL, sugerindo que o copolímero se mistura homogeneamente ao PCL.

Figura 25 - (a) Curvas E' da amostra de PCL puro e PCL com 7% de compatibilizante.

Figura 25 - (b) Curvas $\tan\delta$ da amostra de PCL puro e PCL com 7% de compatibilizante.

A Figura 26(a) mostra a curva E' das blendas com 75% de PLA. Observa-se que com a adição do compatibilizante ocorre o aumento no módulo de armazenamento E' para todas as blendas. Entretanto, com o aumento do teor do compatibilizante não foram observadas alterações significativas nos valores de E' . Esse aumento do E' com a adição do copolímero pode estar relacionado a uma menor quantidade em massa de PCL (fração da mistura que confere menor rigidez à blenda), ou ainda devido a uma melhor interação entre as fases da blenda por causa da presença de C2, garantindo sinais de compatibilidade entre as fases da blenda. O perfil de comportamento da curva de E' das blendas com 75% de PLA seguem um padrão que pode ser descrito da seguinte forma: inicialmente nota-se uma queda dos valores de E' devido à mobilidade segmental adquirida pelas cadeias de PCL ao atingir sua T_g a temperatura em torno de -60 °C. Na sequência das curvas nota-se uma diminuição contínua e suave dos valores de E' até por volta de 50 °C, quando a T_g do PLA é atingida conjuntamente com a T_m da PCL. A cristalização à frio do PLA pode ser sutilmente observada nas curvas de E' das blendas e corresponde ao aumento de E' por volta de 85 °C.

A Figura 26(b) mostra as curvas $\tan\delta$ das blendas com 75% de PLA no intervalo de temperatura onde ocorre a T_g do PCL. Assim como nas curvas de E' , não é possível notar grande diferença entre as T_g 's da PCL presente nessas amostras. No pico de $\tan\delta$ por volta de 60 °C das blendas com 75% de PLA, há uma sobreposição

entre a fusão do PCL e o T_g do PLA, portanto, não sendo possível uma análise detalhada da influência do teor de copolímero sobre as transições térmicas que se encontram nessa faixa de temperatura.

Figura 26 - (a) Curvas E' das blendas com 75% de PLA

Figura 26 - (b) curvas tanδ das blendas com 75% de PLA.

Os dados de temperatura de todas as blendas com 75% de PLA e teores de compatibilizantes variando entre 0, 1, 3 e 5% estão resumidos na Tabela 16.

Tabela 17 - Principais temperaturas apresentadas nas blendas PLA/PCL com 75% (em massa) de PLA.

Amostra	T(°C) decaimento de E' do PCL	T(°C) do pico da Tanδ do PCL	T(°C) decaimento de E' do PLA	T(°C) do pico da Tanδ do PLA
75PLA_0C2	-60	-55	45	66
75PLA_1C2	-63	-55	48	65
75PLA_3C2	-60	-55	48	64
75PLA_5C2	-60	-55	47	63

Os dados obtidos pelo DMTA corroboram com os dados obtidos pelo DSC, apesar dos valores absolutos de T_g diferirem de acordo com a técnica. Como é possível observar na Tabela 15, não há diferença significativa entre os valores de tanδ e esses valores podem ser atribuídos as T_g's do PCL nas blendas com 75% de PLA.

Com relação ao PLA, o pico de tanδ determinado por volta de 60 °C não pode ser atribuído unicamente à T_g do PLA, uma vez que nessa faixa de temperatura também ocorre a fusão do PCL. Dessa forma, pode-se considerar que em tanδ têm-se uma sobreposição de sinais entre a T_g do PLA e a fusão do PCL.

A Figura 27(a) mostra as curvas de módulo de armazenamento das amostras com 50% de PLA. Analogamente as blendas anteriores, as blendas com teores de 50 % de PLA compatibilizadas com 0, 1, 3, 5 e 7% do compatibilizante apresentam maiores valores de E' em baixas temperaturas quando comparadas a blenda ausente de compatibilizante. Essa evidencia sugere que nas blendas compatibilizadas ocorreu uma melhor interação entre as fases. Além disso, nota-se que com a adição do compatibilizante nas blendas com 50% de PLA existe uma “competição” entre o enrijecimento do PLA e a flexibilização da blenda. A blenda com o teor de 3% do compatibilizante apresentou o maior ganho no valor de E'.

A Figura 27(b) apresenta as curvas de tanδ das blendas com 50% de PLA. Nota-se que não há alterações significativas nas temperaturas de transição vítrea do PCL (em torno de -51 °C) entre as blendas com a presença do copolímero. Apesar do valor ser baixo, todas as blendas compatibilizadas tiveram um acentuado aumento de tanδ relativo a blenda sem o compatibilizante.

Figura 27 - (a) Curvas E' das blendas com 50% de PLA.

Figura 27 - (b) Curvas de $\tan\delta$ das blendas com 50% de PLA.

A Tabela 17 mostra as principais temperaturas obtidas por DMTA para as blendas com 50% de PLA. A partir da análise dos dados, é possível observar que não há diferença significativa entre os valores de T_g do PCL, independente do teor do copolímero.

Tabela 18 - Principais temperaturas apresentadas nas blendas PLA/PCL com 50% (em massa) de PLA.

Amostra	T(°C) decaimento de E' do PCL	T(°C) do pico da Tanδ do PCL	T(°C) decaimento de E' do PLA	T(°C) do pico da Tanδ do PLA
50PLA_0C2	-60	-54	49	65
50PLA_1C2	-63	-52	48	67
50PLA_3C2	-62	-52	46	67
50PLA_5C2	-62	-52	45	65
50PLA_7C2	-65	-48	44	66

Na formulação das blendas com 25% de PLA, a fase majoritária é o PCL, assim sendo, quando a temperatura do ensaio ultrapassa a temperatura de fusão do PCL, o corpo de prova que está sendo ensaiado atinge consistência próxima à do estado fundido e o equipamento automaticamente encerra o ensaio, uma vez que não será possível continuar a solicitação mecânica em um material ausente de características sólidas propriamente ditas. Devido a este fato, nessas blendas não é possível observar a cristalização à frio do PLA.

As Figuras 28(a) e 28(b) mostram as curvas de E' e tanδ das blendas com 25% (em massa) de PLA, respectivamente.

As blendas com teores do copolímero iguais a 1% e 3% possuem valores de E' maiores que a blenda sem o copolímero, já a blenda com teor de copolímero igual a 5% apresentou um valor de E' ligeiramente menor do que a blenda sem a adição do copolímero. Esse resultado sugere que para a blenda com 25% de PLA, o aumento do teor do compatibilizante contribui para a flexibilização da blenda.

Com relação as curvas de tanδ, todas as blendas com teor de PLA de 25% (em massa) compatibilizadas apresentaram valores semelhantes aos valores da blenda sem a adição do copolímero.

Figura 28 - (a) Curvas E' das blendas com 25% (em massa) de PLA

Figura 28 - (b) curvas $\tan \delta$ das blendas com 25% (em massa) de PLA.

A Tabela 18 mostra os valores de temperatura em que ocorrem o primeiro e o segundo decaimento de E' e o primeiro e o segundo pico de $\tan \delta$. Como pode ser observado, a presença do copolímero não influencia nas temperaturas de transição vítrea e de fusão do PCL.

Tabela 19 - Principais temperaturas apresentadas pelas blendas PLA/PCL com 25% (em massa) de PLA.

Amostra	T(°C) decaimento de E' do PCL	T(°C) do pico da Tan δ do PCL	T(°C) decaimento de E' do PLA	T(°C) do pico da Tan δ do PLA
25PLA_0C2	-64	-52	47	70
25PLA_1C2	-63	-52	50	70
25PLA_3C2	-65	-51	48	69
25PLA_5C2	-64	-51	48	65

A presença do copolímero não influenciou de maneira significativa na Tg do PCL, independentemente da quantidade de copolímero. Entretanto, a presença do copolímero altera os valores de E' das blendas.

Através das análises obtidas pelo DMA observa-se que a adição de C2, com exceção da blenda 25PLA_5C2, promove o aumento de E'. Esse aumento provavelmente é atribuído a efeito físico (maior orientação das cadeias), uma vez que moléculas de baixa massa molar facilitam o processo de orientação de macromoléculas, fato que explica o aumento de E'.

5.2. Comportamento Morfológica

A análise e o estudo da morfologia de uma blenda polimérica podem trazer informações referentes ao tamanho, a forma e a distribuição espacial das fases componentes relacionadas entre si, uma vez que é estabelecido que a maioria das propriedades da blenda são fortemente influenciadas pelo tipo e estrutura das fases nela presentes.

Com o uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura foi possível analisar as morfologias das blendas produzidas. O conhecimento da morfologia das blendas traz informações sobre a forma, o tamanho e a distribuição espacial das fases que resultam de uma complexa interação entre a viscosidade das fases, as propriedades interfaciais, a composição da mistura e as condições de processamento. O resultado dessa interação reflete diretamente nas propriedades mecânicas das blendas (FAVIS & THERRIEN, 1991)(HOBBS, *et al.*, 1988).

Os polímeros envolvidos na mistura de uma blenda formam suas características morfológicas em seu estado fundido. Esse processo envolve mistura de fases líquidas dispersas que se estendem em forma de segmentos tubulares

continuamente até a dissolução desses tubos em pequenas gotículas. A coalescência das gotículas é promovida através da continuidade desse processo que faz com que a probabilidade de “colisão” entre as gotículas aumente e, conseqüentemente, haja formação de gotículas maiores (THOMAS, *et al.*, 2006).

Estudos anteriores realizados pelo grupo mostraram a morfologia do PLA puro e do PCL puro a partir da fratura criogênica das amostras. A Figura 29(a) mostra que o PLA possui superfície predominantemente lisa e uniforme quando comparado com o PCL, observado na Figura 29(b), que apresenta morfologia rugosa e acidentada. (FINOTTI, 2014)

Figura 29 - Micrografias das superfícies de fratura das amostras (a) 100PLA_0C2 e (b) 100PCL_0C2.

Com a adição de 7% de copolímero no PLA observa-se a formação de micelas provavelmente devido ao limite de solubilidade do copolímero no PLA, o que caracteriza uma modificação na morfologia da matriz desse polímero. No entanto, na matriz de PCL com a adição de 7% do copolímero não se observa alterações significativas, sugerindo que o compatibilizante possa estar disperso de forma homogênea na fase de PCL da mistura ou solubilizado no PCL.

Na micrografia da superfície de fratura do PLA (Figura 30(a)), a presença do copolímero forma micelas (gotas) com diâmetro médio de 0,29 µm. A presença dessas micelas na superfície de fratura do PLA indica que, ou o copolímero é insolúvel na matriz de PLA ou apresenta um limite de solubilidade bastante inferior ao teor de 7% do compatibilizante, devido à grande quantidade de micelas encontradas. O número de micelas encontradas por µm² é de 0,5. Na matriz de PCL contendo 7% em massa do copolímero, observa-se que a morfologia da blenda se mantém bastante similar ao

PCL puro. Na Figura 30(b), observa-se que a presença do copolímero suaviza as rugosidades da superfície do PCL. De acordo com a ficha técnica, o copolímero possui em sua estrutura blocos de ϵ -caprolactona, sugerindo ser o motivo de sua solubilidade na matriz de PCL.

Figura 30 - Micrografias das superfícies de fratura das amostras (a) 100PLA_7C2 e (b) 100PCL_7C2 obtidas por MEV.

A partir do processo de extrusão, que envolve o equilíbrio entre o processo de cominuição (quebra) e coalescência (junção) das partículas, se resulta a morfologia final de uma blenda. O conhecimento da morfologia da blenda é a chave para controlar as propriedades mecânicas do material, sendo que uma morfologia mais refinada leva a melhores propriedades mecânicas.

Sabe-se que a interface entre a fase dispersa e a matriz de uma blenda é muito fina, isso se dá devido a mínima alteração sofrida na entropia de blendas poliméricas imiscíveis. Como consequência, blendas imiscíveis tendem a terem propriedades mecânicas de natureza frágil, uma vez que a interpenetração e o emaranhamento das moléculas dos polímeros na região interfacial são escassos. Outro fator limitante para o desempenho mecânico é a tensão interfacial entre os componentes da blenda (THOMAS, *et al.*, 2006). Nesse caso, o compatibilizante em uma blenda imiscível diminui a tensão interfacial entre os seus componentes. Com a redução da tensão interfacial, a dispersão das fases é mais homogênea e a interface torna-se mais larga, proporcionando melhor aderência.

Em uma blenda imiscível, como por exemplo, uma blenda PLA/PCL, quando um copolímero em bloco é adicionado, existem três formas possíveis do copolímero interagir com as fases: (1) dissolvido em uma das fases, onde o bloco que possui

afinidade pela fase dispersa fará contato com essa fase, promovendo uma precária adesão; (2) o copolímero em bloco segrega para a interface onde cada bloco fará contato com a fase que possui maior afinidade ou (3) o copolímero forma micelas em uma das fases. Neste último caso, o copolímero pode residir tanto disperso na matriz, quanto na interface, dependendo da sua concentração. Quando a concentração do copolímero em bloco é baixa, o mesmo se encontra na região interfacial. Na medida em que ocorre o excesso do copolímero na região interfacial, as cadeias migram perpendicularmente à interface de forma a impedir que novas cadeias de copolímero se aproximem da interface (THOMAS, *et al.*, 2006).

O copolímero utilizado neste trabalho se comporta de acordo com a terceira forma, quando o PLA é a matriz da blenda. Espera-se, assim, que com a adição do teor do copolímero, haja melhor interação entre as fases de PLA e PCL, uma vez que o copolímero estará localizado na interface, até que o limite de cadeias seja atingido e as novas cadeias migrem para a matriz, formando micelas.

Dessa forma, espera-se que até atingir o limite micelar, ocorra uma constante diminuição do tamanho das gotas da fase dispersa com o aumento do teor do copolímero em bloco. Adicionalmente, com o efeito da diminuição da tensão interfacial, melhores propriedades mecânicas são esperadas.

A Figura 31 mostra as micrografias das blendas com 75% em massa de PLA e os histogramas com o número de partículas por tamanho da partícula. De acordo com as micrografias, observa-se a típica separação de fases, característica de blenda imiscível. O tamanho médio das partículas é apresentado na Tabela 18 e encontra-se também na Figura 31.

Observa-se que as blendas 75PLA_1C2 e 75PLA_3C2 possuem uma distribuição mais estreita dos diâmetros médios entre as partículas, o que sugere uma maior homogeneidade entre o tamanho das suas partículas quando comparadas com a blenda 75PLA_5C2. Esse aumento dos diâmetros das partículas observados na blenda 75PLA_5C2 pode sinalizar que o teor do compatibilizante esteja saturado.

Nas três situações apresentadas, a maioria das partículas analisadas tem diâmetros entre 0,25 e 0,75 μm .

Apesar de a blenda 75PLA_5C2 apresentar diâmetro médio menor entre as partículas de 0,79 μm , observa-se também para essa composição uma maior variedade de tamanho da fase dispersa. Com a adição do copolímero esperava-se que na medida em que os teores fossem aumentando, a probabilidade de coalescência da fase dispersa diminuiria, assim como o tamanho médio final das

gotas. Entretanto, não foi observado grandes diferenças entre a média dos diâmetros das partículas para as blendas contendo 75% em massa de PLA.

A micrografia da blenda com 5% em massa do copolímero revela que a estrutura do material apresenta uma morfologia bastante irregular, a coalescência entre as gotas forma partículas com maior diâmetro e além disso, micro trincas, sugerindo que o limite micelar tenha sido atingido e as cadeias em excesso do copolímero tenham migrado da interface para a matriz de PLA. A presença dessas micelas na matriz também pode ter contribuído para a maior variedade nos diâmetros das fases dispersas encontradas nessa blenda.

O formato da gota dispersa na matriz da blenda também é um fator importante para correlação entre as características morfológicas e as propriedades do polímero. (WU, *et al.*, 2009)

Para a formulação com 1% do compatibilizante observou-se partículas com menores diâmetros médios, bordas definidas variando de cantos arredondados para cantos não arredondados e fendas finas na interface e, em algumas situações, houve a coalescência entre as interfaces PLA/PCL. A descontinuidade das bordas da gota, assim como a menor espessura da fenda da borda e o menor tamanho da gota são características morfológicas de blendas imiscíveis que possuem algum grau de interação entre as fases (LOSTOCCO, *et al.*, 1998) (THOMAS, *et al.*, 2006). A formulação com 3% do compatibilizante possui um maior diâmetro médio de fase dispersa, bordas definidas com cantos descontínuos e fendas maiores nas interfaces.

Diferente das formulações anteriores, a blenda com 5% do compatibilizante apresentou partículas com uma maior variação no diâmetro e através da micrografia dessa blenda nota-se partículas grandes coalescendo entre si e partículas menores dispersas na matriz de PLA. Essa micrografia sugere novamente que as partículas menores dispersas na matriz de PLA são do copolímero, sugerindo que para o teor de 5% do compatibilizante foi atingido o limite de saturação na adição do copolímero.

Figura 31 - Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) 75PLA1_C2, (b) 75PLA3_C2 e (c) 75PLA_5C2 e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro das partículas em µm por quantidade de partículas contadas.

Tabela 20 - Diâmetro médio das partículas da fase dispersa das blendas com 75% de PLA e média do número de partículas por μm^2 .

Amostra	Diâmetro Médio da Fase Dispersa (μm)	Número de partículas por μm^2
75PLA_0C2	0,70 $\pm$ 0,3	1,0
75PLA_1C2	0,84 $\pm$ 0,6	1,0
75PLA_3C2	0,89 $\pm$ 0,5	0,9
75PLA_5C2	0,79 $\pm$ 0,8	0,6

* Os dados da blenda com 75% de PLA sem adição do compatibilizante tem como referência (DIAS, 2016).

A Figura 32 mostra as micrografias das superfícies de fratura das blendas com 50% de PLA e seus respectivos histogramas. É possível notar claramente que as morfologias das blendas com 50% de PLA diferem-se bastante das blendas com 75% de PLA. Nota-se que a fase de PLA se apresentou como fibrilas dispersas na fase de PCL.

Observa-se que todas as formulações com 50% de PLA apresentaram uma grande variedade nos valores dos diâmetros das fibrilas, podendo ser notado que existe uma descontinuidade entre as fases. As Figuras 29 e 30, apresentadas anteriormente, mostraram que a fase rugosa é constituída de PCL, enquanto que a fase mais lisa é constituída de PLA, portanto, as partículas arredondadas são constituídas da fase de PLA nas blendas com 50% de cada polímero. De forma geral, as fases se apresentam como porções redondas com bordas bem definidas. Para a formulação com 1% do copolímero observa-se através de imagens da fratura na seção transversal (Figura 32), fibrilas com diâmetro médio de 1,68 μm e devido ao diâmetro das partículas ter sido grande, o número de partículas por μm^2 é de 0,3. A interface entre PLA e PCL possui características de uma melhor interação entre as fases com fendas mais finas se comparada as demais blendas. A formulação com 3% de copolímero possui fase dispersa com bordas também arredondadas, entretanto uma maior fenda entre as interfaces pode ser observada quando comparada com as demais blendas com 50% de PLA. O valor médio entre os diâmetros das partículas é de 1,56 μm e o número de partícula por μm^2 é de 0,2.

A blenda com teor de 5% do copolímero também apresenta morfologia similar as demais blendas com 50% de PLA, o valor médio entre os diâmetros das fibrilas dispersas é de 1,32 μm e número de fibrilas por μm^2 de 0,2.

É possível notar a presença de gotas dentro das fibrilas de PLA, sugerindo ser micelas do copolímero e o surgimento dessas micelas pode estar relacionado com a quantidade equivalente de PLA e PCL.

Figura 32 - Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) 50PLA_1C2, (b) 50PLA_3C2 e (c) 50PLA_5C2, e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro das partículas em μm por quantidade de partículas contadas.

Pode-se observar através das micrografias que as fibrilas das formulações com 50% de PLA possuem cantos vivos o que é característico de fratura do tipo frágil. Além

disso, a morfologia transversal sugere que as partículas dispersas possuem aspecto fibrilar.

As Figuras 33 e 34 apresentam a micrografia das fraturadas criogênicas no sentido longitudinal dos corpos de prova das blendas com 50% PLA com teores de 1% e 5% do copolímero. É possível observar que o PLA está disperso no PCL no formato de fibras, o que sugere que o processamento para essa blenda não foi eficaz. Além disso, pode-se notar canaletas distribuídas na fase de PCL que demonstram que as fibras de PLA foram destacadas da fase de PCL, o que caracteriza uma interação ruim entre as interfaces dos polímeros. Observa-se também através da análise das micrografias que o diâmetro das fibras na blenda com 1% de copolímero tem maior valor do que o das fibras com 5%.

Figura 33 - Blenda 50% PLA em massa com 1% do copolímero, micrografia da fratura longitudinal.

Figura 34 - Blenda 50% PLA em massa com 5% do copolímero, micrografia da fratura longitudinal.

Diante da suspeita de que blendas com teores equivalentes de PLA e PCL necessitariam de uma maior concentração de copolímero, uma blenda com teor de 7% de copolímero foi produzida. Observa-se na Figura 35, que a micrografia da blenda com teor de 7% possui características sutis de uma fratura dúctil. As extremidades das fibras de PLA fraturadas criogenicamente apresentam deformação, entretanto não há indício de melhoria significativa na interação entre as fases da blenda com proporções equivalentes de PLA e PCL quando 7% em massa do copolímero foi adicionado à mistura. Há uma pequena e não significativa diminuição da média do tamanho das partículas em relação às outras blendas compatibilizadas, uma vez que ainda se observa uma grande variação nos diâmetros das partículas, como pode ser visto na Tabela 20.

Figura 35 - Micrografia da superfície de fratura da blenda 50PLA_7C2 e seu respectivo histograma com curva normal do diâmetro das partículas em μm por quantidade de partículas contadas.

Tabela 21 - Diâmetro médio das partículas da fase dispersa das blendas com 50% de PLA e média do número de partículas por μm^2 .

Amostra	Diâmetro Médio da Fase Dispersa (μm)	Número de partículas por μm^2
50PLA_1C2	$1,68 \pm 0,4$	0,3
50PLA_3C2	$1,56 \pm 1,1$	0,2
50PLA_5C2	$1,32 \pm 1,0$	0,2
50PLA_7C2	$1,32 \pm 1,3$	0,2

* Os dados da blenda com 50% de PLA sem adição do compatibilizante tem como referência (DIAS, 2016).

Na Figura 36 estão apresentadas as imagens obtidas por MEV e os histogramas das blendas com 25% de PLA, ou seja, nestes casos a matriz das blendas é o PCL. É possível observar gotas arredondadas de PLA analogamente como foi observado nas blendas com teor em massa de 50% de PLA. As bordas das gotas se mostram arredondadas, convexas e sulcos côncavos presentes na matriz. Para a formulação com 1% do copolímero, observa-se gotas com bordas bem definidas e valas entre as interfaces sugerindo uma interação ruim entre as fases. As blendas com 25% de PLA foram as que apresentaram menores diâmetros médios de partícula quando comparadas as demais blendas, no entanto, não se observou um grande aumento de números de partículas por μm^2 . A Tabela 21 mostra os diâmetros médios das partículas e o número de partícula por μm^2 em cada formulação.

Figura 36 - Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) 25PLA_1C2, (b) 25PLA_3C2 e (c) 25PLA_5C2 e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro das partículas em μm por quantidade de partículas contadas.

Tabela 22 - Diâmetro médio das partículas da fase dispersa das blendas com 25% de PLA e média do número de partículas por μm^2 .

Amostra	Diâmetro Médio da Fase Dispersa (μm)	Número de partículas por μm^2
25PLA_0C2	$0,43 \pm 0,1$	0,6
25PLA_1C2	$0,67 \pm 0,4$	0,4
25PLA_3C2	$0,74 \pm 0,5$	0,4
25PLA_5C2	$0,76 \pm 0,5$	0,5

* Os dados da blenda com 25% de PLA sem adição do compatibilizante tem como referência (DIAS, 2016).

De forma geral, as morfologias das blendas com 25% de PLA são alteradas com a variação dos teores dos copolímeros. Observa-se alterações nas morfologias das gotas e também nas interações entre as fases dos polímeros PLA e PCL. Nas blendas em que o PLA é fase majoritária, parece existir um limite entre a quantidade do copolímero e a relação entre cominuição e coalescência, uma vez que a blenda com o teor de 5% do copolímero apresentou maior coalescência entre as partículas e também apresentou partículas do copolímero dispersas na matriz. Isto pode ser justificado pela maior variação entre os diâmetros das gotas, o que sugere que a cominuição é favorecida até 3%.

As amostras com 50% em massa de cada polímero apresentaram fibras de PLA dispersas na matriz de PCL, o que caracterizou o processamento da blenda como pouco eficaz. Entretanto, para a composição do 1% do copolímero observou-se uma maior interação entre as fases. Para as formulações com 50% PLA verificou-se os maiores diâmetros nas micrografias além da formação de gotas dentro das fibrilas de PLA o que sugere imiscibilidade entre as fases na presença do copolímero.

As amostras em que o PCL é fase majoritária possuem os menores diâmetros de gota dentre todas as formulações, porém o diâmetro da gota aumenta com o acréscimo do copolímero. Dessa forma, pode-se sugerir que com o aumento do teor do copolímero, ocorre a diminuição da interação entre as fases na blenda de 25% de PLA, o que reflete nas propriedades mecânicas da blenda.

5.3. Comportamento Mecânico

Quando submetido aos testes de resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto Izod, o PLA é caracterizado com o polímero biodegradável de comportamento frágil. Para viabilização do seu uso se faz necessário traçar estratégias que busquem melhoria de suas propriedades mecânicas com a intenção

de utilizá-lo em insumos industriais ou biomédicos (RASAL, *et al.*, 2010). Para que sua característica biodegradável seja mantida, usa-se o recurso de misturas através de blendas biodegradáveis de PLA com outro polímero que apresente propriedades compensatórias. A poli(ϵ -caprolactona) é também um polímero biodegradável, porém, ao contrário do PLA, apresenta comportamento dúctil e boa resistência ao impacto (HUTMACHER, *et al.*, 2001). Assim, quando se busca modificação de propriedades mecânicas como ductilidade e tenacidade, o PCL torna-se uma opção promissora em blendas com PLA.

5.3.1. Resistência à Tração

As Figuras 37(a) e 37(b) mostram as curvas tensão X deformação para o PLA e o PCL puros. O PLA atingiu uma deformação na ruptura em torno de menos de 2%. Sua tensão máxima de tração na ruptura foi de $47,35 \pm 4,34$ MPa e o módulo elástico de $2,99 \pm 0,06$ GPa. Já o PCL puro, no ensaio de tração, apresentou deformação na ruptura em torno de 500%, tensão máxima de tração de $16,03 \pm 6,02$ MPa e módulo elástico de $0,42 \pm 0,02$ GPa.

Figura 37 - (a) Curva tensão x deformação de tração do PLA puro e (b) curva tensão x deformação de tração do PCL puro.

A Tabela 22 apresenta os valores das propriedades mecânicas (tensão no escoamento, tensão na ruptura, módulo elástico) em tração e deformação na ruptura das amostras dos polímeros PLA e PCL puros.

Tabela 23 - Propriedades mecânicas em tração das amostras de PLA puro e PCL puro.

Amostra	Tensão no escoamento (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo elástico em tração (GPa)	Deformação na ruptura (%)
PLA	49,66 ± 4,18	47,33 ± 4,37	2,99 ± 0,06	1,88 ± 0,15
PCL	16,03 ± 0,31	12,33 ± 0,19	0,42 ± 0,02	514,91 ± 42,88

A Figura 38 apresenta os gráficos das curvas tensão x deformação para os ensaios de tração das blendas 75PLA_0C2, 75PLA_1C2, 75PLA_3C2 E 75PLA_5C2.

Figura 38 - Curva de Tensão x Deformação das blendas com 75% de PLA e diferentes teores de compatibilizantes.

A Tabela 23 apresenta as propriedades mecânicas em tração das blendas com 75% (em massa) de PLA.

Tabela 24 - Resultados obtidos por ensaio de resistência à tração das blendas com 75% de PLA.

Amostra	Tensão no escoamento (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo elástico em tração (GPa)	Deformação na ruptura (%)
75PLA_0C2	47,13 ± 2,03	46,23 ± 2,31	2,37 ± 0,05	2,71 ± 0,06
75PLA_1C2	42,33 ± 3,88	42,29 ± 3,91	2,59 ± 0,14	1,99 ± 0,12
75PLA_3C2	42,69 ± 1,82	42,69 ± 1,82	2,48 ± 0,11	2,02 ± 0,07
75PLA_5C2	37,05 ± 4,25	18,79 ± 4,47	2,48 ± 0,04	4,74 ± 1,64

Para as blendas com 75% de PLA sem copolímero (75PLA_0C2), foi observado um comportamento mecânico bastante similar ao do PLA puro: tensão máxima na

ruptura de $46,23 \pm 2,31$ MPa, alongação de $2,71 \pm 0,06$ e módulo elástico $2,37 \pm 0,05$ GPa. A baixa deformação na ruptura do PLA, que ocorre depois da deformação elástica, é o que caracteriza sua fragilidade em temperatura ambiente. Esta propriedade é uma das suas principais limitações para aplicação industrial. Com a adição do compatibilizante, observou-se um ligeiro aumento na alongação somente na blenda com 5% de C2, o que corrobora com o fato de que dentre as blendas com 75% de PLA, a blenda com 5% de C2 é a única a ter uma morfologia distinta das demais. Sua deformação na ruptura foi de 4,47%. Para a blenda com 5% de copolímero, também se observou uma queda na tensão na ruptura com valor de $18,79 \pm 4,47$. As demais blendas não apresentaram alteração significativa com a adição do compatibilizante. Ainda que a blenda com 5% tenha apresentado uma melhoria na deformação, pode-se afirmar que as blendas compatibilizadas não demonstraram ganhos significativos em suas propriedades de tração.

Para os teores de 50% de PLA (em massa) e com 1, 3 e 5% do compatibilizante, também não foram observadas mudanças significativas nas propriedades mecânicas em tração. A hipótese mais plausível para a resposta não eficaz das propriedades mecânicas nas blendas pode ser a de que a mistura não foi efetivamente realizada de forma eficaz para garantir a atuação do compatibilizante na interface dos polímeros durante os processos de extrusão e de injeção dos materiais.

As curvas tensão x deformação das blendas com 50% de PLA e 50% de PCL estão apresentadas na Figura 39.

Figura 39 - Curvas de tensão x deformação das blendas com 50% de PLA.

Através da Figura 39 é possível observar que não houve ganhos com a adição do copolímero no que diz respeito a deformação do corpo de prova, caracterizando-as como blendas com comportamento mecânico frágil. A Tabela 24 apresenta os

dados de tensão no escoamento, tensão na ruptura, módulo elástico e deformação na ruptura das blendas com 50% (em massa) de PLA. É possível observar que com a adição do copolímero o valor da tensão no escoamento e da tensão na ruptura sofreram queda para todas as formulações.

Tabela 25 - Resultados obtidos no ensaio de resistência à tração das blendas com 50% de PLA.

Amostra	Tensão no escoamento (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo elástico em tração (GPa)	Deformação na ruptura (%)
50PLA_0C2	36,69 ± 2,24	28,25 ± 1,65	1,65 ± 0,09	4,31 ± 1,18
50PLA_1C2	32,15 ± 2,66	30,25 ± 2,66	1,89 ± 0,05	2,53 ± 0,25
50PLA_3C2	28,49 ± 4,65	27,71 ± 4,44	1,80 ± 0,11	2,20 ± 0,28
50PLA_5C2	27,05 ± 1,39	26,62 ± 1,37	1,70 ± 0,05	2,19 ± 0,09
50PLA_7C2	22,27 ± 3,31	18,59 ± 3,20	1,65 ± 0,06	2,59 ± 0,25

No caso das blendas com 25% de PLA, esperava-se que as formulações apresentassem maior alongação quando comparadas as demais formulações deste estudo, uma vez que a fase matriz é o PCL. No entanto, a alta concentração de PCL facilita a migração do compatibilizante para o interior desse polímero. Assim, poucas cadeias do copolímero permanecem na região interfacial, fazendo com que a interação seja pouco eficiente entre as gotas de PLA e a matriz de PCL. Foi possível comprovar este fato através da análise morfológica, caracterizando o material como tipo frágil.

A Figura 40 apresenta as curvas de tensão x deformação das blendas com 25% de PLA.

Figura 40 - Curva tensão x deformação das blendas com 25% de PLA.

A Tabela 25 mostra a tensão no escoamento, tensão na ruptura, módulo elástico e deformação na ruptura das blendas com 25% (em massa) de PLA.

Tabela 26 - Resultados obtidos por ensaio de resistência à tração, flexão e impacto das amostras com 25% de PLA.

Amostra	Tensão no escoamento (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo elástico em tração (GPa)	Deformação na ruptura (%)
25PLA_0C2	20,52 ± 1,07	19,67 ± 1,48	0,88 ± 0,05	9,84 ± 2,54
25PLA_1C2	21,78 ± 1,21	21,91 ± 1,19	1,13 ± 0,02	3,66 ± 0,53
25PLA_3C2	19,07 ± 1,18	19,06 ± 1,18	1,07 ± 0,03	3,60 ± 0,30
25PLA_5C2	14,99 ± 0,99	14,79 ± 1,06	0,87 ± 0,04	3,19 ± 0,45

A partir dos resultados obtidos com os ensaios mecânicos, observou-se que a blenda 75PLA_5C2 foi a única que obteve um pequeno ganho de deformação na ruptura. A adição do copolímero nas blendas de 25% e 50% de PLA não mostraram ser uma alternativa viável, já que todas as formulações com 25% e 50% do PLA tiveram um decaimento na deformação na ruptura.

5.3.2. Resistência a Flexão

A Figura 41 mostra os ensaios mecânicos de resistência à flexão realizados no PLA e no PCL puros. O PLA atinge uma deformação na ruptura menor que 2% e rompe com a tensão máxima de flexão de 52,25 ± 1,36 MPa e módulo elástico de 3,35 ± 00,7 GPa. O PCL chegou ao limite máximo de 5% de flexão estipulado no ensaio com tensão máxima de flexão em 15,36 ± 0,37 MPa e módulo elástico de 0,41 ± 0,01 GPa. Como é possível observar, o PLA apresentou tensão máxima de flexão maior que a PCL, porém sofreu ruptura em menos de 2% de deformação.

Figura 41 - (a) Curvas tensão de flexão x deformação do PLA puro e (b) curva tensão de flexão x deformação do PCL puro.

A Tabela 26 apresenta os valores de módulo elástico e tensão máxima de flexão para o PLA e o PCL puros (DIAS, 2016), PLA e PCL com 7% do compatibilizante e também, valores para as blendas com 75%, 50% e 25% de PLA sem adição do copolímero e com teores do copolímero iguais a 1%, 3% e 5%.

Tabela 27 - Propriedades mecânicas em flexão das amostras de PLA puro, PCL puro e das blendas compatibilizadas e não compatibilizadas.

Amostra	Módulo elástico em flexão (GPa)	Tensão máxima de flexão (MPa)
100PLA_0C2*	3,35 ± 0,07	52,25 ± 1,36
100PLA_7C2*	1,91 ± 0,03	38,41 ± 1,13
75PLA_0C2*	2,64 ± 0,11	45,58 ± 1,65
75PLA_1C2*	1,57 ± 0,04	35,80 ± 0,87
75PLA_3C2*	1,55 ± 0,02	34,85 ± 0,65
75PLA_5C2*	1,56 ± 0,02	32,06 ± 0,34
50PLA_0C2*	1,93 ± 0,18	40,35 ± 5,13
50PLA_1C2*	1,19 ± 0,11	38,42 ± 2,76
50PLA_3C2*	1,09 ± 0,06	34,53 ± 2,35
50PLA_5C2*	1,06 ± 0,04	33,38 ± 2,04
50PLA_7C2*	1,09 ± 0,05	32,95 ± 1,14
25PLA_0C2	1,18 ± 0,04	27,54 ± 1,00
25PLA_1C2	0,80 ± 0,01	28,36 ± 0,45
25PLA_3C2	0,74 ± 0,02	26,77 ± 0,73
25PLA_5C2	0,59 ± 0,03	20,82 ± 0,84
100PCL_0C2	0,41 ± 0,01	15,36 ± 0,37
100PCL_7C2	0,23 ± 0,01	9,84 ± 0,31

*Corpos de prova que apresentaram ruptura antes dos 5% de deformação.

A amostra de PLA puro e as blendas com 75% e 50% de PLA sofreram quebra antes de atingir a deformação máxima de 5%. De uma forma geral, a adição do compatibilizante nas blendas e o aumento do seu teor diminuem a tensão máxima de flexão em todas as formulações. O mesmo é observado para o módulo elástico que também diminui com a adição e aumento no teor do compatibilizante. Esses resultados, juntamente com os resultados de resistência à tração apresentados anteriormente, mostram que o copolímero interfere nas propriedades mecânicas das blendas.

5.3.3. Ensaio de Resistência ao Impacto Izod

Para avaliar a tenacidade das blendas foi considerado a resistência ao impacto Izod. A Tabela 26 mostra os resultados de resistência ao impacto Izod, em J/m e kJ/m², do PLA e PCL puros e das blendas compatibilizadas e não compatibilizadas.

Tabela 28 - Resultados de resistência ao impacto Izod das amostras de PLA e PCL puros e das blendas compatibilizadas e não compatibilizadas.

Amostra	Resistência ao impacto Izod (J/m)	Resistência ao impacto Izod (kJ/m ²)
100PLA_0C2	28,7 ± 3,3	2,6 ± 0,3
100PLA_7C2	30,3 ± 6,7	2,7 ± 0,6
75PLA_1C2	40,7 ± 4,6	3,7 ± 0,4
75PLA_3C2	30,6 ± 5,5	2,8 ± 0,5
75PLA_5C2	34,4 ± 5,9	3,1 ± 0,5
50PLA_1C2	42,1 ± 2,5	3,8 ± 0,2
50PLA_3C2	31,3 ± 4,9	2,8 ± 0,4
50PLA_5C2	27,6 ± 4,1	2,5 ± 0,4
50PLA_7C2	46,7 ± 7,8	4,2 ± 0,7
25PLA_1C2	35,8 ± 4,5	3,2 ± 0,4
25PLA_3C2	36,7 ± 6,2	3,3 ± 0,6
25PLA_5C2	28,0 ± 2,2	2,5 ± 0,2
100PCL_0C2	79,1 ± 5,2	7,3 ± 0,4
100PLA_7C2	70,9 ± 10,1	6,4 ± 0,9

A Figura 42 apresenta a relação entre a resistência ao impacto das blendas e os teores de PLA e de copolímero em cada uma das formulações.

Figura 42 - Influência do teor de copolímero e do teor de PLA na resistência ao impacto Izod das blendas PLA/PCL.

De uma forma geral, todas as blendas apresentaram ganhos de resistência ao impacto Izod quando comparadas com o PLA puro.

As blendas com 75% (em massa) de PLA apresentam resultados de resistência ao impacto Izod variando entre 28,8 J/m e 40,7 J/m ou de 2,8 kJ/m² e 3,7 kJ/m². É possível observar que para a formulação com 1% do copolímero obteve-se o maior valor do grupo de blendas com 75% PLA de 40,7 J/m ou 3,7 kJ/m². Ainda com relação a blenda de 75% de PLA, é possível notar que com o aumento do teor do copolímero a resistência ao impacto diminuiu. Essa diminuição pode estar relacionada ao fato de que na condição de 75% de PLA, as blendas com maiores teores de copolímero apresentam menores valores absolutos em massa de PCL puro. Como o PCL é o responsável pelo aumento da tenacidade da blenda, ao diminuir sua quantidade em massa, menor é a resistência ao impacto da blenda.

Para o grupo de blendas com 50% (em massa) de PLA, os resultados obtidos variaram entre 27,6 e 46,7 J/m ou 2,5 e 4,2 kJ/m². Observa-se que com o aumento do compatibilizante ocorre uma queda na resistência ao impacto. Entretanto, para a blenda com o teor de 7%, nota-se um ganho significativo de resistência quando comparada as demais blendas, caracterizando-a como a blenda de maior resistência ao Impacto Izod entre todas as formulações que possuem o PLA e copolímero.

As blendas com 50% de PLA com teor de C2 de 1% e 5% apresentaram os maiores valores para a resistência ao impacto Izod dentre todos os grupos estudados (75%, 50% e 25% de PLA). Vale ressaltar que na morfologia dessas blendas foram identificadas partículas fibrilares de PLA dispersas na matriz de PCL fato que pode estar relacionado com o ganho de resistência à tenacidade.

Para as blendas com 25% de PLA, os resultados de resistência ao impacto Izod variaram entre 28,0 J/m e 37,7 J/m ou de 2,5 e 4,91 kJ/m². Como o PCL é o componente responsável pelo aumento da resistência ao impacto das blendas, esperava-se maiores valores de resistência para essas formulações. As morfologias dessas blendas apresentaram os menores diâmetros médios de partículas e a melhor dispersão de partícula por um². Possivelmente, nas blendas PLA/PCL com 25% (em massa) de PLA compatibilizadas há melhor interação entre o PLA e a PCL, o que promove a pequena diminuição da resistência ao impacto dessas blendas.

6. CONCLUSÃO

No PLA puro, os resultados de DMTA e DSC, mostraram que o copolímero tem um efeito tipicamente plastificante, diminuindo sua T_g . Entretanto, a adição do copolímero nas blendas PLA/PCL promoveu modificações pouco significantes nas transições térmicas dos polímeros, independente da sua concentração. Este resultado sugere que o copolímero agiu na interface PLA/PCL das blendas.

As análises térmicas e morfológicas das blendas sugeriram que há um limite de quantidade de cadeias do copolímero que permanecem na região interfacial e que quando o limite é atingido, o copolímero forma micelas na fase de PLA. Apesar disso, o efeito compatibilizante do copolímero, que pode ser avaliado pelas alterações morfológicas e propriedades mecânicas, é observado em todas as formulações e tende a aumentar com o aumento do teor do copolímero, principalmente nas blendas com 75% (em massa) de PLA.

As blendas 75PLA_1C2, 75PLA_3C2 e 75PLA_5C2 apresentaram valores praticamente constantes de tensão no escoamento, tensão na ruptura e módulo elástico.

As blendas com 50% (em massa) de PLA, quando comparadas ao PLA puro, apresentaram boa resistência ao impacto (tenacidade), em torno de 46 J/m com 7% (em massa) do copolímero. No entanto, o copolímero não apresenta a mesma eficiência na compatibilização das blendas com 75% (em massa) de PLA. Tal efeito pode estar relacionado à composição química ou baixa massa molar do copolímero. Dessa forma, é provável que o copolímero migre para dentro da fase de PCL e deixe de atuar na região interfacial, o que diminui a interação entre as fases e, conseqüentemente, implica em propriedades mecânicas de característica mais frágeis.

As blendas com 50% (em massa) de PLA apresentaram morfologia diferente das demais formulações, devido às proporções equivalentes entre o PLA e a PCL. Essa morfologia está relacionada as propriedades mecânicas ruins, uma vez que a interação entre as fases não ocorre homogeneamente devido ao grande número de regiões interfaciais em que não há adesão entre as fases. Portanto, pode-se afirmar que independente da concentração de compatibilizante utilizada, não foi alcançada uma eficiente compatibilização dessas blendas, com homogeneização morfológica e boas propriedades mecânicas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho executado para a produção desta dissertação gerou novos conhecimentos a respeito de blendas PLA/PCL compatibilizadas por copolímero de baixa massa molar, principalmente com relação ao efeito do copolímero na interação entre as fases da mistura PLA e PCL.

Diante dos resultados obtidos, surgiram novos questionamentos relacionados à composição, processamento e outras propriedades desta blenda. Portanto, os conhecimentos obtidos neste trabalho podem ser ampliados através de estudos complementares que visem aprofundar o entendimento. Os seguintes temas são apresentados como sugestão de trabalhos futuros:

- (a) Investigação de blendas PLA/PCL com teores mais elevados do compatibilizantes (maiores que 7%), uma vez que os resultados de impacto com 50% de PLA e 7% do compatibilizante foram os mais promissores;
- (b) Estudos com menores teores de PCL na blenda (menor que 25%), uma vez que na blenda 75PLA/25PCL com 5% do compatibilizante se obteve a maior deformação encontrada;
- (c) Estudos do efeito de diferentes teores do compatibilizante em PLA puro, diante do ganho de resistência ao impacto na amostra de PLA com 7% de copolímero;
- (d) Avaliação das mesmas formulações estudadas, porém com polímero PLA Ingeo® 2003.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies. **Polymer International**, v. 47, n. 2, p. 89-144, 1998.

AMBRÓSIO, B. F. Estudo da biodegradabilidade de polímeros por meio do respirômetro de Bartha. **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**, v. 11, n. 1, p. 46-55, 2010.

ASLAN S., E. A. Poly (D,L-lactic acid)/poly (ϵ -caprolactone) blend membranes: preparation and morphological characterisation. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE**, v. 35, p. 1615-1622, 2000.

ASTM D883. Standard Terminology Relating to Plastics, 2012.

AURAS , R. Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and application, New Jersey, 2010.

AURAS, A. R. Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactic acid) films. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 19, p. 123-135, 2003.

BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. Polímeros Bioreabsorvíveis na Engenharia de Tecidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 1, p. 13-21, 2005.

BROZ, M. E.; VANDERHART, D. L.; WASHBURN, N. R. Structure and mechanical properties of poly(d,l-lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends. **Biomaterials**, v. 24, n. 23, p. 4181–4190, 2003. ISSN doi:10.1016/S0142-9612(03)00314-4.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3ª edição. ed. São Paulo: Artliber Editora, v. 1, 2013.

CÉSAR, M. E. F. **Biodegradação da blenda poli (ϵ -caprolactona) e amido de milho adapatado, em diferentes granulometrias, incubada em dois solos**. Piracicaba: [s.n.], 2007.

CHAVALITPANYA, K.; PHATTANARUDEE, S. Poly(lactic acid)/Polycaprolactone Blends Compatibilized with Block Copolymer. **Energy Procedia**, v. 34, p. 542 – 548, 2013.

CHAVALITPANYAA, K.; PHATTANARUDEEA, S. Poly(lactic acid)/Polycaprolactone Blends Compatibilized. **Energy Procedia**, v. 34, p. 542-549, 2013.

CHEE WEI, E. A. Impact toughness and ductility enhancement of biodegradable poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends via addition of glycidyl methacrylate. **Advances in Materials Science and Engineering**, p. 1-8, 2013.

CHEE, W. K. et al. Impact Toughness and Ductility Enhancement of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(ϵ -caprolactone) Blends via Addition of Glycidyl Methacrylate. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2013, p. 1-8, 2013. ISSN doi:10.1155/2013/976373.

COR KONING, M. V. D. C. P. R. J. STRATEGIES FOR COMPATIBILIZATION OF POLYMER BLENDS. *Progress in polymer science*, v. 23, n. 4, p. 707-757, 1998.

DELL'ERBA, R. et al. Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and fase morphology analysis of PLLA/PCL blends. **Polymer**, v. 42, p. 7831-7840, 2001.

DIAS, P. D. P. **BLENDAS BIODEGRADÁVEIS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) E POLI(ε-CAPROLACTONA) TENACIFICADAS POR COMPATIBILIZAÇÃO NÃO-REATIVA – INFLUÊNCIA DO TEOR DE COMPATIBILIZANTE**. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 1-120. 2016.

FALCONE B. D. M., A. J. A. M. Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 1, p. 5-9, 2007.

FALCONE, D. M. B. Panorama Setorial e Perspectivas na Área de Polímeros Biodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 17, n. 5-9, 2007.

FAMBRI, L.; MIGLIARESI, C. Crystallizations and Thermal properties. In: AURAS, R. A., et al. **Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. [S.I.]: John Wiley and Sons INC, 2010. Cap. 9, p. 113-123.

FAVIS, B. D.; THERRIEN, D. Factors influencing structure formation and phase size in an immiscible polymer blend of polycarbonate and polypropylene prepared by twin-screw extrusion. **Polymer**, v. 32, n. 8, p. 1474-1481, 1991.

FIEGENBAUM, F. **Estudo da compatibilização das blendas PP/PA6 e PA6/EPR**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 1-92. 2007. Dissertação de mestrado.

FINOTTI, P. F. M. **Estudo do comportamento mecânico e biocompatibilidade de blendas PLA/PCL compatibilizadas e não-compatibilizadas**. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 1-201. 2014.

FINOTTI, P. F. M. Immiscible poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) for temporary implants. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, São Carlos, v. 68, p. 155-162, 2017.

FISHER, E. W.; STERZEL, H. J.; WEGNER, G. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. **Kolloid-Z. u. Z. Polymere**, Mainz, v. 251, p. 980-990, Março 1973.

FRANCHETTI, S. M. M. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS – UMA SOLUÇÃO PARCIAL PARA DIMINUIR A QUANTIDADE DOS. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811 - 816, 2006.

G. F. BRITO, P. A. E. M. A. T. J. A. M. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, p. 127-139, 2011.

GARLOTTA, D. A literature review of Poly(Lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63-84, Abril 2001. ISSN 1566-2543/01/0400-0063/0.

GARLOTTA, D. A. L. Literature review of poly(lactic acid).. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63-84, 2001.

GOMES, A. S.; BARBOSA, R. V.; SOARES, B. G. Agentes compatibilizantes não reativos para blendas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 2, n. 2, p. 19-24, Junho 1992.

GROSSMAN, R. F.; NWABUNMA, D. **Poly(lacti acid):** Syntesis, structures, properties, processing and application. [S.I.]: Wiley, 2010.

GUPTA, A. P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. **EUROPEAN POLYMER JOURNAL**, v. 43, p. 4053–4074, Julho 2007. ISSN doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045.

GUPTA, B.; REVAGADEA, N.; HILBORN, J. Poly(lactic acid) fiber: An overview. **Prog. Polym. Sci.**, v. 32, p. 455-482, Janeiro 2007. ISSN doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005.

HENTON, D. E. **Polylactic Acid Technology**. Mohanty AK: Natural fibers, 2005.

HENTON, E. D. Polylactic acid technology. **Mohanty AK editor**, p. 528–569, 2005.

HIPERMETAL. **Polipropileno**. Hipermetal Comércio e Indústria Ltda. Recife - Pernambuco, p. 1-3. 2016.

HOBBS, S. Y.; DEKKERS, M. E. J.; WATKINS, V. H. Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies. **Polymer**, v. 29, p. 1598-1602, Setembro 1988.

HUANG, S. J.; SCL., J. M. **Pure Appl. Chem.**, n. 32, p. 493, 1995.

HUTMACHER, D. W. Mechanical properties and cell cultural response of polycaprolactone scaffolds designed and fabricated via fused deposition modeling. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 55, n. 2, p. 203-216, Maio 2001.

JACOBSEN, S.; FRITZ, H. G. Plasticizing Polylactide-The Effect of Different Plasticizers on the Mechanical Properties. **POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE**, v. 39, n. 7, p. 1303-1310, Julho 1999.

KAI, W. Thermal and mechanical properties of a poly(E-caprolactone)/graphite oxide composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 207, p. 1395-1400, 2008.

KAI, W. et al. Thermal and mechanical properties of a poly(ϵ -caprolactone)/graphite oxide composite. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 107, p. 1395–1400, 2008. ISSN doi:10.1002/app.27210.

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

LOSTOCCO, M. R.; BOMCCHIELLO, A.; HUANG, S. J. BINARY AND TERNARY POLY(LA/LIC ACID)/POLY(E-CAPROLACTONE) BLENDS: THE EFFECTS OF OLIGO-E-CAPROLACTONES UPON MECHANICAL PROPERTIES. **Macromol. Symp.**, v. 130, p. 151-160, 1998.

LUCAS, N. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. **Chemosphere**, Amiens Cedex, v. 73, p. 429-442, 2008.

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

MATTA A.K., U. R. R. . S. K. N. S. . R. V. Preparation and characterization of biodegradable pla/pcl polymeric blends. **Procedia Materials Science**, v. 6, p. 1266-1270, 2014.

MESSERSMITH, P. B.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and Barrier Properties of Poly(e-Caprolactone)- Layered Silicate Nanocomposites. **Journal Of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 33, p. 1047-1057, 1995. ISSN DOI: 10.1002/pola.1995.080330707.

MOFOKENG, J. P.; LUYT, A. S. Dynamic mechanical properties of PLA/PHBV, PLA/PCL, PHBV/PCL blends and their nanocomposites with TiO₂ as nanofiller. **Thermochimica Acta**, v. 613, p. 41-53, 2015.

MOON, S.-I. Synthesis and properties of high-molecular-weight poly(L-lactic acid) by melt/solid polycondensation under different reaction conditions. **High Perform. Polym.**, v. 13, p. 189-196, 2001.

NAVARRO-BAENA, I. Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From. **Polymer Degradation and Stability**, p. 97-108, 2016.

NETO, S. C. DMA – O que é preciso saber antes de sua utilização (parte III). **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 3, n. 1-2, p. 26E-29E, Agosto 2014. ISSN doi:s/n.

NODA, I. Polymer Alloys of Nodax Copolymers and Poly(lactic acid). **Macromolecular Bioscience**, Weinheim, v. 4, n. 3, p. 269–275, 2004. ISSN DOI: 10.1002/mabi.200300093.

OSTAFINSKA, A. Strong synergistic effects in PLA/PCL blends: Impact of PLA. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 69, p. 229-241, 2017.

PAIVA, J. M. F. D. Avaliação da Temperatura de Transição Vítrea de Compósitos Poliméricos Reparados de Uso Aeronáutico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 79-87, 2006.

PAOLLI, M. A. D. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2^a. ed. [S.l.]: Chemkeys, 2008.

PAUL, D. R. E. A. **Polymer blends**: encyclopedia of polymer science and engineering. 2. ed. Texas University: John Wiley & Sons, v. 12, 1988. 399-461 p.

PEREIRA, R. B.; MORALES, A. R. Estudo do Comportamento Térmico e Mecânico do PLA Modificado com Aditivo Nucleante e Modificador de Impacto. **Polímeros**, v. 24, n. 2, p. 198-202, 2014. ISSN <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.042>.

PEREIRA, R. B.; MORALES, A. R. Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. **Polímeros**, São Carlos, v. 24, n. 2, p. 198-202, 2014. ISSN <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.042>.

PLÁSTICO Biodegradável. **Plástico Biodegradável**, 2010.

QUEIROZ, A. A. A. D. et al. Ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone by iodine charge-transfer complex. **Journal of Polymer Science Part B Polymers in Physics**, p. 714-722, February 2002.

QUEIROZ, D. P. **Diagrama de fases, propriedades térmicas e morfológicas de blendas de poli(ácido láctico) e poli(metacrilato de metila)**. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

QUENTAL, A. C. BLENDA DE PHB E SEUS COPOLÍMEROS: MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE. **Quimica Nova**, v. 33 No.2, p. 438-446, 2010.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. ; HIRT, E. Poly(lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, p. 338-356, Março 2010. ISSN 3.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly(lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 338-356, 2010. ISSN doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003.

REDDY, C. S. K. I. **Bioresour. Technol**, 2003.

ROSA, D. S. Avaliação da Biodegradação de Poli-β-(Hidroxibutirato), Poli-β-(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli-ε-(caprolactona) em Solo Compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Itatiba, v. 12, p. 311-317, 2002. ISSN 4.

SAEKI, S.; COWIET, J. M. G.; MCEWEN, I. J. The effect of molecular weight and casting solvent on the miscibility of polystyrene-poly(a-methyl styrene) blends. **POLYMER**, v. 24, p. 60-64, Janeiro 1983.

SCOTT, G. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 68, p. 1, 2000.

SINHA V.R., B. K. . K. R. . K. R. . T. A. Poly-ε-caprolactone microspheres and nanospheres: an overview. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 278, n. 4, p. 1-23, 2004.

SODERGARD, A. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. **Progress in polymer Science**, p. 1123-1163, 2002.

SUNDARARAJ, U. Phase Morphology Development in Polymer Blends: Processing and Experimental Aspects. In: HARRATS, C.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G. **Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces**. [S.l.]: CRC Press Taylor & Francis Group, 2006. Cap. 4, p. 137.

THOMAS, S.; HARRATS, C.; GROENINCKX, G. Micro- and Nanostructured Polymer Blends: State of the Art, Challenges, and Future Prospects. In: THOMAS, S.; HARRATS, C.; GROENINCKX, G. **Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces**. [S.l.]: CRC Press Taylor & Francis Group, 2006. Cap. 1, p. 4.

ULTRACKI, L. A. **Polymer alloys and blends**. Nova York: Hanser Publishers, 1989. 356 p.

VISCOA, A. et al. Effect of Ethyl Ester L-Lysine Triisocyanate addition to produce reactive. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 68, p. 308-317, 2017.

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

WANG, Y.; HILLMYER, M. A. Polyethylene-Poly(L-lactide) Diblock Copolymers: Synthesis and Compatibilization of Poly(L-lactide)/Polyethylene. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 39, n. 16, p. Vol. 39, 2755–2766 (2001), 2001.

WANG, Y.; HILLMYER, M. A. Polyethylene-Poly(L-lactide) Diblock Copolymers: Synthesis and Compatibilization of Poly(L-lactide)/Polyethylene Blends. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 39, p. 2755–2766, Maio 2001.

WELLEN, R. M. R. **CRISTALIZAÇÃO A FRIO DO PET E DAS BLENDS PET/PS E PET/SAN**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE. Campina Grande, p. 278. 2007.

WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER, D. W. The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 10, p. 1217–1256, Outubro 2010. ISSN doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002.

WU, D. et al. Selective Localization of Multiwalled Carbon Nanotubes in Poly(ϵ -caprolactone)/Polylactide Blend. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 2, p. 417-424, 2009. ISSN 10.1021/bm801183f.

ZHANG, J. et al. Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly(L-lactic acid) Revealed by Infrared Spectroscopy. **Macromolecules**, v. 38, p. 8012-8021, Julho 2005. ISSN 10.1021/ma051232r.