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

PAULA DO PATROCÍNIO DIAS

**Blendas biodegradáveis de Poli(ácido láctico) e Poli(ϵ -caprolactona)
tenacificadas por compatibilização não-reativa – influência do teor de
compatibilizante**

SÃO CARLOS - SP

2016

PAULA DO PATROCÍNIO DIAS

**Blendas biodegradáveis de Poli(ácido láctico) e Poli(ϵ -caprolactona)
tenacificadas por compatibilização não-reativa – influência do teor de
compatibilizante**

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

Área de concentração: Materiais Poliméricos

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto.

Versão corrigida

Original na unidade

SÃO CARLOS - SP

2016

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

Catálogo da Publicação

Serviço de Documentação

Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo

D541b do Patrocínio Dias, Paula
Blendas biodegradáveis de Poli(ácido láctico) e Poli(ε-caprolactona) tenacificadas por compatibilização não-reativa □ influência do teor de compatibilizante / Paula do Patrocínio Dias; orientador Marcelo Aparecido Chinelatto. São Carlos, 2016.

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, 2016.

1. Blendas poliméricas. 2. Poli(ácido láctico). 3. Policaprolactona. 4. Compatibilização não-reativa. 5. Copolímero em bloco. I. Título.

Ficha Catalográfica

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Biomédica **PAULA DO PATROCÍNIO DIAS**.

Título da dissertação: "Blendas biodegradáveis de poli(ácido láctico) e poli(ε-caprolactona) tenacificadas por compatibilização não-reativa – influência do teor de compatibilizante".

Data da defesa: 01/09/2016.

Comissão Julgadora:

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

Prof. Dr. **José Augusto Marcondes Agnelli**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Dr. **Daniel Souza Corrêa**
(Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária/EMBRAPA)

Resultado:

APROVADO

APROVADO

APROVADO

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

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

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

Dedico este trabalho aos meus pais e ao meu irmão como uma forma de agradecer por todo o carinho e incentivo que eles me deram nesta empreitada e para que eles tenham a certeza de que não foi em vão todo o tempo em que eu não estive presente.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por iluminar meus caminhos e colocar pessoas que sempre estão dispostas a me ajudar.

Agradeço aos meus pais, Mônica Valéria do Patrocínio Dias e Hugo Moreira Dias, e ao meu irmão, Lucca do Patrocínio Dias, por me apoiar, incentivar, ajudar e encorajar a iniciar essa nova etapa da minha vida e por me fortalecer ao longo desse período para que eu pudesse chegar ao final.

Agradeço ao meu orientador, o professor doutor Marcelo Aparecido Chinelatto, pela oportunidade que me deu ao me aceitar como orientanda, pela paciência e especial didática que possui para explicar os mistérios que envolvem os materiais poliméricos e, principalmente por acreditar que era possível completar essa tarefa.

Agradeço à minha madrinha, Ana Lúcia Lopes Sales Mendonça, e à minha avó, Marileide Cerqueira Medrado do Patrocínio, por sempre acreditarem em mim e proporcionarem a sensação de ser alguém especial.

Agradeço ao doutor Dalton Barros pelo acolhimento nesse Estado tão diferente e por me deixar segura de que tenho disponível nele ajuda, casa, companhia, enfim, família.

Agradeço aos meus amigos que ficaram em Salvador pela sincera amizade e por festejarem comigo, mesmo que às vezes à distância, todas as nossas conquistas.

Agradeço ao pessoal do Vôlei CAASO e Atlético CAASO por terem me recebido e me acolhido tão bem, fazendo com que eu sempre queira ficar e jogar mais um pouquinho esse esporte que tanto amo.

Agradeço aos amigos da República Chico Lopes por me darem abrigo, carinho e, principalmente, pela companhia que sempre me anima demais.

Agradeço aos meus colegas de mestrado, em especial Daniele e Osvaldo, por compartilhar os momentos difíceis e por toda a ajuda.

Agradeço ao técnico do laboratório, Ricardo, por me acompanhar nos procedimentos laboratoriais e me ensinar novas técnicas.

Agradeço à professora Lidiane pela generosidade de abrir as portas do laboratório de processamento de polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFSCAR) e por compartilhar seus conhecimentos.

Agradeço a todos da Materials Institute of Brasil – MIB, em especial ao Marcelo, por permitir a utilização da sua estrutura para a realização dos testes de resistência ao impacto.

RESUMO

DIAS, P. P. Blendas biodegradáveis de Poli(ácido láctico) e Poli (ϵ - caprolactona) tenacificadas por compatibilização não-reativa – influência do teor de compatibilizante.

2016. 101. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

O Poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero biodegradável, biocompatível e biorreabsorvível proveniente de fontes renováveis. Constitui uma excelente alternativa sustentável para os polímeros provenientes de petróleo, atualmente dominantes no mercado industrial. Porém, apresenta baixas ductilidade e tenacidade como principais limitações mecânicas. Um dos métodos mais utilizados para modificar essas propriedades é a mistura mecânica do PLA com polímeros flexíveis, como a poli(ϵ -caprolactona) (PCL). Entretanto, o alto desempenho mecânico de blendas PLA/PCL é difícil de ser atingido devido à imiscibilidade dos polímeros. A melhoria de propriedades, neste caso, só é conseguida por meio de compatibilização. Este trabalho visa avaliar o efeito compatibilizante do copolímero tribloco de baixo peso molecular derivado de ϵ -caprolactona e tetrametileno éter glicol disponível comercialmente em blendas imiscíveis de PLA com 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 variou em 75, 50 e 25% (% em massa) e a concentração do copolímero em 0, 1,5, 3 e 5% (% em massa). A avaliação morfológica e o comportamento térmico e mecânico das blendas PLA/PCL foram realizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto Izod. O efeito compatibilizante do copolímero foi mais bem observado nas blendas com 75% (% em massa) de PLA, enquanto que nas blendas com 50% e 25% (% em massa) de PLA esse efeito não foi tão evidente. Os resultados obtidos no ensaio de tração mostraram que com o aumento do teor de compatibilizante, a tensão no escoamento, a tensão na ruptura e o módulo elástico das blendas com 75% (% em massa) de PLA se mantiveram praticamente constantes, enquanto que a deformação na ruptura evoluiu de 20% na blenda com 1,5% (% em massa) de copolímero para 84% na blenda com 5% (% em massa) de copolímero. As análises morfológicas indicaram que o copolímero em bloco agiu na interface PLA/PCL, melhorando sua adesão. Esse resultado foi reforçado pelas análises térmicas, onde foi constatado que as Tg's e Tm's do PLA e do PCL nas blendas não apresentaram alterações, o que indica que o

copolímero encontra-se na região interfacial da blenda. A resistência ao impacto Izod com entalhe, propriedade mecânica utilizada nesse trabalho como uma medida da tenacidade, da blenda PLA75C5 alcançou 42 J/m, valor significativamente superior ao determinado para o PLA puro, por volta de 28 J/m. Esses resultados mostram claramente que o copolímero tribloco derivado de ϵ -caprolactona e tetrametileno éter glicol é um eficiente compatibilizante para blendas PLA/PCL.

Palavras-chave: Blendas poliméricas, Poli(ácido láctico), Policaprolactona, Compatibilização não-reativa, Copolímero tribloco.

ABSTRACT

DIAS, P. P. Biodegradable blends of poly(lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone) toughening by non-reactive compatibilization. 2016. 101. Thesis (Master's Degree) – Engineering School of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2016.

The Poly (lactic acid) (PLA) is a biodegradable, biocompatible and bioabsorbable polymer derived from renewable sources. It is an excellent sustainable alternative to polymers derived from oil, currently dominating the industry. However, PLA has low ductility and poor toughness as main mechanical limitations. Mechanical mixing of PLA with flexible polymers, such as poly (ϵ -caprolactone) (PCL), is one of the most used methods to modify these properties. However, a high mechanical performance of PLA/PCL blends is difficult to achieve due to the immiscibility of the polymers. The improvement of properties in this case is achieved only by compatibilization. This study aims to evaluate compatibilizer effect of a low molecular weight tri-block copolymer derived from ϵ -caprolactone and tetramethylene ether glycol, commercially available, on immiscible blends of PLA with PCL. Binary and ternary blends were prepared by mechanical blending in melt state through a single screw extrusion. The content of PLA in the blends ranged in 75, 50 and 25 wt% and the concentration of copolymer in 0, 1.5, 3 and 5 wt%. The morphological evaluation and the thermal and mechanical behavior of PLA/PCL blends were performed by scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and tensile test, flexural and Izod impact. The compatibilizer effect of the copolymer was more clearly observed in the blends with 75 wt% PLA, whereas in blends with 50 wt% to 25 wt% of PLA this effect was not so evident. The results of the mechanical tests showed that with the increase of the compatibilizer content, the yield stress, the stress at break and the elastic modulus of the blends with 75% (wt%) remained practically constant, while the elongation at break evolved from 20% in the blend with 1.5 wt% of copolymer to 84% in the blend to with 5 wt% of copolymer. Morphological analysis indicated that the block copolymer acted in the PLA/PCL interface, improving adhesion. This results were reinforced by thermal analysis, where it was found that the T_g and T_m of PLA and PCL in the blends showed no change, indicating that the copolymer is in the interfacial region of the blend. The Izod impact strength (Notched Izod), mechanical properties used in this work as a measure of toughness, of the blend PLA75C5 reached 42 J/m, significantly higher than the determined for pure PLA, about 28 J/m. These results clearly show that the triblock copolymer derived from

ϵ -caprolactone and tetramethylene ether glycol is a good compatibilizer for blends PLA / PCL because it acts at the interfacial region, promoting the adhesion between the phases.

Keywords: Polymer blends, Poly(lactic acid), Polycaprolactone, Nonreactive compatibilization, Triblock copolymer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Isômeros de ácido láctico. Adaptado de Rasala, Janorkarc e Hirta (2010).....	31
Figura 2- Conversão de ácido pirúvico em lactato pela enzima lactato desidrogenase (LDH) na presença da coenzima NADH. Imagem adaptada de (BY-SA, 2014).	32
Figura 3- Reação de policondensação direta do ácido láctico. Adaptado de (CARVALHO, 2013).....	33
Figura 4- Diagrama de fluxo da reação de policondensação direta. Adaptado de (AJIOKA, ENOMOTO, <i>et al.</i> , 1995).....	34
Figura 5- Diagrama de fluxo do processo de síntese de condensação por desidratação azeotrópica. Adaptado de (CARVALHO, 2013).....	35
Figura 6- Reação de polimerização por abertura de anel do PLA. Adaptado de (GARLOTTA, 2001; CARVALHO, 2013).....	36
Figura 7- Diagrama de fluxo dos processos de polimerização do PLA. Adaptado de (GUPTA, REVAGADEA e HILBORN, 2007).	37
Figura 8 - Processo de oxidação de ciclohexanona por ácido peracético para a produção de ϵ -caprolactona. Adaptado de (LAKHANISKY, 2005).....	40
Figura 9- Estrutura química do ácido 6- hidroxicapróico.....	40
Figura 10- Esquema da síntese de PCL por abertura de anel. Adaptado de (PEREIRA, PAULA, <i>et al.</i> , 2014).	41
Figura 11 - Esquema da polimerização por abertura de anel aniônica da ϵ -caprolactona e da transesterificação que pode ocorrer durante o processo. Adaptado de (LABET e THIELEMANS, 2009).	41
Figura 12 - Esquema da polimerização por abertura de anel catiônica da ϵ -caprolactona. Adaptado de (LABET e THIELEMANS, 2009).	42
Figura 13 - Esquema simplificado da ROP por inserção coordenada da ϵ -caprolactona. Adaptado de (LABET e THIELEMANS, 2009).	42
Figura 14 - Ilustração de blenda miscível (a), imiscível (b) e compatibilizada (c). Adaptado de (FIEGENBAUM, 2007).	45
Figura 15 - Esquema com diferentes conformações de compatibilizantes em bloco. Compatibilizante dibloco (a), tribloco (b), de enxerto múltiplo (c) e de enxerto simples (d). Adaptado de (COR, MARTIN, <i>et al.</i> , 1998).	47
Figura 16 - Corpo de prova de impacto. Adaptada da norma ASTM D256.....	56
Figura 17- Micrografias das superfícies de fratura das amostras (a) PLA e (b) PCL.	57

Figura 18- Micrografias das superfícies de fratura das amostras (a) PLAC7 e (b) PCLC7. ...	58
Figura 19- Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) PLA75C0, (b) PLA75C1,5, (c) PLA75C3 e (d) PLA75C5 e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro das partículas em μm por quantidade de partículas contadas.	61
Figura 20- Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) PLA50C0, (b) PLA50C1,5, (c) PLA50C3 e (d) PLA50C5 e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro das partículas em μm por quantidade de partículas contadas.	64
Figura 21- 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.	65
Figura 22- Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) PLA25C0, (b) PLA25C1,5, (c) PLA25C3 e (d) PLA25C5 e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro das partículas em μm por quantidade de partículas contadas.	67
Figura 23 – Curva de DSC de resfriamento e do segundo aquecimento da amostra de PLA puro.	69
Figura 24 - Curvas DSC típicas para PLLA e PDLA. Adaptado de (FAMBRI e MIGLIARESI, 2010).	70
Figura 25 - Curva DSC de resfriamento e de segundo aquecimento da amostra de PCL puro.	72
Figura 26 - Curvas DSC referentes ao segundo aquecimento das blendas com 75% de PLA. 73	
Figura 27 - Curva DSC referentes ao resfriamento das blendas com 75% de PLA.	75
Figura 28 – Curvas DSC de segundo aquecimento das blendas com 50% de PLA.	76
Figura 29 - Curva DSC referentes ao resfriamento das blendas com 50% de PLA.	77
Figura 30 - Curva DSC referente ao segundo aquecimento das blendas com 25% de PLA. ..	78
Figura 31 - Curvas DSC referentes ao resfriamento das blendas com 25% de PLA.	79
Figura 32 - Curva DSC referente ao resfriamento e segundo aquecimento da amostra de PLA com 7% de compatibilizante.	80
Figura 33 - Curva DSC de resfriamento e segundo aquecimento da amostra de PCL com 7% de compatibilizante.	81
Figura 34 - Curva de DMTA da amostra de PLA puro.	83
Figura 35- (a) Curvas de E' das amostras de PLA puro e PLA com 7% de copolímero 36 e (b) curvas $\tan \delta$ das amostras de PLA puro e PLA com 7% de copolímero.	84
Figura 37 - Curva de DTMA da amostra de PCL puro.	85

Figura 38 – (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.	86
Figura 39 – (a) Curvas E' das blendas com 75% de PLA e (b) curvas $\tan \delta$ das blendas com 75% de PLA.	88
Figura 40 – (a) Curvas E' das blendas com 50% de PLA e (b) curvas de $\tan \delta$ das blendas com 50% de PLA.	90
Figura 41- (a) Curvas E' das blendas com 25% (em massa) de PLA e (b) curvas $\tan \delta$ das blendas com 25% (em massa) de PLA.	92
Figura 42- (a) Curva tensão x deformação de tração do PLA puro e (b) curva tensão x deformação de tração do PCL puro.	94
Figura 43- Gráfico de deformação x tensão das blendas com 75% de PLA.	96
Figura 44- Gráfico de tensão x deformação das blendas com 50% de PLA.	97
Figura 45- Curva tensão x deformação das blendas com 25% de PLA.	99
Figura 46 – Influência do teor de compatibilizante no módulo elástico (a), na tensão de escoamento(b) e deformação na ruptura (c) das blendas PLA/PCL.....	100
Figura 47- (a) Curva tensão de flexão x deformação do PLA puro e (b) curva tensão de flexão x deformação do PCL puro.....	102
Figura 48- Influência do teor de copolímero e do teor de PLA na resistência ao impacto Izod das blendas PLA/PCL.....	104
Figura 49- Relação resistência ao impacto x deformação (a) das blendas com 75% (em massa) de PLA, (b) das blendas com 50% (em massa) de PLA e (c) das blendas com 25% (em massa) de PLA.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tempo de biorreabsorção, T _m , T _g e módulo elástico de PLA e PCL. Adaptado de (BARBANTI, ZAVAGLIA e DUEK, 2005).	38
Tabela 2- Principais aplicabilidades do PLA. Adaptado de (GUPTA, REVAGADEA e HILBORN, 2007).	39
Tabela 3- Composição e identificação das blendas produzidas	52
Tabela 4- Diâmetro médio das partículas da fase dispersa das blendas com 75% de PLA e média do número de partículas por μm^2	61
Tabela 5- Diâmetro médio das partículas da fase dispersa das blendas com 50% de PLA e média do número de partículas por μm^2	65
Tabela 6- Diâmetro médio das partículas da fase dispersa das blendas com 25% de PLA e média do número de partículas por μm^2	68
Tabela 7 - Resultados de DSC do PLA e PCL puros.	72
Tabela 8- Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 75% de PLA.	75
Tabela 9- Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 50% de PLA.	77
Tabela 10 – Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 25% de PLA.	79
Tabela 11 – Valores de transições térmicas e entalpias da blenda de PLA com 7% de compatibilizante e PCL com 7% de compatibilizante.	81
Tabela 12 - Principais temperaturas apresentadas nas blendas PLA/PCL com 75% (em massa) de PLA.	89
Tabela 13- Principais temperaturas apresentadas nas blendas PLA/PCL com 50% (em massa) de PLA.	91
Tabela 14- Principais temperaturas apresentadas pelas blendas PLA/PCL com 25% (em massa) de PLA.	93
Tabela 15- Propriedades mecânicas em tração das amostras de PLA puro e PCL puro.	95
Tabela 16- Resultados obtidos por ensaio de resistência à tração das blendas com 75% de PLA.	96
Tabela 17 - Resultados obtidos por ensaio de resistência à tração das blendas com 50% de PLA.	98
Tabela 18- Resultados obtidos por ensaio de resistência à tração, flexão e impacto das amostras com 25% de PLA.	99
Tabela 19- Propriedades mecânicas em flexão das amostras de PLA puro, PCL puro e das blendas compatibilizadas e não compatibilizadas.	102

Tabela 20- Resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe das amostras de PLA e PCL puros e das blendas compatibilizadas e não compatibilizadas.	103
--	-----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	OBJETIVOS	26
2.1	GERAL.....	26
2.2	ESPECÍFICOS	26
3	REVISÃO DA LITERATURA	27
3.1	BIODEGRADAÇÃO.....	27
3.1.1	<i>DEFINIÇÃO E ETAPAS DE BIODEGRADABILIDADE</i>	<i>28</i>
3.1.2	<i>POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....</i>	<i>30</i>
3.2	POLI(ÁCIDO LÁCTICO) (PLA)	30
3.2.1	<i>ÁCIDO LÁCTICO</i>	<i>30</i>
3.2.2	<i>SÍNTESE DO POLI(ÁCIDO LÁCTICO).....</i>	<i>32</i>
3.2.3	<i>PROPRIEDADES DO POLI(ÁCIDO LÁCTICO).....</i>	<i>37</i>
3.2.4	<i>APLICABILIDADE DO PLA.....</i>	<i>38</i>
3.3	POLI(ε-CAPROLACTONA) (PCL).....	39
3.3.1	<i>ε-CAPROLACTONA.....</i>	<i>39</i>
3.3.2	<i>SÍNTESE DE PCL</i>	<i>40</i>
3.3.3	<i>PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO PCL.....</i>	<i>42</i>
3.4	DEGRADAÇÃO DE POLIÉSTERES	43
3.5	BLENDAS POLIMÉRICAS.....	44
3.5.1	<i>CONCEITO E PRINCÍPIOS</i>	<i>44</i>
3.5.2	<i>COMPATIBILIZANTES</i>	<i>47</i>
3.6	MODIFICAÇÕES NO PLA	48
4	MATERIAL E MÉTODOS	50
4.1	MATERIAIS	50
4.2	MÉTODOS.....	50
4.2.1	<i>PREPARAÇÃO DAS BLENDS.....</i>	<i>50</i>
4.2.2	<i>INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....</i>	<i>52</i>
4.2.3	<i>CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)</i>	<i>53</i>
4.2.4	<i>ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO- MECÂNICA (DMA).....</i>	<i>54</i>
4.2.5	<i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</i>	<i>54</i>
4.2.6	<i>ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO.....</i>	<i>54</i>
4.2.7	<i>ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO.....</i>	<i>55</i>

4.2.8	<i>ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO.....</i>	<i>55</i>
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	ANÁLISES MORFOLÓGICAS	57
5.1.1	<i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA MEV.....</i>	<i>57</i>
5.2	ANÁLISES TÉRMICAS	68
5.2.1	<i>CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL</i>	<i>68</i>
5.2.2	<i>ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA</i>	<i>83</i>
5.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS	94
5.3.1	<i>ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO</i>	<i>94</i>
5.3.2	<i>ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO</i>	<i>101</i>
5.3.3	<i>ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO.....</i>	<i>103</i>
5.3.4	<i>TENACIDADE E DUCTILIDADE.....</i>	<i>105</i>
6	CONCLUSÕES.....	108
7	SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS	110
8	REFERÊNCIAS.....	111

1 INTRODUÇÃO

A variedade de polímeros derivados de petróleo que são produzidos e consumidos diariamente gera um descarte inadequado de toneladas desses produtos no meio ambiente. Como a maioria deles é resistente ao ataque de microrganismos e apresentam decomposição lenta em exposição a fatores ambientais, ocorre o acúmulo desses produtos descartados e a consequente poluição do meio ambiente. Diante desse cenário, uma das alternativas é a produção de materiais poliméricos que sejam sensíveis à degradação biológica quando sua vida útil for atingida. Porém, durante seu período de uso, há a necessidade que eles sejam resistentes e que correspondam às expectativas do mercado quanto ao custo e qualidade (GODOY, 2012; FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

O Poli(ácido láctico) (PLA) é um poliéster de cadeia alifática, originado por meio da polimerização de ácido láctico. Trata-se de um polímero semi-cristalino, biodegradável, bioabsorvível e biocompatível (MARTIN e AVÉROUS, 2001). Possui características térmicas como temperatura de transição vítrea (T_g) entre 55°C e 60°C e temperatura de fusão (T_m) em torno de 175°C e propriedades mecânicas como módulo de elasticidade em torno de 3GPa, alongação na ruptura entre 2% - 4%, sendo então, para os padrões de materiais poliméricos, considerado um material frágil (AURAS, HARTE e SELKE, 2004). Portanto, apesar de se tratar de um material promissor para ser utilizado na área industrial como embalagens plásticas ou na área biomédica como biomaterial absorvível como, por exemplo, parte de um sistema de liberação controlada de medicamentos (*drug delivery system*), necessita, para um melhor desempenho, sofrer modificações, principalmente em relação às suas propriedades mecânicas (LOPESA, JARDINIB e FILHO, 2012).

A poli(ϵ -caprolactona) (PCL) também é um poliéster de cadeia alifática, semi-cristalino, biodegradável, bioabsorvível e biocompatível (KWEON, YOO, *et al.*, 2003). Além de possuir baixa T_g , em torno de -60°C e baixa T_m , por volta de 60°C, apresenta ainda módulo elástico de aproximadamente 0,4 GPa, valor esse próximo aos determinados em polietilenos de baixa densidade e alongação na ruptura em acima de 700%. Portanto, a PCL pode ser considerada bastante dúctil a temperatura ambiente, sendo muito utilizada na modificação das propriedades finais de polímeros frágeis, como é o caso do PLA, com a finalidade de desenvolver novos materiais mais tenazes (COHN e SALOMON, 2005).

A formação de blendas poliméricas, misturas físicas de dois ou mais polímeros sem que haja necessariamente reação química entre eles, é um dos métodos mais utilizados para promover a modificação de propriedades em materiais poliméricos (CANEVAROLO JR.,

2013). A blenda é considerada miscível se apresentar uniformidade morfológica quando analisado microscopicamente na escala de 5 a 10nm e, conseqüentemente, única T_g . No entanto, a grande maioria das blendas é imiscível, portanto, apresenta morfologia heterogênea e T_g s separadas, concordantes com as T_g dos polímeros puros. Nesse caso, faz-se necessária a utilização de um agente compatibilizante capaz de promover adesão interfacial entre os elementos da blenda (GOMES, BARBOSA e SOARES, 1992).

Os agentes compatibilizantes são moléculas que geralmente possuem atividade interfacial em blendas imiscíveis e tem a função de promover a interação interfacial entre os componentes da blenda polimérica, como consequência, promovem a diminuição do tamanho da partícula dispersa, o que leva a melhores propriedades mecânicas (ZENG, LI e DUB, 2015; IMRE e PUKÁNSZKY, 2013). Há algumas estratégias de compatibilização já descritas na literatura que separam a compatibilização em dois grandes grupos: compatibilização reativa e compatibilização não-reativa. Na compatibilização reativa adiciona-se um terceiro componente miscível em um dos componentes da blenda, mas capaz de reagir com grupos funcionais do outro componente da blenda, resultando na formação “in situ” de copolímeros em bloco ou enxertados que atuam como compatibilizante. Já os compatibilizantes não-reativos possuem estrutura química, geralmente, formada por copolímeros blocos, no qual um dos blocos é miscível com um componente da mistura e outro bloco é miscível no outro componente (WANG, LI, *et al.*, 2011; COR, MARTIN, *et al.*, 1998).

Por causa do seu potencial em substituir polímeros derivados do petróleo no mercado, a tenacificação do PLA tem despertado o interesse científico e tecnológico. Esse interesse engloba não só o desenvolvimento de blendas tenazes, cujos componentes puros são considerados como biodegradáveis (blendas totalmente biodegradáveis) como blendas onde somente um dos componentes majoritários é biodegradável. Wang e Hillmyer estudaram a tenacificação do PLA por meio da formação de blendas com polietileno (PE) e constataram que as blendas que não possuem adição de compatibilizante possuem má dispersão e má distribuição da fase dispersa, acarretando em propriedades mecânicas de carácter essencialmente frágil (WANG e HILLMYER, 2001). Noda *et al.* demonstraram que a blenda biodegradável de Polihidroxialcanoatos (PHA) e PLA tem boa compatibilidade e apresenta aumento na resistência ao impacto desde que seja utilizado no máximo 20% (em massa) de PHA nas formulações (NODA, SATKOWSKI, *et al.*, 2004). Broz e colaboradores pesquisaram as propriedades físicas e mecânicas de blendas PCL/PLA e concluíram que a blenda é imiscível, mas há alguma adesão quando a fase majoritária é o PCL. No entanto, a

medida em que aumenta o teor de PLA, menor é a uniformidade das fases (BROZ, VANDERHART e WASHBURN, 2003).

Em um estudo anterior desenvolvido em nosso grupo de pesquisa pelo aluno Pablo Finotti, estudou-se o comportamento mecânico e a biocompatibilidade de blendas PLA/PCL compatibilizadas e não-compatibilizadas, utilizando dois tipos de PLA, um de alta viscosidade e o outro de baixa viscosidade e dois tipos de compatibilizantes, ambos copolímeros em bloco, sendo que um deles é formado por unidades de repetição de caprolactona e tetrametileno éter glicol e o outro por caprolactona e um policarbonato alifático. Nesse estudo, o percentual de compatibilizante permaneceu constante em todas as blendas (5%) e visou definir como a presença do PCL e dos copolímeros influenciou o comportamento térmico e mecânico das blendas produzidas (FINOTTI, 2014). O presente trabalho visa aprofundar o estudo sobre a influência da quantidade de um dos compatibilizantes, testando formulações com percentuais de 0, 1,5, 3 e 5% e diferentes teores de PCL, na melhoria da morfologia e propriedades físicas e mecânicas da blenda PLA/PCL.

Portanto, a proposta desse trabalho é aprofundar o estudo iniciado anteriormente e investigar o efeito do teor de um copolímero em bloco tipo ABA, disponível comercialmente, onde o A denota blocos de ϵ -caprolactona e o B representa blocos de tetrametileno éter glicol, na morfologia e no comportamento térmico e mecânico de blendas imiscíveis de PLA/PCL. Diferentemente do estudo anterior, onde o teor máximo de PCL foi de 20% (m/m), garantindo que o PLA fosse sempre a matriz, neste estudo o teor de PCL utilizado foi de 0%, 25%, 50%, 75% (m/m). Com isso, pode-se avaliar o efeito do teor de copolímero em condições onde o PLA e PCL fossem fases contínuas.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Estudar a influência do teor do copolímero em bloco formado por unidades de repetição de ϵ -caprolactona e tetrametileno éter glicol na morfologia, comportamento térmico e mecânico de blendas de PLA/PCL.

2.2 ESPECÍFICOS

- 2.2.1 Preparar blendas PLA/PCL com diferentes percentuais em massa de PCL (25%, 50% e 75%) e diferentes teores do compatibilizante (0%, 1,5%, 3%, e 5%) (m/m) por extrusão em rosca única;
- 2.2.2 Avaliar o efeito do copolímero em bloco no comportamento térmico das blendas PLA/PCL;
- 2.2.3 Analisar a influência do teor do copolímero (0%, 1,5%, 3%, e 5%) na morfologia da blenda imiscível PLA/PCL;
- 2.2.4 Avaliar as propriedades mecânicas em tração, flexão e impacto das blendas produzidas, com especial atenção pra a tenacidade e fragilidade, principais limitações mecânicas do PLA;
- 2.2.5 Correlacionar as propriedades mecânicas obtidas nas blendas com a estrutura e morfologia das blendas;
- 2.2.6 Examinar a influência dos diferentes percentuais PCL na tenacificação do PLA.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 BIODERGRADAÇÃO

A produção em massa de polímeros derivados de petróleo constitui, na atualidade, um problema ambiental. A maioria desses polímeros tem alta resistência ao ataque de microrganismos. Consequentemente, a decomposição natural desses polímeros é bastante lenta, mesmo quando expostos às condições ideais de umidade, solo rico em microrganismos, luz solar e calor. Assim, a reciclagem e a incineração surgem como meios alternativos para a solução dos problemas ambientais causados pelos polímeros. A incineração é uma solução bastante questionada, pois envolve a emissão de gases poluentes como cloreto de hidrogênio, óxido de nitrogênio e pequenas partículas de metais tóxicos que não conseguem ser totalmente filtrados antes de serem liberados na atmosfera. No ano de 2011 no Brasil, apenas 21,7% dos plásticos foram reciclados, portanto, o acúmulo desses resíduos ainda é demasiado (CEMPRE, 2013).

Considerando essas questões, enxerga-se a necessidade da produção de materiais que sejam produzidos em larga escala como os atuais, mas que tenham a capacidade de serem degenerados com o mínimo impacto ambiental. Reddy e seus colaboradores apontam o uso de materiais poliméricos com três possíveis mecanismos de biodegradabilidade como solução (REDDY, GHAI, *et al.*, 2003). Um deles são os materiais poliméricos fotodegradáveis, que possuem incorporados em sua cadeia polimérica um grupamento sensível à luz. A exposição extensiva à luz ultravioleta pode desintegrar essa parte da estrutura polimérica, possibilitando maior exposição deste material à microrganismos degradadores. No entanto, nos aterros não há exposição a luz solar e há a necessidade que esses microrganismos sejam capazes de quebrar as moléculas remanescentes da cadeia polimérica (REDDY, GHAI, *et al.*, 2003; GU, 2007).

Outra proposta são os polímeros semi-biodegradáveis que possuem moléculas de amido que promovem a ligação de partes da cadeia polimérica com outras. Dessa forma, bactérias e fungos que degradam amido, podem quebrar essas ligações, diminuindo o peso molecular do polímero. Porém, para que seja totalmente eficiente, é necessário que os fragmentos remanescentes do polímero sejam susceptíveis ao ataque dos microrganismos. Por fim, Reddy e seus colaboradores, indicam os polímeros biodegradáveis como principal solução para essa problemática, uma vez que são sensíveis a ação de microrganismos, sendo portanto, totalmente biodegradáveis (REDDY, GHAI, *et al.*, 2003).

3.1.1 DEFINIÇÃO E ETAPAS DE BIODERADABILIDADE

Os chamados “bioplásticos”, definidos por Godoy como grupo de materiais poliméricos naturais ou sintéticos que sofrem ações químicas sob influência de fatores ambientais, ganham cada vez mais a atenção e espaço no mercado industrial (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006; GODOY, 2012). Segundo Albertsson e Karlsson, a biodegradabilidade é definida como degradação por meio de enzimas e/ou decomposição química associada a organismos vivos, como bactérias, fungos, leveduras, entre outros, ou pela secreção de seus produtos (ALBERTSSON e KARLSSON, 1994). Então, 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, BIENAIME, *et al.*, 2008). Portanto, pode-se afirmar que a biodegradabilidade dos polímeros é dependente da estrutura química do material e da composição final do produto, além da possibilidade de alguns polímeros sofrerem oxidação, hidrólise, dentre outros fenômenos que contribuem para a degradabilidade do material (AMASS, AMASS e TIGHE, 1998).

Flemming utiliza o termo biodeterioração, no lugar de biodegradação, para o fenômeno de degradação que envolve a colonização de microrganismos na superfície do polímero. Essa colonização gera a formação de uma matriz polimérica de polissacarídeos e proteínas produzida pelos microrganismos, principalmente bactérias, que encontram-se dentro dessa matriz. Os microrganismos utilizam o polímero como fonte de nutrientes e, conseqüentemente, promovem a sua decomposição (FLEMMING, 1998). Esse fenômeno pode ser facilitado na presença de luz e calor. A presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis, estereoconfiguração do polímero e flexibilidade conformacional favorecem também sua biodegradação (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

Ultimamente, trata-se a biodegradação de materiais poliméricos como um processo complexo que ocorre em cinco etapas e que é dependente de fatores bióticos e abióticos. A primeira etapa do processo é denominada de biodeterioração, no qual ocorre a colonização de microrganismos que juntamente com fatores como calor, umidade e luz promovem a fragmentação do material polimérico. A segunda etapa ainda ocorre fora do microorganismo, devido ao tamanho da cadeia polimérica e é chamada de despolimerização. Nela, os microrganismos secretam enzimas catalisadoras que são capazes de quebrar em nível molecular o polímero, acarretando a diminuição de seu peso molecular. Uma vez que a cadeia polimérica é reduzida a oligômeros ou monômeros, ocorre o reconhecimento de algumas

moléculas pelos receptores bacterianos, com sua conseguinte internalização para o citoplasma (ZEE, 2005).

No citoplasma ocorrem as duas etapas finais: a assimilação e a mineralização ocorrem simultaneamente. A assimilação é promovida por uma porção específica de cada enzima bacteriana que identifica o substrato e determina o curso da reação química. Diferentes substratos exigem reconhecimento específico de diferentes enzimas. Uma vez que o monômero internalizado é reconhecido por alguma enzima específica (lactato desidrogenase, polimerases, lipases, glicosidases, proteases, esterases, entre outras), o processo metabólico microbiano se inicia com o propósito de produzir energia na forma de adenosina trifosfato (ATP), principal nucleotídeo responsável pelo armazenamento de energia nos seres vivos. Então, durante esses processos são gerados energia, biomassa, vesículas de armazenamento, gases, água, sais e minerais. A mineralização é a etapa na qual metabólitos simples como CO_2 , H_2O , CH_4 , N_2 e outros produtos da metabolização mais complexos são excretados para o ambiente (LUCAS, BIENAIME, *et al.*, 2008).

Em geral, quanto maior é o peso molecular do polímero, menor é sua taxa de biodegradação, tanto por meios abióticos como por meios bióticos (GU, 2007). A biodegradação, porém, não depende somente da estrutura química ou do peso molecular do polímero, como também da temperatura, pH, presença ou não de oxigênio e água e da presença de microrganismos que possuam enzimas capazes de identificar a estrutura química deste polímero. Como proteínas, DNA, RNA e outros componentes celulares são macromoléculas, os microrganismos evoluíram ao longo dos anos e conseguiram promover a degradação dessas diversas macromoléculas celulares naturais. Esses mecanismos bacterianos podem não estar desenvolvidos ainda para alguns novos polímeros sintéticos que tiveram sua inserção no meio ambiente recentemente. Por isso que alguns polímeros são biodegradáveis e outros não (ZEE, 2005).

Alguns mecanismos podem ser utilizados para tornar a biodegradabilidade possível. Há a possibilidade de estimular modificações genéticas em microrganismos, para que este se torne um agente capaz de proporcionar a biodegradação de um determinado polímero. Esta medida torna-se eficaz quando se pensa em um local delimitado, onde o solo pode ser controlado e os microrganismos modificados possam ser depositados nesse local. Pode-se, também, promover mudanças na estrutura química dos polímeros, a fim de incluir nas cadeias porções que determinadas bactérias conhecidas possam identificar e exercitar sua ação biodegradadora. No entanto, com essas inserções na cadeia, pode haver dificuldade em manter as propriedades cruciais deste material (EUBELER, BERNHARD, *et al.*, 2009).

3.1.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis constituem uma classe especial de polímeros que sofrem degradação, majoritariamente, por ação de microrganismos, gerando CO₂, H₂O e biomassa. Os polímeros biodegradáveis podem ser extraídos diretamente da natureza, onde geralmente são produzidos naturalmente por microrganismos e plantas como produtos do seu metabolismo. Podem também ser fabricados a partir de fontes renováveis como cana-de-açúcar e amido ou de derivados do petróleo. Apesar das suas vantagens em relação ao meio ambiente, os polímeros derivados de fontes naturais são mais caros e bem menos flexíveis que os polímeros derivados de petróleo, o que limita a sua aplicação (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

Como exemplo de polímeros biodegradáveis produzidos naturalmente, pode-se citar os polissacarídeos tais como quitosana, quitina, xantana e celulose, utilizados principalmente para fins biomédicos, estabilizantes de produtos cosméticos e alimentícios e cápsulas de liberação controlada de fármacos. Para os polímeros biodegradáveis produzidos sinteticamente, os poliésteres são grandes representantes. Eles são, em sua grande maioria, provenientes de fontes renováveis e possuem ligações ésteres que são potencialmente hidrolisáveis, o que facilita o processo de degradação. Atualmente, estão sendo utilizados principalmente para usos biomédicos, como suturas cirúrgicas e pinos para implantes, mas também tem sido estudados para o mercado industrial como embalagem de alimentos e produtos. Dentre os poliésteres mais estudados, atualmente, estão: o Polihidroxialcanoato (PHA), o Polihidroxibutirato (PHB), o Poli(ácido láctico) (PLA), o Poli(ácido glicólico) (PGA), a Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e Polidioxanona (NAMPOOTHIRI, NAIR e JOHN, 2010; FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

3.2 POLI(ÁCIDO LÁCTICO) (PLA)

3.2.1 ÁCIDO LÁCTICO

O ácido láctico é um ácido orgânico natural que pode ser encontrado em carne de mamíferos e em fluidos animais, como leite e sangue. O ácido láctico (ácido 2-hidroxi-propanóico), monômero empregado na síntese do PLA é um α -hidroxiácido, ou seja, composto de cadeia carbônica de três carbonos que possui um grupamento carboxila terminal com um grupamento hidroxila na posição alfa (NARDIN; GUTERRES, 1999). Este possui isomeria óptica, apresentando dois isômeros espaciais: a forma levogira, L-ácido láctico, e a

forma dextrogira, D-ácido láctico, como mostrado na figura 1. As formas diferem entre si apenas na organização espacial dos átomos que a compõem, porém possuem a mesma ordenação dos átomos e mesmas ligações interatômicas (RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010).

Figura 1- Isômeros de ácido láctico. Adaptado de Rasala, Janorkarc e Hirta (2010).

O ácido láctico pode ser produzido por síntese fermentativa ou química. A síntese química ocorre, principalmente, a partir da hidrólise por um ácido forte de lactonitrila, um derivado petroquímico, resultando em uma mistura racêmica de L-ácido láctico e D-ácido láctico (Equação 3.2.1). Há outras vias de síntese química de ácido láctico, como: oxidação de propileno e propilenoglicol e hidrólise de ácido acético, ácido nítrico e ácido 2-cloropropiônico. As vias de síntese química constituem processos de produção de ácido láctico mais caras que as vias de produção fermentativas (DATTA, TSAI, *et al.*, 1995).

O processo mais utilizado para a produção de ácido láctico é o de fermentação bacteriana. As bactérias lácticas são um grupo de bactérias fermentadoras composto, principalmente, por espécies de cocos Gram-positivos (dos gêneros *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Pediococcus*, *Aerococcus*, *Enterococcus*, *Oenococcus*, *Vagococcus*, *Tetragenococcus*, entre outros) capazes de produzir ácido láctico como produto metabólico da fermentação de diversos substratos. A fermentação pode ser homoláctica, na qual há degradação de glicose pela via glicolítica, que gera unicamente ácido pirúvico como produto, que posteriormente será reduzido a ácido láctico. E a fermentação pode ser heteroláctica, onde a degradação de glicose ocorre pela via oxidativa, que gera aldeído acético além de ácido pirúvico. Dessa forma outros produtos são

gerados juntamente com o ácido láctico (CAPELLARI, 2010). Então, a partir de uma fonte de carbono – açúcares como glicose, sacarose ou lactose puros ou em forma de cana-de-açúcar, melão, amido, entre outros – os microrganismos homolácticos pertencentes aos gêneros *Lactobacillus* e, principalmente, *Streptococcus*, são capazes de quebrar a molécula de glicose para obtenção de piruvato que é, posteriormente, reduzido a lactato pela enzima lactato desidrogenase, como visto na figura 2 (LASPRILLA, MARTINEZ, *et al.*, 2012).

Figura 2- Conversão de ácido pirúvico em lactato pela enzima lactato desidrogenase (LDH) na presença da coenzima NADH. Imagem adaptada de (BY-SA, 2014).

O ácido láctico necessita ser isolado para que torne viável a síntese do PLA. Portanto, a depender do processo de síntese de ácido láctico utilizado e do polímero que se deseja obter, faz-se necessária a purificação do ácido láctico. O método tradicional de separação por precipitação de lactato de cálcio não é ecológico, uma vez que produz contaminantes ambientais (BERNARDO, 2014). Por isso, vários estudos atuais tratam de como viabilizar a purificação barata e ecologicamente viável do ácido láctico. O método de troca iônica pode ser uma solução viável, uma vez que utiliza materiais não muito caros e simples, como evidenciado no estudo de Sosa *et al* (SOSA, OCHOA e PEROTTI, 2001). Outros pesquisadores vêm estudando outras formas de promover essa separação, como Järvinen e seus colaboradores que utilizaram o método de extração reativa, no qual há formação de complexos reversíveis de ácido láctico (JÄRVINEN, KEISKI e SOHLO, 1999); Persson *et al.* estudou o método de separação por membrana, utilizando uma membrana cerâmica de microfiltração com sistema de bombas de permeação (PERSSON, JÖNSSON e ZACCHI, 2011) e Lee analisou o processo de extração por eletrodialise (LEE, 2005).

3.2.2 SÍNTESE DO POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

O Poli(ácido láctico) pode ser sintetizado a partir de L-lactato, D-lactato ou L-D-lactato, originando Poli(L-ácido láctico) (PLLA), Poli(D-ácido láctico) (PDLA) ou Poli(L-D-ácido láctico) (PDLA), respectivamente. A síntese pode ocorrer pelos processos de polimerização

Figura 4- Diagrama de fluxo da reação de policondensação direta. Adaptado de (AJIOKA, ENOMOTO, *et al.*, 1995).

O resultado do processo de policondensação direta é um polímero de baixo peso molecular que possui temperatura de fusão em torno de 163°C e que apresenta propriedades mecânicas um pouco inferiores quando comparado com PLA obtido por outras vias de síntese. Esse processo permite a utilização de ácido láctico comercial, sem que este seja necessariamente puro, assim como a copolimerização com outros monômeros derivados de ácidos hidroxicarboxílicos como ácido glicólico, ácido 3-hidroxibutírico e ácido 6-hidroxihexanóico. Portanto, uma vez que o processo de isolamento promove purificação, obtém-se PLA com pouca presença de impurezas (AJIOKA, ENOMOTO, *et al.*, 1995).

A reação de condensação por desidratação azeotrópica (figura 5) segue o mesmo princípio que a de policondensação direta, a principal diferença está na diminuição da pressão durante a etapa de policondensação de forma a manter a temperatura a 130°C.

Figura 5- Diagrama de fluxo do processo de síntese de condensação por desidratação azeotrópica. Adaptado de (CARVALHO, 2013).

Assim, é promovida maior retirada de água da mistura, quando a viscosidade ainda não é tão alta. Esse método concebido pela *Mitsui Chemicals Co.* garante a produção de PLA com maior peso molecular que a do método de policondensação direta, sem a necessidade da inserção de extensores de cadeia (REN, 2010). No entanto, grandes quantidades de catalisadores são utilizadas para que a reação seja viável. Portanto, a produção de PLA por este método é contraindicada quando o intuito do uso for para fins biomédicos, uma vez que os catalisadores são moléculas que possuem alta toxicidade. A grande concentração de catalisadores também facilita os processos de hidrólise e degradação de material.

Já no processo de polimerização por abertura de anel, ocorre a policondensação do ácido láctico e a posterior despolimerização do oligômero formado, gerando um dímero cíclico desidratado (figura 6). O dímero cíclico é submetido à presença de um catalizador, aumento de temperatura e um iniciador que irá promover a abertura dos anéis de lactídeo e a consequente polimerização, originando assim o PLA. Esse processo pode ocorrer a partir de uma solução ou do estado fundido. Por essa técnica é possível controlar o peso molecular, 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 peso molecular com estereorregularidade controlada, o que resulta em um polímero com melhores propriedades mecânicas (GUPTA e KUMAR, 2007).

Figura 6- Reação de polimerização por abertura de anel do PLA. Adaptado de (GARLOTTA, 2001; CARVALHO, 2013).

A figura 7 resume os processos de polimerização para a produção de PLA.

Figura 7- Diagrama de fluxo dos processos de polimerização do PLA. Adaptado de (GUPTA, REVAGADEA e HILBORN, 2007).

3.2.3 PROPRIEDADES DO POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

O PLA é um polímero termoplástico semicristalino que possui alto módulo de elasticidade em torno de 3GPa, resistência à tração entre 50- 70MPa, módulo de flexão de em torno de 5 GPa, resistência à flexão de em cerca 100MPa, alongação na ruptura em torno de 4%. Sua temperatura de transição vítrea (T_g) situa-se por volta de 60°C e sua temperatura de fusão (T_m) por volta de 180°C. O PDLA é geralmente amorfo. Portanto não possui T_m e suas as propriedades mecânicas podem variar em relação ao semicristalino, assim como a T_g (SÖDERGARD e STOLT, 2002). Possui como vantagens a biocompatibilidade, ou seja, não produz efeitos tóxicos ou carcinogênicos na maioria dos seres vivos. É também biorreabsorvível – ocorre a diminuição da cadeia polimérica *in vivo* com a posterior eliminação do material por vias metabólicas do organismo. Além de ser ecologicamente correto, uma vez que necessita entre 25 a 55% menos de energia para ser produzido (BARBANTI, ZAVAGLIA e DUEK, 2005). A tabela 1 compara o tempo de biorreabsorção do PLLA e do PDLA. A Tabela 1 apresenta também as principais transições térmicas e

valores de módulo de elasticidade desses polímeros. As propriedades típicas do PCL também estão apresentadas nesta tabela.

Tabela 1 - Tempo de biorreabsorção, T_m, T_g e módulo elástico de PLA e PCL. Adaptado de (BARBANTI, ZAVAGLIA e DUEK, 2005).

Polímero (Sigla)	T_g (°C)	T_m (°C)	Módulo de elasticidade (GPa)	Tempo de biorreabsorção (meses)
Poli(L-ácido láctico) (PLLA)	60 - 65	173 -178	2,7	> 24
Poli(D-L-ácido láctico) (PDLA)	55 - 60	Amorfo	1,9	12 - 16
Poli(ε-caprolactona) (PCL)	(-65)-(-60)	58 - 63	0,4	24 - 36

Comparado a outros biopolímeros, o PLA tem boa processabilidade, podendo ser processado por injeção, extrusão, moldagem por sopro, termoformagem, fiação e extrusão-sopro (RASAL, JANORKAR e HIRT, 2010). Em contrapartida, tem baixa tenacidade e é essencialmente frágil, com elongação em cerca de 4% antes da ruptura, o que torna sua utilização limitada para usos que necessitem de alta tenacidade e deformação plástica em níveis de exigência mecânica elevado (SÖDERGARD e STOLT, 2002). Apresenta também como limitante taxa lenta de degradação, hidrofobicidade e falta de grupos laterais reativos, que torna o PLA quimicamente inerte. A taxa lenta de degradação dificulta sua degradação in vivo, processo que pode durar anos, assim como a degradabilidade no meio ambiente. A hidrofobicidade interfere na afinidade celular do polímero, podendo acarretar em processo inflamatório (RASAL, JANORKAR e HIRT, 2010).

A fim de aproveitar as vantagens e minimizar as limitações do PLA, muitos pesquisadores investem em blendas poliméricas de PLA com outros polímeros que apresentam diferentes propriedades mecânicas complementares às observadas no PLA. Dentre eles, pode-se citar: Poli(óxido etileno) (POE), Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), Polihidroxibutirato (PHB), Amido termoplástico (ATp), Poli(ε-caprolactona) (PCL), entre outros. Sendo que as principais aplicações para as blendas são biomédicas ou industriais, principalmente, na área de embalagens (GARLOTTA, 2001).

3.2.4 APLICABILIDADE DO PLA

O PLA é um polímero que possui características como biodegradabilidade, biocompatibilidade, processabilidade termoplástica e é ecologicamente correto. Portanto, torna-se versátil em termos de aplicabilidade, podendo ser utilizado tanto como

“commodities” quanto como biomaterial. A tabela 2 relaciona algumas aplicabilidades do PLA relatadas na literatura (GUPTA e KUMAR, 2007).

Tabela 2- Principais aplicabilidades do PLA. Adaptado de (GUPTA, REVAGADEA e HILBORN, 2007).

Principais aplicabilidades do PLA		
Vestuário	Produtos de higiene	Produtos farmacêuticos
Embalagens	Próteses e suturas	Suportes para engenharia de tecidos
Móveis	Produto para construção civil	Produtos agrícolas

O PLA possui baixa inflamabilidade e quando queimado produz pouca fumaça, o que o torna um produto desejado na área de 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 do organismo de mamíferos, tornando um dos principais polímeros estudados para fins biomédicos e farmacêuticos (GUPTA e KUMAR, 2007; GUPTA, REVAGADEA e HILBORN, 2007).

3.3 POLI (ε-CAPROLACTONA) (PCL)

3.3.1 ε-CAPROLACTONA

A ε-caprolactona é um produto sintético derivado de um subproduto do petróleo, chamado ciclohexanona. A ciclohexanona é um líquido incolor que em temperatura ambiente possui odor parecido com o da acetona e é usada comumente como solvente de tintas (LAKHANISKY, 2005). A ε-caprolactona, um éster cíclico da família das lactonas, cujo nomenclatura oficial IUPAC é hexano-6-lactona. Também é um líquido incolor, miscível com a maioria dos solventes, é o precursor de caprolactamas – monômero do polímero conhecido como nylon-6 – e é o monômero do polímero Poli(ε-caprolactona). A obtenção industrial de ε-caprolactona se dá pela oxidação de ciclohexanona por ácido peracético, como mostrado na figura 8 (QUEIROZ, FRANÇA, *et al.*, 2002).

Figura 8 - Processo de oxidação de ciclohexanona por ácido peracético para a produção de ϵ -caprolactona. Adaptado de (LAKHANISKY, 2005).

3.3.2 SÍNTESE DE PCL

O processo de polimerização do PCL pode ocorrer por policondensação do ácido 6-hidroxicaprílico (ácido 6-hidroxi-hexanóico) ou por abertura do anel de ϵ -caprolactona (ROP). O método de polimerização por policondensação ocorre na presença de um catalisador que irá promover a reação entre as moléculas de ácido 6-hidroxicaprílico (figura 9), por meio dos seus terminais hidroxila, produzindo água como subproduto. O polímero gerado tem baixo peso molecular e maior polidispersividade que o polímero gerado por abertura de anel (LABET e THIELEMANS, 2009).

Figura 9- Estrutura química do ácido 6- hidroxicaprílico.

A polimerização por abertura de anel do PCL ocorre na presença de um catalisador (figura 10). Existem alguns tipos de catalisadores que atuam de forma diferentes para promover a abertura do anel de ϵ -caprolactona. Então, há quatro tipos diferentes de polimerização por abertura de anel: aniônica, catiônica, por monômeros ativados e por inserção coordenada (WOODRUFF e HUTMACHER, 2010; LABET e THIELEMANS, 2009).

Figura 10- Esquema da síntese de PCL por abertura de anel. Adaptado de (PEREIRA, PAULA, *et al.*, 2014).

Na ROP aniônica, o catalizador ataca a carbonila do anel, promovendo a abertura do anel na ligação acil-oxigênio e a polimerização ocorre no alcóxido resultante (figura 11). A desvantagem desse método é que ele possibilita reações de transesterificação intramolecular, o que pode resultar em uma terminação da reação antes do desejado ou na formação de novos anéis (LABET e THIELEMANS, 2009; OKADA, 2002).

ROP aniônica do PCL

Transesterificação intramolecular

Figura 11 - Esquema da polimerização por abertura de anel aniônica da ϵ -caprolactona e da transesterificação que pode ocorrer durante o processo. Adaptado de (LABET e THIELEMANS, 2009).

Na ROP catiônica ocorre a formação do cátion de oxigênio que sofre atração pelo oxigênio da carbonila de outro anel de ϵ -caprolactona, como visto na figura 12. Dessa forma ocorre o crescimento da cadeia polimérica (OKADA, 2002).

Figura 12 - Esquema da polimerização por abertura de anel catiônica da ϵ -caprolactona. Adaptado de (LABET e THIELEMANS, 2009).

Na ROP por monômeros ativados, haverá a quebra da ligação dupla do oxigênio da carboxila por um catalizador ácido (ativação do monômero), seguido do “ataque” do monômero ativado a um outro monômero, o que inicia o processo de polimerização (KIM, SEO, *et al.*, 2005). O método mais utilizado para promover a polimerização da ϵ -caprolactona é a ROP por inserção coordenada. Este método é bem parecido com a ROP aniônica, a diferença se dá apenas no local em que ocorre a propagação da cadeia. A cadeia se propaga por meio da ligação metal-oxigênio que se forma após a inserção do catalisador no monômero, como mostrado na figura 13. Dessa forma é possível obter um polímero com alto peso molecular (LABET e THIELEMANS, 2009).

Figura 13 - Esquema simplificado da ROP por inserção coordenada da ϵ -caprolactona. Adaptado de (LABET e THIELEMANS, 2009).

3.3.3 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO PCL

A PCL é um polímero sintético, derivado de fontes não renováveis, biodegradável, biorreabsorvível, biocompatível e não-tóxico para organismos vivos. Devido a essas características, tem sido pesquisado para uso como embalagens degradáveis e no setor biomédico, como suturas, dispositivos que necessitam ser reabsorvidos e, principalmente, como sistemas de liberação controlada de fármacos. Apresenta como principal característica para sua aplicação como produto biodegradável, a sua capacidade de sofrer clivagem enzimática ou hidrolítica, ao longo de sua cadeia, resultando na diminuição contínua do seu peso molecular (MESSERSMITH e GIANNELIS, 1995; KAI, HIROTA, *et al.*, 2008).

A PCL é um poliéster alifático, semicristalino, tenaz e flexível que possui Tg em torno de -60°C e Tm em torno de 60°C (SINHA, BANSAL, *et al.*, 2004). É hidrofóbico devido a

presença dos cinco grupos metileno apolares e apenas um grupo éster, relativamente polar, o que confere boa resistência a água (QUEIROZ, FRANÇA, *et al.*, 2002). Possui boas propriedades mecânicas como baixo módulo elástico em torno de 0,4 GPa, resistência à tração (15MPa) e alongação na ruptura de cerca de 850% (KAI, HIROTA, *et al.*, 2008). Apesar de ser proveniente de fontes não renováveis e ter baixa T_m, devido suas características mecânicas, pode fazer parte de blendas com outros polímeros a fim de melhorar a tenacidade e alongação antes da ruptura (SINHA, BANSAL, *et al.*, 2004).

3.4 DEGRADAÇÃO DE POLIÉSTERES

A degradação de poliésteres pode acontecer por meio abióticos e por meios bióticos. Normalmente, os fatores abióticos (luz, temperatura, água, pressão e salinidade) agem sinergicamente de forma a facilitar a degradação por meios bióticos (LUCAS, BIENAIME, *et al.*, 2008). Então, em um processo de degradação de poliésteres, assume-se que no mesmo ambiente haja fatores abióticos e bióticos (microrganismos) capazes de promover a biodeterioração dele. O tempo de degradação e grau de degradabilidade do polímero dependem de fatores como massa molar do polímero, polidispersividade, grau de cristalinidade, temperatura, pH do meio, presença de água e ligações hidrolisáveis, principalmente (COSTA, ALBUQUERQUE, *et al.*, 2015).

O processo geral de degradação de poliésteres alifáticos depende da presença de água, que é absorvida, possibilitando a hidrólise das ligações éster da cadeia. Dessa forma ocorre a diminuição inicial da massa molar do polímero. O início da degradação ocorre mais rapidamente na superfície, onde há mais contato com a água. Porém, o aumento de grupamentos carboxilas produzidos durante a degradação na superfície, favorece a degradação no centro do polímero, uma vez que esses grupamentos agem como catalisadores no sistema de degradação, processo conhecido como auto-catálise ácida. Caso as moléculas geradas ainda sejam muito grandes para serem internalizadas pelos microrganismos, estes liberam enzimas extracelulares que são capazes de quebrar as moléculas em sítios específicos, a fim de promover a diminuição da cadeia polimérica. Uma vez que as moléculas são suficientemente pequenas para serem absorvidas nos citoplasmas celulares dos microrganismos, elas serão metabolizadas pelas vias metabólicas oxidativa ou fermentativas a depender dos microrganismos envolvidos (PEZZIN, ZAVAGLIA e DUEK, 2002).

A PCL é facilmente degradada na presença de água por microrganismos, principalmente por aqueles que possuem as enzimas lipase e esterase. O PLA sofre degradação prioritariamente por ação hidrolítica não-enzimática, porém Euleber e colaboradores,

comprovaram que a radiação UV favorece a degradação enzimática, principalmente pela proteinase K e que ela possui um papel essencial na diminuição da massa molecular do PLA (EUBELER, BERNHARD, *et al.*, 2009).

3.5 BLENDA POLIMÉRICAS

3.5.1 CONCEITO E PRINCÍPIOS

Segundo Oréfice, Vasconcelos e Moraes (2014), blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, sem que haja ligações químicas primárias entre eles. Constituem, então, uma forma de obter novos materiais poliméricos, uma vez que busca-se mudança de propriedades em relação aos homopolímeros iniciais. Assim, é possível combinar as excelentes propriedades de mais de um polímero existente, processo que é mais barato e rápido que criar novos monômeros e estabelecer processos de polimerização para eles (OREFICE, VASCONCELOS e MORAES, 2004).

A morfologia da blenda determina as propriedades do material gerado e é regida pela composição, natureza química e razão de viscosidade entre os elementos. O tamanho e dispersão da fase dispersa estão relacionados aos efeitos viscoelásticos que dependem das condições de mistura e da tensão interfacial gerada. Quanto mais próximas forem as viscosidades dos polímeros envolvidos, isto é razão entre as viscosidades dos componentes da blenda próximos de um, melhores são as condições para que a mistura ocorra. Além do fator viscosidade, durante a mistura, a fase dispersa é submetida ao processo de cominuição – quebra das gotas – que é um dos fatores que determina a forma e a dispersão das gotas da fase dispersa. A cominuição depende da viscosidade da fase dispersa (η_d), taxa de cisalhamento no processo de mistura ($\dot{\gamma}$), da energia necessária para romper a gota (E_{dk}), da tensão interfacial (γ) e do diâmetro da partícula (d), expresso na equação (3.5.1) (PASSADOR, PESSAN e JR, 2006).

$$Cominuição = \frac{\eta_d \dot{\gamma}^2}{E_{dk} + 6 \frac{\gamma}{d}}$$

(3.5.1)

No entanto, o tamanho da gota depende de um equilíbrio entre a taxa de cominuição e a taxa de coalescência – colisão com conseguinte união de gotas. A taxa de coalescência depende da probabilidade de colisão (P_r), fração volumétrica da fase dispersa (Φ_d) e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), definida na equação (3.5.2). Portanto, as propriedades decaem na medida em que o diâmetro da gota aumenta, com o aumento da concentração da fase dispersa e com o

aumento da tensão interfacial, e as propriedades são favorecidas com a diminuição da gota, com o aumento da taxa de cisalhamento do sistema (PASSADOR, PESSAN e JR, 2006).

$$Coalescência = \frac{4}{\pi} P_r \Phi_d \dot{\gamma}$$

(3.5.2)

As blendas poliméricas podem existir, em condições de equilíbrio, como uma única fase apresentando um único valor de Tg, chamadas de miscíveis ou homogêneas. Podem também apresentar duas fases diferentes, apresentando duas Tg's que são correspondentes aos componentes individuais, chamadas de imiscíveis ou heterogêneas (COR, MARTIN, *et al.*, 1998). A figura 14 ilustra a morfologia de blenda miscível (a), imiscível (b) e imiscível compatibilizada (c).

Figura 14 - Ilustração de blenda miscível (a), imiscível (b) e compatibilizada (c). Adaptado de (FIEGENBAUM, 2007).

A Equação de Energia Livre de Gibbs equação (3.5.3) rege os princípios de miscibilidade de blendas.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$$

(3.5.3)

onde, ΔG_m = variação molar da energia livre da mistura; ΔH_m = variação molar da entalpia da mistura; ΔS_m = variação molar da entropia da mistura; 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 . O termo entrópico depende do número de combinações que as moléculas podem fazer entre si, sendo este reduzido nesse caso, 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-se de alta energia para que haja a quebra de ligações entre as moléculas dos polímeros iguais. Em altas temperaturas e materiais com baixo peso molecular, pode haver miscibilidade, porque o termo entrópico pode prevalecer (FIEGENBAUM, 2007).

Para se obter misturas monofásicas termodinamicamente estáveis, deve-se não só satisfazer a equação 3.5.3, mas também obedecer a equação 3.5.4. Caso a equação 3.5.4 seja satisfeita para toda faixa de composição da blenda, então a blenda é miscível, senão ela é imiscível (QUENTAL, CARVALHO, *et al.*, 2010).

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

(3.5.4)

onde, ΔG_m = variação molar da energia livre da mistura; Φ_i = fração volumétrica do polímero “i”.

Nas blendas imiscíveis, as características de cada componente estão presentes e podem ser observadas pela presença de mais de uma temperatura de transição vítrea. A morfologia dessas blendas são, geralmente grosseiras com interfaces pontiagudas e a adesão entre as fases é precária. Assim, as propriedades finais da blenda dependem de fatores como o tamanho e desenvolvimento da microestrutura e dos defeitos existentes. Portanto, essas blendas necessitam de um agente que promova a adesão entre as fases, para que possam ser utilizadas como novo material (VAN PUYVELDE, VELANKAR e MOLDENAERS, 2001; COR, MARTIN, *et al.*, 1998).

3.5.2 COMPATIBILIZANTES

Os compatibilizantes são substâncias que interagem quimicamente com ambos os polímeros da blenda imiscível. Eles têm a função de promover a adesão interfacial entre os polímeros constituintes da blenda e permitir maior dispersão da fase minoritária na matriz, aumentando assim a estabilidade do sistema em relação a segregação das fases. Portanto, obtêm-se uma morfologia mais homogênea (FIEGENBAUM, 2007).

Os compatibilizantes podem ser reativos ou não-reativos. Os compatibilizantes reativos são macromoléculas miscíveis em um dos componentes da blenda e que possuem grupos reativos capazes de interagir com o outro polímero da blenda. Nessa forma de compatibilização, o compatibilizante é, geralmente, obtido durante o processo de mistura e, geralmente, é miscível em um componente da blenda e reage quimicamente com o outro componente da blenda. Já os compatibilizantes não-reativos possuem estrutura, geralmente, formada por blocos, no qual um bloco é miscível com um componente da mistura e outro bloco é miscível com o outro componente. Eles são adicionados à mistura já prontos. Dessa forma, os compatibilizantes são capazes de gerar uma morfologia mais uniforme, o que reflete em um melhor aproveitamento das propriedades mecânicas dessas blendas (COR, MARTIN, *et al.*, 1998). A figura 15 mostra diferentes conformações dos compatibilizantes em bloco.

Figura 15 - Esquema com diferentes conformações de compatibilizantes em bloco. Compatibilizante dibloco (a), tribloco (b), de enxerto múltiplo (c) e de enxerto simples (d). Adaptado de (COR, MARTIN, *et al.*, 1998).

3.6 MODIFICAÇÕES NO PLA

As características promissoras do PLA, tais como estabilidade térmica, capacidade de processo, alta temperatura de fusão, características de barreira e baixo impacto ambiental, o tornam desejável para uso industrial e biomédico. No entanto, sua alta Tg em torno de 60°C e rigidez fazem com que o material apresente grande fragilidade em temperatura ambiente, o que limita seu uso. Daí surge a necessidade da flexibilização das cadeias de poli(ácido láctico) (CHEE, IBRAHIM, *et al.*, 2013).

Modificações no PLA podem ser promovidas por alguns mecanismos. García et al. (2012) enxertaram PLA com nanopartículas de amido com o objetivo de desenvolver um material biodegradável com alta estabilidade térmica para ser utilizado como embalagens (GARCÍA, LAMANNA, *et al.*, 2012). Grigale e Dzene (2010) optaram por usar plastificantes como Triacetato de glicerol (TA), Tributyl citrato (TBC) e Polietilenoglicol (PEG) para diminuir o alto módulo de elasticidade do PLA e aumentar seu percentual de alongamento na ruptura (GRIGALE, KALNINS, *et al.*, 2010).

Existem também as modificações de propriedades mecânicas promovidas pela produção de blendas de PLA com polímeros flexíveis, na qual o PLA geralmente é a matriz. Atualmente, dentre os polímeros flexíveis mais estudados estão o Polibutileno succinato (PBS), Poli(butileno-adipato-tereftalato) (PBAT) e a Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) (CHEE, IBRAHIM, *et al.*, 2013). Aslan et al. (2000) produziu uma blenda PLA/PCL compatibilizada não reativa, na qual o agente compatibilizante foi o copolímero poli(D-L-lactídeo-co- ϵ -caprolactona), testado na formulação de 5% e 10%. Como resultados obteve 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, CALANDRELLI, *et al.*, 2000). Já Takayama, Todo e Tsuji (2011) utilizaram triisocianato de lisina (LTI) como compatibilizante, a fim de garantir melhor resultados de dureza na blenda de PLA/PCL e diminuição do módulo elástico do PLA (TAKAYAMAA, TODO e TSUJI, 2011).

Estudos como o de Chee et al. (2013), que testa diferentes teores do metacrilato de glicidila (GMA) na compatibilização de blendas PLA/PCL, constataam que há uma quantidade ótima para a máxima compatibilização dessas blendas. Para o GMA, o teor de 3% promoveu melhor interação entre as fases e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas foram observadas.

Este trabalho contribui para a comunidade científica como parte de um estudo de blenda PLA/PCL com uso de um compatibilizante não-reativo. Um estudo prévio realizado neste grupo de pesquisa, que gerou a patente BR 10 2014 023798-4, 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, no qual foram utilizados dois tipos de PLA, um deles 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 deles é formado por unidades de repetição de ϵ -caprolactona e tetrametileno éter glicol e o outro por caprolactona e um policarbonato alifático. Nesse estudo, o percentual de compatibilizante foi o mesmo para todas as blendas, em torno 5% em massa e o teor de PCL variou em 5, 10 e 20% em massa.

O estudo atual tem como objetivo avaliar o efeito do copolímero em bloco ABA composto por unidades de repetição de ϵ -caprolactona (A) e tetrametileno éter glicol (B) na blenda PLA/PCL. O percentual em massa de PCL variou em 0, 25, 50 e 75%, o que possibilitou a análise da atuação do copolímero em condições onde o PLA e a PCL fossem a fase contínua. A variação do percentual em massa do copolímero de 0, 1,5, 3 e 5% possibilitou a avaliação da influência do teor de copolímero na interação interfacial entre o PLA e a PCL e, consequentemente, a influência do teor de copolímero nas propriedades mecânicas, especialmente, ductilidade e tenacidade, que são as principais deficiências do PLA.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O PLA utilizado foi o Ingeo®3251D, um biopolímero grau de injeção, produzido pela NatureWorks®. O PLA Ingeo®3251D possui teor do isômero D variando entre 1,2 e 1,6% em massa, índice de fluidez (MFI) de 6,0 g/10min (210 °C/ 2,16 Kg), Tg entre 55°C e 65°C, Tm entre 160°C e 170°C. Algumas de suas propriedades mecânicas que podem ser destacadas são: resistência à tração de 48 MPa, alongamento de 2,5% na ruptura, resistência à flexão de 84 MPa e resistência ao impacto de 16 J.m⁻¹. Foi desenvolvido especificamente para a extrusão e utilizada como embalagem de alimentos ou bens de consumo, tais como bacias de plástico e copos.

O PCL utilizado neste trabalho foi o PCL Capa™ 6500, produzido pela Perstorp®. Trata-se de um homopolímero não tóxico e biodegradável, com massa molar de 50000 g.mol⁻¹ que, devido sua baixa viscosidade e Tm entre 55°C e 60°C, tem sido utilizado na manufatura de moldes ortopédicos, adesivos e peças moldadas por injeção. A PCL apresenta ainda Tg por volta de -60°C, alongamento na ruptura de 800% na ruptura e tensão no escoamento de 17,5 MPa.

Como agente compatibilizante foi utilizada a CAPA 7201A, copolímero em bloco de baixo peso molecular, gentilmente doado pela Perstorp®. A CAPA 7201A é um copolímero tipo tribloco ABA, em que A indica blocos da ϵ -caprolactona e B representa o bloco do tetrametileno éter glicol. Seu peso molecular médio é 2000 g.mol⁻¹, polidispersividade de 1,3. Além disso, sua Tm é relativamente baixa, entre 30 a 35°C e o valor de OH de 30 a 35 mg KOH/g.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 PREPARAÇÃO DAS BLENDA

As blendas PLA/PCL foram preparadas pelo processo de mistura no estado fundido. Antes do processamento foi realizada a secagem do PLA à 80°C por no mínimo oito horas em estufa com circulação de ar e da PCL à 40°C em estufa à vácuo pelo menos 16 horas. Após a secagem dos polímeros, foi realizada a pré mistura mecânica manual dos grânulos de PLA secos com o copolímero e o PCL dois minutos. Essa mistura foi realizada já nas proporções corretas para cada formulação e logo em seguida o material foi processado. O processamento ocorreu em uma mini extrusora de rosca simples modelo LAB-16 da AX Plásticos com

diâmetro de rosca de 16 mm e razão entre comprimento de rosca e diâmetro de rosca (L/D) de 27,6. O perfil de temperatura adotado foi 175°C/ 180°C/ 190°C/ 190°C com rotação da rosca de 60 rpm e torque de 30 N.m. Foi utilizada uma rosca de 40 cm comprimento e 14,5 mm de diâmetro com elemento de mistura distributivo tipo “abacaxi”.

A taxa de cisalhamento de extrusoras de rosca simples pode ser determinada de acordo com a equação 3.2.1. (MANRICH, 2013).

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi DN \cos \Theta}{h}$$

(3.2.1)

onde,

diâmetro do barril (D) = 16 mm

número de rotações por segundo (N) = 1 rps

ângulo de hélice (Θ) = 21°

profundidade da área de dosagem (h) = 1,4mm

Considerando a geometria da rosca e condições de processo, a taxa de cisalhamento envolvida no processo foi de 33,5 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.

Nessas condições foram preparadas 17 formulações. A identificação das amostras foi realizada de acordo com o percentual de PLA na composição seguido do percentual de copolímero utilizado na mistura. Então, a blenda PLA75C0 possui 75% de PLA, 25% de PCL e 0% do copolímero utilizado como compatibilizante e identificado neste trabalho como C. Ao acrescentar o copolímero, o percentual total de PLA e de PCL das blendas foi reduzido em comparação com as blendas não-compatibilizadas. No entanto, para termos de identificação, as blendas compatibilizadas permanecem identificadas com o mesmo teor de PLA que a blenda não-compatibilizada correspondente. Dessa forma, a blenda PLA75C1,5 possui 73,90% de PLA, 24,63% de PCL e 1,47% de copolímero.

As formulações puras foram identificadas como PLA e PCL. As formulações F16 com 93% de PLA e 7% de copolímero e F17 com 93% de PCL e 7% de copolímero, identificadas como PLAC7 e PCLC7, onde “C” se refere ao copolímero. As formulações 16 e 17 foram processadas a fim de servirem como controle na análise do efeito que o copolímero produz nas propriedades térmicas e morfológicas do PLA e do PCL, respectivamente. A blenda PLA50C7 foi produzida com a finalidade de observar se, com quantidades equivalentes de PLA e PCL, há necessidade de maior quantidade de copolímero para promover a

compatibilização. A identificação e a composição correspondente a cada formulação encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3- Composição e identificação das blendas produzidas

Formulação	Identificação	Composição
F1	PLA	100% de PLA
F2	PLA75C0	75% de PLA; 25% de PCL
F3	PLA50C0	50% de PLA; 50% de PCL
F4	PLA25C0	25% de PLA; 75% de PCL
F5	PLA75C1,5	73,90% de PLA; 24,63% de PCL; 1,47% de copolímero
F6	PLA50C1,5	49,27% de PLA; 49,26% de PCL; 1,47% de copolímero
F7	PLA25C1,5	24,63% de PLA; 73,90% de PCL; 1,47% de copolímero
F8	PLA75C3	72,82% de PLA; 24,27% de PCL; 2,91% de copolímero
F9	PLA50C3	48,55% de PLA; 48,54% de PCL; 2,91% de copolímero
F10	PLA25C3	24,27% de PLA; 72,82% de PCL; 2,91% de copolímero
F11	PLA75C5	71,43% de PLA; 23,81% de PCL; 4,76% de copolímero
F12	PLA50C5	47,62% de PLA; 47,62% de PCL; 4,76% de copolímero
F13	PLA25C5	23,81% de PLA; 71,43% de PCL; 4,76% de copolímero
F14	PLA50C7	46,73% de PLA; 46,72% de PCL; 6,55% de copolímero
F15	PCL	100% de PCL
F16	PLAC7	93% de PLA; 7% de copolímero
F17	PCLC7	93% de PCL; 7% de copolímero

4.2.2 INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova para os ensaios de tração e flexão foram moldados por injeção na Injetora AllRounder modelo Arburg 270V utilizando os seguintes parâmetros de injeção: velocidade de injeção (v_{inj}) de $20\text{cm}^3/\text{s}$, pressão de recalque (P_{REC}) de 80% da pressão de injeção (P_{inj}), tempo de recalque de 10s, temperatura do molde de 25°C e tempo de resfriamento de 40s. A pressão de injeção para as formulações com PLA foi de 550 bar e o perfil de temperatura crescente de 160 a 190°C . A pressão de injeção para as formulações PCL100 e PCL100C7 foi de 1100 bar com perfil crescente de temperatura de 70 a 90°C .

Foram moldados por injeção corpos de prova de tração do Tipo I, segundo a norma ASTM D638 e corpos de prova de flexão segundo a norma ASTM D790. A análise morfológica e a caracterização térmica e mecânica dos polímeros puros e das blendas PLA/PCL compatibilizadas e não compatibilizadas foram realizadas nos corpos de prova injetados.

Os parâmetros de extrusão e injeção foram determinados experimentalmente após diferentes tentativas.

4.2.3 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, de forma que o material a ser analisado foi retirado da região central do corpo de prova. As amostras foram realizadas utilizando suporte de amostra de alumínio tampado. 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 ocorreram 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°C . O programa de temperatura adotado foi o seguinte: isoterma a -70°C por dois minutos; aquecimento de -70°C a 190°C a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; isoterma a 190°C por dois minutos; resfriamento de 190°C a -70°C a uma taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; isoterma a -70°C por dois minutos e aquecimento de -70°C a 190°C a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. DSC foi calibrado com o índio como temperatura e entalpia padrão, de acordo com o 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 ATSM D3418, compilados no programa MICROSOFT EXCEL 2010. Os gráficos foram gerados por meio do programa ORIGIN PRO 2015.

A percentagem de cristalinidade dos polímeros puro e de cada componente da blenda foi calculado segundo a equação 4.2.3.

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_m \times 100}{\Delta H^{\circ}_m \times W} \right) \times 100$$

4.2.3

Onde:

X_c = grau de cristalinidade (%);

ΔH_m = entalpia de fusão (J/g) de cada componente da blenda;

ΔH°_m = entalpia de fusão hipotética de uma amostra 100% cristalina (J/g);

W = fração nominal em massa do componente da blenda.

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

4.2.4 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO- MECÂNICA (DMA)

Na caracterização termomecânica dos polímeros puros e das blendas PLA/PCL as extremidades do corpo de prova de tração foram cortadas de forma que sobrasse um retângulo cerca de 50mm de comprimento. Esse retângulo foi lixado em Lixadeira/Politriz Metaserv 250 até que fosse atingida a largura de $8,0\text{mm} \pm 0,5\text{mm}$. A espessura de 3,2mm foi mantida.

O ensaio de DMA ocorreu no equipamento modelo DMA8000 da Perkin Elmer, no modo “dual cantilever”, com frequência de 1Hz, temperatura de ensaio de -100°C a 120°C em uma taxa de aquecimento de 3°C/min e deslocamento de 10µm.

Os resultados foram obtidos pelo programa MICROSOFT EXCEL 2010 e os gráficos foram gerados pelo mesmo programa.

4.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A caracterização morfológica foi realizada nas superfícies de fratura dos polímeros puros e das blendas PLA/PCL. Partes de corpos de prova de tração foram imersos em nitrogênio líquido por um minuto e, então, fraturados. Em seguida, a parte fraturada foi colada com fita adesiva dupla face de carbono em porta-amostras metálico e foi 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.

4.2.6 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Os corpos de prova do ensaio de resistência à tração foram moldados por injeção no formato correspondente ao Tipo I da norma ASTM D638.

Os ensaios foram realizados em uma máquina Universal de Ensaio Modelo 5969 da Instron. A carga utilizada no ensaio foi de 5 kN e a velocidade de 5 mm/min. Foram

determinados 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). Foram utilizados pelo menos cinco corpos de prova por formulação.

4.2.7 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO

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

Os corpos de prova utilizados foram moldados por injeção. Aqui também foram utilizados pelo menos cinco corpos de prova por formulação.

4.2.8 ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO

O ensaio de resistência ao impacto Izod foi realizado de acordo com a norma ASTM D256 na máquina de ensaio de impacto modelo X-50Z da XJ Series Impact Testing Machine. Os corpos de prova foram obtidos a partir da injeção de corpos de prova para o ensaio de flexão. A figura 16 apresenta as dimensões dos corpos de prova utilizados para medir a resistência ao impacto dos polímeros puros e das blendas PLA/PCL. Os entalhes foram executados utilizando uma entalhadora manual.

Figura 16 - Corpo de prova de impacto. Adaptada da norma ASTM D256.

Foi utilizado o martelo de 1J cuja velocidade de impacto é de 3,5 m/s e a energia residual de 0,0001J.

Os resultados apresentados neste trabalho representam valores médios e respectivos desvios padrão de pelo menos 10 corpos de prova. Esses resultados foram compilados e analisados pelo programa MICROSOFT EXCEL.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES MORFOLÓGICAS

5.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA MEV

A técnica de microscopia eletrônica de varredura permite analisar as morfológicas das blendas produzidas. Conhecer a morfologia das blendas é necessário, pois a forma, o tamanho e a distribuição espacial das fases 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 e THERRIEN, 1991; HOBBS, DEKKERS e WATKINS, 1988).

A formação das características morfológicas ocorre durante a fusão dos polímeros a partir do estado fundido. Esse processo envolve a dissolução de gotas líquidas que se estendem em forma de fios continuamente até a dissolução dos fios em gotículas menores. A continuidade desse processo faz com que a probabilidade de “colisão” entre as gotículas aumente, promovendo a coalescência das gotículas e, conseqüentemente, a formação de gotículas maiores. O equilíbrio entre esses processos é que determina a morfologia da blenda polimérica (THOMAS, HARRATS e GROENINCKX, 2006).

A figura 17 mostra a superfície de fratura criogênica das amostras de PLA puro (a) e PCL puro (b). O PLA (figura 17a) possui superfície mais lisa e uniforme, quando comparado com o PCL (figura 17b) que apresenta morfologia mais rugosa e irregular.

Figura 17- Micrografias das superfícies de fratura das amostras (a) PLA e (b) PCL.

A adição de 7% de copolímero no PLA e no PCL promove modificações significativas na morfologia desses polímeros. Na matriz de PLA (figura 18a), a presença do copolímero em

bloco forma micelas (gotas) com diâmetro médio de $0,15 \pm 0,04 \mu\text{m}$. A presença dessas micelas na superfície de fratura do PLA indica que o copolímero é insolúvel na matriz de PLA ou que apresenta um limite de solubilidade. Na micrografia da superfície de fratura do PCL contendo 7% (em massa) do copolímero não se observa a presença dessas micelas, indicando que há uma grande afinidade entre o PCL e o copolímero. A presença do copolímero suaviza as rugosidades da superfície do PCL (figura 18b). A baixa massa molar do copolímero aliado ao alto teor de ϵ -caprolactona, uma vez que suas extremidades são constituídas por seguimentos de ϵ -caprolactona podem explicar sua alta afinidade e completa solubilidade na matriz de PCL.

Figura 18- Micrografias das superfícies de fratura das amostras (a) PLAC7 e (b) PCLC7.

A morfologia final de uma blenda é resultado do equilíbrio entre o processo de cominuição (quebra) e coalescência (junção) das partículas no final do processo de extrusão. A morfologia da blenda é a chave para controlar as propriedades mecânicas do material. Então, uma morfologia mais refinada leva a melhores propriedades mecânicas. Por causa da mínima alteração sofrida na entropia de blendas poliméricas imiscíveis, a interface entre a fase dispersa e a matriz é muito fina. Como consequência, blendas imiscíveis tendem ter propriedades mecânicas de natureza frágil, uma vez que a interpenetração e o emaranhamento na região interfacial são escassos. Outro fator limitante para o desempenho mecânico é a tensão interfacial entre os componentes da blenda (THOMAS, HARRATS e GROENINCKX, 2006). A função de um compatibilizante em uma blenda imiscível é diminuir 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.

Quando um copolímero em bloco é adicionado à uma blenda imiscível, há três formas possíveis de o copolímero interagir com as fases. O copolímero pode ser: (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, a depender da sua concentração. Quando a concentração do copolímero em bloco é baixa, ele 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, HARRATS e GROENINCKX, 2006).

O copolímero C, utilizado neste trabalho, se comporta de acordo com a forma (3) supracitada quando o PLA é a matriz da blenda. Dessa forma, espera-se que com o aumento do teor do copolímero, haja maior interação entre as fases, pois o copolímero estará localizado na interface, até que o limite de cadeias na interface seja atingido e as novas cadeias migrem para a matriz, formando micelas. Enquanto o limite micelar não for atingido, ocorrerá a constante diminuição do tamanho das gotas da fase dispersa com o aumento do teor do copolímero em bloco, como efeito da diminuição da tensão interfacial, consequentemente, melhores propriedades mecânicas são esperadas.

As micrografias das blendas com 75% (em massa) de PLA (figura 19) mostra típica separação de fases, característica de blenda imiscível. O tamanho médio das partículas é mostrado na tabela 4 e o histograma que mostra o número de partículas por tamanho da partícula encontra-se também na figura 19. As blendas PLA75C1,5 e PLA75C3 possuem maior homogeneidade entre o tamanho das suas partículas, sendo que a maioria das partículas analisadas tem entre 0,4 e 0,8 μm . A blenda PLA75C5 apresenta partículas com uma maior variedade de tamanho. O tamanho médio das partículas aumentou de 0,69 para 1,13 μm , respectivamente, para as blendas PLA75C3 e PLA75C5. De acordo com a teoria, era esperado que com o aumento da concentração de compatibilizante, a probabilidade de coalescência da fase dispersa diminuiria e o tamanho médio final das gotas também diminuiria. Entretanto, a blenda contendo 75% (em massa) de PLA e 5% (em massa) de copolímero apresentou maior tamanho médio de fase dispersa. Possivelmente, com 5% (em massa) do copolímero o limite micelar tenha sido atingido e as cadeias em excesso do copolímero migram da interface para a matriz. A presença dessas micelas também pode ter contribuído para a maior variedade de tamanho da fase dispersa encontrada nessa blenda.

Outro fator importante para correlação entre as características morfológicas e as propriedades do polímero é a forma da gota (WU, ZHANG, *et al.*, 2009). É possível observar que a formulação com 1,5% de C (figura 19b) possui partículas mais alongadas com bordas que demonstram menor continuidade que na blenda sem o compatibilizante. Na formulação com 3% de C, as partículas tornam-se, em média, menores e tem um formato mais arredondado que as partículas das demais formulações. A borda das partículas apresenta fendas de menor espessura e descontínuas. A morfologia das blends PLA75C1,5 e PLA75C3 indica que o copolímero encontra-se na região interfacial, promovendo o emaranhamento entre as cadeias nessa região e, conseqüentemente, maior a adesão entre as fases. A formulação com 5% de C apresenta partículas de maior tamanho, forma mais oval e bordas com alguma descontinuidade. 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 blends imiscíveis que possuem algum grau de interação entre as fases (LOSTOCCO, BOMCCHIELLO e HUANG, 1998; THOMAS, HARRATS e GROENINCKX, 2006).

Figura 19- Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) PLA75C0, (b) PLA75C1,5, (c) PLA75C3 e (d) PLA75C5 e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro das partículas em μm por quantidade de partículas contadas.

Tabela 4- 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
PLA75C0	$0,70 \pm 0,26$	1,0
PLA75C1,5	$0,79 \pm 0,46$	1,6
PLA75C3	$0,69 \pm 0,34$	1,8
PLA75C5	$1,13 \pm 0,66$	0,5

Uma possível explicação para o maior tamanho médio das partículas de PCL observado na blenda PLA75C5 é que o aumento na concentração do compatibilizante altera a razão de viscosidade entre fase dispersa e matriz, dificultando o processo de quebra das gotas. Para uma taxa de cisalhamento de 33 s^{-1} utilizada no processamento das blendas à 190°C , os valores de viscosidade do PLA e PCL são 11600 Pa.s e 11200 Pa.s , medidos por reometria capilar. A proximidade entre as razões de viscosidade do PLA e do PCL faz com que a morfologia da blenda tenha distribuição uniforme (SUNDARARAJ, 2006). Normalmente morfologias mais refinadas, com menor tamanho de fase dispersa são obtidas quando a razão de viscosidade entre fase dispersa e matriz é próxima de 1. Nesse caso, a maior afinidade do copolímero pelo PCL pode ter influenciado a razão de viscosidade entre as fases, provavelmente reduzindo sua viscosidade e contribuindo para a maior diferença entre as razões.

A figura 20 mostra as micrografias das superfícies de fratura das blendas com 50% de PLA e seus respectivos histogramas. É possível perceber que a morfologia dessas blendas difere bastante das blendas com 75% de PLA. As gotas se formam dentro de outras gotas maiores e com isso não há definição de matriz e fase dispersa. Portanto pode-se afirmar que há uma descontinuidade entre as fases. A fase rugosa é constituída de PCL, enquanto que a fase mais lisa é constituída de PLA. De forma geral, as fases se apresentam como porções redondas com bordas bem definidas que possui fendas largas. A formulação com 3% de copolímero é a única que apresenta menor continuidade das bordas das partículas dispersas e maior uniformidade entre as fases (figura 20c).

Devido à quantidade equivalente de PLA quanto do PCL ocorre formação de gotas dentro de gotas. Essa morfologia está correlacionada a pobres propriedades mecânicas uma vez que há muitas regiões interfaciais para serem preenchidas pelo copolímero em bloco e que o excesso do copolímero provoca a formação de micelas. De acordo com a tabela 5, o tamanho médio das partículas das blendas PLA50C1,5, PLA50C3, PLA50C5 é de $1,4 \mu\text{m}$. O tamanho das partículas diminuem para 1,1 nas blendas PLA50C0 e PLA50C7 (figura 21).

O histograma do número de partículas por tamanho (figura 20) mostra que a blenda sem copolímero possui maior número de partículas pequenas, enquanto as demais blendas apresentam maior variação entre o tamanho das suas partículas. A variação do teor do copolímero parece não influenciar na uniformidade entre o tamanho e a dispersão das partículas. A variação do tamanho das partículas ainda é alta tanto na formulação não compatibilizada, como nas formulações com copolímero. No entanto, pode-se observar que as imagens de MEV mostram que as gotas das formulações PLA50C0, PLA50C1,5, PLA50C5 tem forma mais convexas típicas de fratura do tipo frágil, enquanto a formulação PLA50C3 apresenta gotas mais planas. Essa morfologia sugere que na formulação PLA50C3 o compatibilizante age na interface de ambos os materiais, promovendo a interação entre eles, o que resulta em uma fratura dúctil (figura 20c) (DELL'ERBA, GROENINCKX, *et al.*, 2001).

Figura 20- Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) PLA50C0, (b) PLA50C1,5, (c) PLA50C3 e (d) PLA50C5 e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro das partículas em μm por quantidade de partículas contadas.

A blenda com quantidades equivalentes de PLA e PCL mais 7% de copolímero foi criada com o intuito de investigar a possibilidade de que nessas proporções seria necessário maior teor de copolímero para promover a compatibilização. Então se a proporção do copolímero

fosse aumentada, haveria melhor interação entre as fases na blenda PLA50C7. Como é possível observar na figura 21, 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, como pode ser visto na tabela 5.

Figura 21- 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.

Tabela 5- Diâmetro médio das partículas da fase dispersa das blendas com 50% de PLA e média do número de partículas por µm².

Amostra	Diâmetro Médio da Fase Dispersa (µm)	Número de partículas por µm ²
PLA50C0	1,18 ± 0,88	0,92
PLA50C1,5	1,44 ± 1,37	0,60
PLA50C3	1,41 ± 0,91	0,48
PLA50C5	1,47 ± 1,11	0,32
PLA50C7	1,13 ± 0,72	0,44

Na figura 22 estão as imagens obtidas por MEV das blendas com 25% de PLA e seus respectivos histogramas. Nessas blendas o PLA é fase dispersa e o PCL é a matriz. A matriz de PCL é mais rugosa e é possível observar as gotas de PLA arredondadas, convexas e sulcos côncavos presentes na matriz. A formulação com 1,5% de C (figura 22b) apresenta uma matriz mais lisa e uniforme e as gotas possuem bordas menos definidas, sugerindo maior interação entre as fases. Nas blendas com 25% de PLA, a adição do copolímero aumentou o diâmetro médio das partículas (tabela 6) e, conseqüentemente, diminui o número de partículas por µm². Corroborando com a teoria de que o copolímero interfere na viscosidade do PCL,

distanciando a razão de viscosidade entre o PLA e o PCL. Como consequência, as partículas são maiores e tem formato mais convexo o que indica que a fratura frágil. O histograma da relação entre tamanho e quantidade de partículas (figura 25) evidencia que com o aumento da quantidade de copolímero, o número de partículas até 0,4 μm diminui e ocorre a maior variação do tamanho das partículas.

Figura 22- Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) PLA25C0, (b) PLA25C1,5, (c) PLA25C3 e (d) PLA25C5 e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro das partículas em µm por quantidade de partículas contadas.

Tabela 6- 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
PLA25C0	$0,43 \pm 0,17$	0,60
PLA25C1,5	$0,58 \pm 0,25$	0,68
PLA25C3	$1,21 \pm 0,55$	0,36
PLA25C5	$0,78 \pm 0,25$	0,76

É possível concluir que a morfologia da gota é alterada pela presença do copolímero. 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. Até 3% de copolímero a cominuição é favorecida sem que haja muita coalescência, tornando o diâmetro das gotas o menor entre todas as amostras com 75% de PLA ($0,689 \mu\text{m}$). Com 5% de copolímero a coalescência é favorecida possivelmente devido a dificuldade da quebra em função da alteração da razão de viscosidade entre o PLA e o PCL, gerando gotas maiores com diâmetro aproximado de $1,133 \mu\text{m}$. Ainda assim, a morfologia gerada nas blendas PLA75C1,5, PLA75C3 e PLA75C5 possibilita boa interação interfacial com o aumento do teor do copolímero, o que proporciona melhores propriedades mecânicas.

As amostras com 50% de PLA possuem as gotas com os maiores diâmetros e a formação de gotas dentro de gotas devido à proximidade entre os teores de PLA e PCL e a imiscibilidade entre as fases. Essas blendas apresentaram morfologia mais desuniforme entre todas as formulações.

As amostras em que o PCL é fase majoritária possuem os menores diâmetros de gota de todas as formulações, porém o diâmetro da gota aumenta com o acréscimo do copolímero. A formulação com 3% de copolímero possui o maior diâmetro médio ($1,21 \mu\text{m}$) entre as amostras com 25% de PLA. Dessa forma, pode-se concluir que o copolímero diminui a viscosidade do PCL, distanciando a razão de viscosidade entre o PLA e o PCL de 1 e, consequentemente, diminuindo a interação entre as fases, o que reflete nas propriedades mecânicas da blenda.

5.2 ANÁLISES TÉRMICAS

5.2.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Na curva DSC referente ao resfriamento do PLA puro é possível observar um pequeno pico de cristalização em 96°C e uma mudança na linha base referente à T_g em $64,5^\circ\text{C}$ (figura

23). Na curva DSC referente ao segundo aquecimento da amostra de PLA puro observar-se a presença de uma mudança de inclinação de linha base, característica de uma transição de fase de segunda ordem a 64,5 °C. Essa mudança de inclinação de linha base está relacionada com a Tg do PLA. A curva DSC 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. O PLA 3251D da NatureWorks® possui apenas entre 1,2% e 1,6% do isômero D em sua estrutura, sendo então prioritariamente composto pelo isômero L, caracterizando um PLLA.

Figura 23 – Curva de DSC de resfriamento e do segundo aquecimento da amostra de PLA puro.

O PLLA e PDLA são polímeros cristalinos, enquanto o copolímero PDLLA é amorfo, devido à falta de estereorregularidade da cadeia. Segundo Fisher, Sterzel e Wegner, PLLA e PDLA apresentam semelhança entre as propriedades, com Tg entre 50-70°C, Tm entre 160-190°C e cristalinidade em torno de 35% (FISHER, STERZEL e WEGNER, 1973). A figura 27 ilustra as curvas típicas de DSC para PLLA e PDLLA. Nela pode-se observar que o PDLLA, por ser amorfo, apresenta uma mudança de linha base parecida com um pico que coincide com a Tg desse copolímero. A mudança no aspecto da curva DSC próximo à Tg do PDLLA pode estar relacionada com a orientação das macromoléculas do polímero após processo de transformação. Ao aquecer o PDLLA acima de sua Tg, 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 e MIGLIARESI, 2010). O PLLA apresenta um deslocamento na linha base referente à T_g em torno dos 60 °C, um pico exotérmico de cristalização a frio entre 110-150 °C e um pico endotérmico de fusão em torno dos 180°C, concordante com o resultado de DSC obtido para o PLA.

Figura 24 - Curvas DSC típicas para PLLA e PDLLA. Adaptado de (FAMBRI e MIGLIARESI, 2010).

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. Os cristalitos de PLA apresentam três formas conformacionais diferentes que se desenvolvem sob diferentes condições de processamento. A conformação α , caracterizada pela célula unitária ortorrômbica de parâmetros $a = 1,06$ nm; $b = 1,737$ nm e $c = 2,88$ nm, é favorecida em processos realizados no estado fundido, em solução e a partir da cristalização a frio. Já a conformação β , caracterizada pela célula unitária trigonal com os parâmetros $a = 1,052$ nm; $b = 1,052$ nm e $c = 0,88$ nm, é favorecida em processos em que há alta tensão de estiramento (ZHANG, DUAN, *et al.*, 2005). A conformação γ , recentemente descoberta, se desenvolve de acordo com cristalização epitaxial, em que um cristal cresce sobre a superfície de outro, em substrato de hexametilbenzeno (PEREIRA e MORALES, 2014; FAMBRI e MIGLIARESI,

2010). 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 as 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 a fratura frágil.

Segundo Ohtani *et al.* o segundo pico de cristalização que precede o pico endotérmico de fusão e, denominado aqui por recristalização, ocorre devido a transição da fase β para a fase α que seria mais estável (OHTANI, OKUMURA e KAWAGUCHI, 2003 apud ZHANG, DUAN, *et al.*, 2005). Zhang e colaboradores corroboram com a afirmação que o pequeno pico de recristalização localizado imediatamente antes do pico de fusão do PLLA corresponde à fase α , porém discordam que esta tenha se formado por meio de uma transição de fase β para α . Eles sugerem que uma forma semelhante à fase α , porém mais solta e menos compacta, denominada α' possa se formar quando o PLLA é cristalizado a baixas taxas de aquecimento (ZHANG, DUAN, *et al.*, 2005). Portanto, sugere-se que esse pequeno pico de cristalização está relacionado a um rearranjo lamelar durante a recristalização do PLA, que pode indicar a transição de fase α' para a fase mais estável α .

A figura 25 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 31,61 °C. O pico endotérmico observado na curva do segundo aquecimento é referente à fusão em 56,88 °C. A Tg do PCL encontra-se por volta de -60°C e só foi possível ser observada na curva de resfriamento. A análise complementar da Tg do PCL foi realizada por meio do DMTA e será relatada na seção 5.2.2.

Figura 25 - Curva DSC de resfriamento e de segundo aquecimento da amostra de PCL puro.

A tabela 7 sumariza os resultados obtidos por DSC do das amostras de PLA e PCL.

Tabela 7 - 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

Na figura 26, encontram-se as curvas DSC referentes aos segundos aquecimentos das blendas com 75% de PLA. Em todas as curvas DSC observa-se um pico endotérmico por volta de 60 °C, uma pequena mudança de inclinação de linha base endotérmica logo após a fusão o pico de fusão no PCL e que está relacionado à Tg do PLA. Em torno de 100°C há um pico exotérmico referente à cristalização a frio do PLA, um pequeno pico exotérmico devido à cristalização do PLA que precede um pico endotérmico a 170 °C associado à fusão do PLA.

Figura 26 - Curvas DSC referentes ao segundo aquecimento das blendas com 75% de PLA.

Nas blendas com composições com 75% de PLA, é possível observar um leve aumento na altura do pico de fusão do PCL com a presença do compatibilizante, independentemente de sua concentração. Esse aumento pode ser explicado pela alta concentração e majoritária presença de blocos de ϵ -caprolactona na composição do compatibilizante. Os resultados indicam que a presença do copolímero promove uma maior cristalização do PCL, o que promove aumento na entalpia e, conseqüentemente, aumento do pico de fusão (CHEE, IBRAHIM, *et al.*, 2013).

Os estudos de Chavalitpanya e Phattanarudee mostram que a composição de 20% de PCL em uma blenda PLA/PCL promove o aumento do percentual de cristalinidade do PLA. Ademais, com a adição do copolímero Polietileno glicol-co-Polipropileno glicol à blenda, ocorre a diminuição da temperatura de transição vítrea do PLA, diminuição da temperatura de cristalização a frio do PLA e aumento do percentual de cristalinidade do PLA (CHAVALITPANYA e PHATTANARUDEE, 2013).

No entanto, a altura do pico de cristalização a frio do PLA das blendas com 75% de PLA diminui com o aumento do teor de compatibilizante, porém aumenta na blenda com 5% de compatibilizante, quando comparada às outras blendas com menores teores. É possível que a presença do compatibilizante nas blendas com 75% de PLA contribua para a diminuição da cinética de cristalização do PLA, retardando o processo de nucleação e crescimento cristalino

(WELLEN e RABELLO, 2007). Não há diferença significativa, neste caso, no pico de recristalização e no de fusão do PLA para as blendas apresentadas.

O trabalho que originou a ideia central deste projeto, produzido por Finotti, 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. Foi observado o aumento do percentual de cristalinidade do PLA com o aumento da concentração de PCL nas blendas não-compatibilizadas. No entanto, ocorre a diminuição do grau de cristalinidade do PLA nas blendas com 5% do compatibilizante, na medida em que há o aumento da concentração de PCL na blenda (FINOTTI, 2014). Portanto, a diminuição do percentual de cristalinidade do PLA nas blendas PLA75% PCL25% compatibilizadas pode estar relacionada a um efeito sinérgico do PCL com o copolímero derivado de ϵ -caprolactona e tetrametileno éter glicol, quando o PCL atinge concentrações maiores que 10%.

A figura 27 mostra as curvas DSC referentes ao resfriamento das blendas com 75% de PLA. As curvas DSC das blendas são importantes na análise do efeito do compatibilizante na Tg do PLA. Nas curvas DSC referentes ao segundo aquecimento das blendas há uma nítida sobreposição entre a Tm do PCL e a Tg do PLA, impossibilitando a análise mais profunda dos efeitos do copolímero em cada uma das fases presentes na blenda. Por sua vez nas curvas DSC referentes ao resfriamento das blendas há uma nítida separação entre suas transições térmicas. O pico exotérmico por volta de 35°C está relacionado com a cristalização do PCL e a Tg do PLA, caracterizada pela mudança de inclinação de linha base, permanece por volta de 60°C. Os valores de Tg do PLA permaneceram praticamente constantes, independentemente do teor de compatibilizante utilizado. Esse resultado mostra que as cadeias do compatibilizante não se difundem pela fase amorfa do PLA, fato esse que resultaria na diminuição da Tg dessa fase. Nessas curvas é possível observar ainda uma alteração na linha base em torno de -60°C referente à Tg do PCL e um pequeno pico de cristalização do PLA em torno de 95°C. A partir da análise das curvas, nota-se que a blenda com 1,5% tem um pico mais alto de cristalização do PCL. A blenda com 3% possui o pico de cristalização do PCL com menor altura, porém com a base mais larga, assim como possui o maior pico de cristalização do PLA.

Figura 27 - Curva DSC referentes ao resfriamento das blendas com 75% de PLA.

A tabela 8 mostra os valores obtidos por DSC das blendas com 75% de PLA. A partir deles, pode-se perceber que apesar de haver um padrão de diminuição da Tg do PLA de 62°C na blenda sem o copolímero para 59 °C na blenda com 5% (em massa) do copolímero, essa variação não é significativa. Então, conclui-se que nas blendas com 75% (em massa) de PLA, o copolímero não afetou a Tg nem do PLA nem do PCL.

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

Amostras	Curva de resfriamento				Curva de segundo aquecimento							
	PLA	PCL			PCL			PLA				
	Tg (°C)	Tg (°C)	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	%C	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	%C
PLA75C0	62	-58	35	-10	57	9	44	96	-29	168	36	51
PLA75C1,5	60	-58	34	-17	56	15	73	96	-18	167	26	38
PLA75C3	59	-57	33	-12	56	11	58	94	-22	167	31	44
PLA75C5	59	-57	34	-12	56	11	58	95	-21	167	29	42

A figura 28 mostra as curvas DSC referentes ao segundo aquecimento das blendas com 50% de PLA. Essas curvas DSC, diferem das curvas DSC das blendas com 75% na altura dos picos de fusão do PCL, resultado esperado, devido ao aumento da sua concentração na blenda. Diferem também na altura dos picos de cristalização a frio e fusão do PLA, devido à diminuição da sua concentração na blenda.

Figura 28 – Curvas DSC de segundo aquecimento das blendas com 50% de PLA.

A figura 29 retrata das curvas de resfriamento das blendas com 50% de PLA. Conforme as curvas de aquecimento, as curvas de resfriamento diferem das curvas de resfriamento das blendas de 75% de PLA apenas no que se diz respeito à altura dos picos de cristalização do PCL e PLA, devido à mudança na concentração de ambos os componentes.

Figura 29 - Curva DSC referentes ao resfriamento das blendas com 50% de PLA.

A tabela 9 apresenta os resultados de DSC para as blendas com 50% PLA. É possível observar que não há alteração significativa dos valores de T_g do PLA e do PCL dessas blendas em relação ao valor de T_g da blenda PLA75C0. Nota-se um pequeno aumento da temperatura de transição vítrea do PLA e PCL na blenda PLA50C5, em relação às demais blendas com 50% de PLA. As temperaturas de fusão dos componentes das blendas não sofrem alterações significativas e se mantêm muito próximas das temperaturas de fusão dos materiais puros. A mesma afirmação cabe para os percentuais de cristalinidade de cada componente nas blendas, que variam muito próximos dos valores dos materiais puros. Então, pode-se afirmar que as blendas com 50% de PLA e 50% de PCL são imiscíveis, independente da presença e do teor de compatibilizante. Acredita-se que isso se deva ao limite baixo de solubilidade do PCL no PLA. Portanto, altas concentrações de PCL impossibilitam a compatibilização da blenda, independente do teor de copolímero utilizado.

Tabela 9- Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 50% de PLA.

Amostras	Curva de resfriamento	Curva de segundo aquecimento
----------	-----------------------	------------------------------

	PLA	PCL			PCL			PLA				
	Tg (°C)	Tg (°C)	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	%C	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	%C
PLA50C0	60	-57	34	-26	57	22	55	99	-17	168	22	48
PLA50C1,5	61	-57	34	-20	56	18	44	97	-16	167	21	45
PLA50C3	61	-58	34	-25	56	22	53	98	-14	167	19	40
PLA50C5	63	-59	35	-36	56	25	61	97	-13	168	18	39
PLA50C7	60	-57	34	-25	56	24	60	96	-15	167	20	42

A figura 30 mostra das curvas de segundo aquecimento de DSC das blendas com 25% de PLA. Nota-se que o pico de fusão em torno de 55°C tem maior altura, devido a maior quantidade de PCL. Analogamente, a altura dos picos de cristalização a frio e fusão do PLA é menor. A cristalização do PLA é levemente favorecida na blenda com 1,5% de compatibilizante.

Figura 30 - Curva DSC referente ao segundo aquecimento das blendas com 25% de PLA.

A figura 31 mostra as curvas de resfriamento das blendas com 25% de PLA. É possível observar o desvio na linha base referente à Tg do PCL em torno de -60°C, o pico de

cristalização do PCL em torno de 35°C e uma pequena elevação em torno de 90°C referente à cristalização do PLA.

Figura 31 - Curvas DSC referentes ao resfriamento das blendas com 25% de PLA.

A tabela 10 mostra os resultados obtidos por DSC das blendas com 25% de PLA. Não se observa alteração significativa entre as Tg do PLA e do PCL nas blendas com 25% de PLA. Da mesma forma, as temperaturas de fusão de ambos permanecem na mesma faixa de temperatura que nos polímeros puros. Isso indica que nas blendas com 25% de PLA o copolímero não interfere significativamente em nenhuma das fases.

Tabela 10 – Valores de transições térmicas e entalpias das blendas com 25% de PLA.

Amostras	Curva de resfriamento				Curva de segundo aquecimento							
	PLA	PCL			PCL			PLA				
	Tg (°C)	Tg (°C)	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	%C	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	%C
PLA25C0	59	-58	35	-33	57	30	49	100	-6	167	8	35
PLA25C1,5	60	-58	35	-35	57	32	53	102	-5	167	7	31
PLA25C3	58	-58	35	-38	57	37	61	99	-7	167	9	39
PLA25C5	58	-59	35	-36	57	33	53	97	-5	167	7	32

Para estudar o possível efeito plastificante do copolímero no PLA foi preparada em extrusora rosca simples uma mistura de PLA com 7% de compatibilizante. A figura 32 mostra as curvas DSC referentes ao segundo aquecimento e resfriamento dessa mistura. A curva DSC do aquecimento apresenta um pequeno pico de fusão do compatibilizante em 23,1°C, a mudança de inclinação da linha base referente à Tg do PLA em 56,9°C, um pico de cristalização a frio do PLA em 93,11°C, um pequeno pico de recristalização do PLA que precede a fusão em 151,31°C e um pico de fusão do PLA em 167,69°C. Em relação à curva de segundo aquecimento de DSC do PLA puro, nota-se o deslocamento de -7,5°C da Tg do PLA. A curva de resfriamento mostra um pequeno pico de cristalização do compatibilizante em 6,5°C e um pico de cristalização do PLA em 96,3°C. Portanto, é possível que devido a sua baixa massa molar, o copolímero exerça um efeito plastificante sobre o PLA quando eles estão sozinhos na mistura. No entanto, o copolímero forma uma segunda fase na matriz de PLA, evidenciada pela presença do seu pico de fusão em 23,1°C. Dessa forma, pode-se concluir que o copolímero e o PLA formam uma mistura imiscível e que a baixa massa molar do copolímero é responsável pela diminuição da Tg do PLA (JACOBSEN e FRITZ, 1999; SAEKI, COWIET e MCEWEN, 1983).

Figura 32 - Curva DSC referente 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 e a figura 33 apresenta a curva DSC referente ao segundo aquecimento e resfriamento da amostra. Na curva DSC de aquecimento, observa-se apenas o pico de fusão do PCL em 56,87°C. Na curva de resfriamento, é possível observar a mudança de inclinação na linha base referente à Tg do PCL em -56,8°C e um aumento de 2,7°C na temperatura de cristalização.

Figura 33 - Curva DSC de resfriamento e segundo aquecimento da amostra de PCL com 7% de compatibilizante.

A tabela 11 mostra os resultados obtidos por DSC das amostras de PLA e PCL com 7% de PCL obtidos a partir da técnica de DSC. Em relação aos dados dos polímeros puros, nota-se apenas a diminuição de 7,56°C na Tg do PLA. Não diminuição significativa nas temperaturas de fusão de ambos os materiais, nem na Tg do PCL.

Tabela 11 – Valores de transições térmicas e entalpias da blenda de PLA com 7% de compatibilizante e PCL com 7% de compatibilizante.

Amostra	Tg (°C)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	% C
PLAC7	56,9	93,1	-33,3	167,6	43,8	46,8
PCLC7	-56,8	34,3	-35,1	56,8	41,7	51,1

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 tipo tribloco contendo ϵ -caprolactona e tetrametileno éter glicol. Portanto, quanto maior for 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 blenda.

Já no PLA puro, o copolímero atua como plastificante, diminuindo a temperatura de Tg significativamente. O aparecimento de micelas na micrografia do PLAC7 e da temperatura de fusão do copolímero indica que há um limite de solubilidade entre o copolímero e o PLA, portanto, o copolímero forma uma segunda fase na matriz de PLA quando esse limite é atingido. Entretanto, nas blendas PLA/PCL, o efeito plastificante do copolímero no PLA não foi observado. Isso pode ocorrer devido a atuação do copolímero na região interfacial da mistura e devido a afinidade do copolímero com o PCL, discutida anteriormente.

5.2.2 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA

As curvas de módulo de armazenamento (E') e de tangente de perda ($\tan \delta$) do PLA puro (figura 34) mostram que a curva de E' tem uma diminuição contínua, porém suave até por volta de 47°C . Entre 47°C e 68°C a curva de E' apresenta uma queda acentuada devido a T_g do PLA. A curva de $\tan \delta$ apresenta um pico em $65,1^\circ\text{C}$ e picos menores entre 80°C e 97°C . A determinação da temperatura na qual ocorre a transição do estado vítreo do material para o estado borrachoso 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 correta da T_g de um material é um processo complicado, pois se trata de uma transição térmica de segunda ordem, na qual o tempo de aquecimento influencia diretamente na T_g (NETO, 2014). Então, a diminuição do módulo elástico e o pico da curva de $\tan \delta$ indicam a temperatura em que as cadeias poliméricas a obtêm movimento browniano, pois possuem energia suficiente para promover a rotação das ligações intermoleculares (PAIVA, MAYER, *et al.*, 2006). O ponto mais utilizado na literatura para a obtenção da T_g dos materiais é o pico da $\tan \delta$ e, portanto, é o que será levado em consideração nesta análise. Assim a T_g do PLA medida no pico de $\tan \delta$ é de $65,1^\circ\text{C}$.

Figura 34 - Curva de DMTA da amostra de PLA puro.

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 momentâneo aumento de E' com consequente enrijecimento da cadeia, o que significa que há menos movimentação entre os seus segmentos nesta temperatura.

A curva de E' do PLA com 7% de compatibilizante (figura 35a) mostra que o início da queda acentuada de E' está por volta de 45°C e um pequeno enrijecimento referente à cristalização a frio em torno dos 95°C . Também mostra o pequeno aumento do módulo de armazenamento do PLAC7 em relação ao PLA puro em temperaturas inferiores a -40°C . Essa situação se inverte em -15°C quando o módulo de armazenamento do PLA puro é maior que do PLA com 7% de copolímero. A curva de $\tan \delta$ do PLA100C7 (figura 35b) tem seu pico em $59,8^{\circ}\text{C}$. A adição do copolímero ao PLA promoveu a diminuição da T_g em 5°C , evidenciado pelo deslocamento do pico de $\tan \delta$ na figura 40, reafirmando os resultados encontrados pela técnica de DSC.

Figura 35- (a) Curvas de E' das amostras de PLA puro e PLA com 7% de copolímero 36 e (b) curvas $\tan \delta$ das amostras de PLA puro e PLA com 7% de copolímero.

A figura 37 mostra as curvas de E' e de $\tan \delta$ em função da temperatura do PCL puro. Nela é possível observar o início da queda acentuada de E' em torno de -65°C , uma elevação na curva de $\tan \delta$ em torno de -55°C . Próximo da temperatura de fusão do PCL, em torno de 60°C , há a queda brusca de E' e o pico na curva de $\tan \delta$.

Figura 37 - Curva de DTMA da amostra de PCL puro.

A curva de E' da amostra de PCL puro e PCL com 7% de copolímero está representada na figura 38a. O valor do módulo de armazenamento do PCL aumenta com a adição do copolímero. Entre -68°C e -20°C há a queda acentuada de E' , indicando que a T_g do PCL foi alcançada. Na figura 38b estão as curvas de $\tan \delta$ do PCL puro e PCL com 7% de copolímero, onde é possível observar picos de $\tan \delta$ bastante largos cujo máximo está por volta de -52°C . Esse pico é característico da T_g do PCL. Não foi possível notar diferenças significativas entre essas curvas para o PCL puro e PCL com 7% de compatibilizante, exceto pelo aumento do módulo de armazenamento em temperaturas abaixo de 20°C . Esses resultados foram pertinentes com os obtidos no DSC, dessa forma é possível afirmar que o agente compatibilizante não interfere nas transições térmicas do PCL. A composição em tribloco do agente utilizado como compatibilizante, sendo dois blocos constituídos de caprolactona, é determinante para que não haja significativas modificações nessas transições. Portanto, pode-se inferir que o copolímero se mistura homogeneamente ao PCL. O outro componente do copolímero, tetrametileno éter glicol, deve se encontrar em uma quantidade pouco significativa na mistura para que tenha alguma influência nas transições térmicas da

composição. Essa é uma suposição pois, sua concentração no copolímero não é informada pelo fabricante.

Figura 38 – (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.

A figura 39a mostra as curva E' das blendas com 75% de PLA. Observa-se quanto maior a quantidade de compatibilizante, maior o E' das blendas em baixas temperaturas. Esse aumento do módulo de armazenamento com o aumento da quantidade do copolímero pode ocorrer devido a menor quantidade em massa de PCL (fração da mistura que confere menor rigidez à blenda), uma vez que ao acrescentar o copolímero a massa de PCL diminui, ou devido a melhor interação entre as fases da blenda por causa da presença do copolímero. A redução de E' das blendas com 75% de PLA seguem um padrão que pode ser descrito da seguinte forma: inicialmente há uma leve queda dos valores de E' devido à mobilidade segmental adquirida pelas cadeias de PCL ao atingir sua T_g , seguida por uma diminuição contínua e suave dos valores de E' até por volta de 55°C, quando a T_g do PLA é atingida conjuntamente com a T_m da PCL. A cristalização à frio do PLA também é observada nas curvas de E' das blendas e corresponde ao aumento de E' por volta de 85°C.

A figura 39b 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 a 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 39 – (a) Curvas E' das blendas com 75% de PLA e (b) curvas $\tan \delta$ das blendas com 75% de PLA.

Os dados de temperatura de todas as blendas com 75% de PLA estão resumidos na tabela

Tabela 12 - Principais temperaturas apresentadas nas blendas PLA/PCL com 75% (em massa) de PLA.

Amostra	Temperatura (°C) início do decaimento de E' do PCL	Temperatura (°C) do pico da Tanδ do PCL	Temperatura (°C) início do decaimento de E' do PLA	Temperatura (°C) do pico da Tanδ do PLA
PLA75C0	-57	-55	47	66
PLA75C1,5	-60	-54	47	65
PLA75C3	-62	-53	45	64
PLA75C5	-63	-52	48	66

Os dados obtidos pelo DMTA estão de acordo com os dados obtidos pelo DSC, apesar de os valores absolutos de Tg diferirem de acordo com a técnica. Como é possível observar na tabela 12, não há diferença significativa entre os valores de Tg da PCL nas blendas com 75% de PLA. Já em relação ao PLA, o pico de tan δ determinado por volta de 60°C não pode ser atribuído unicamente à Tg do PLA, uma vez que nessa faixa de temperatura também ocorre a fusão do PCL.

A figura 40a mostra as curvas de módulo de armazenamento das amostras com 50% de PLA. As blendas compatibilizadas apresentam maiores valores de E' em baixas temperaturas que a blenda não compatibilizada, possivelmente devido a melhor interação entre as fases proporcionada pela presença do compatibilizante. A figura 40b mostra as curvas de tan δ das blendas com 50% PLA. Pode-se notar que não há variação importante na temperatura de transição vítrea do PCL (em torno de -49°C) entre as blendas com a presença do copolímero.

Figura 40 – (a) Curvas E' das blendas com 50% de PLA e (b) curvas de $\tan \delta$ das blendas com 50% de PLA.

A tabela 13 mostra as principais temperaturas obtidas por DMTA para as blendas com 50% de PLA. A partir da análise dos dados da tabela, é possível observar que não há diferença significativa entre os valores de Tg do PCL, independente do teor do copolímero.

Tabela 13- Principais temperaturas apresentadas nas blendas PLA/PCL com 50% (em massa) de PLA.

Amostra	Temperatura (°C) início do decaimento E' do PCL	Temperatura (°C) do pico da Tanδ do PCL	Temperatura (°C) início do decaimento E' do PLA	Temperatura (°C) do pico da Tanδ do PLA
PLA50C0	-60	-54	49	65
PLA50C1,5	-61	-52	50	68
PLA50C3	-63	-53	50	68
PLA50C5	-66	-51	51	68
PLA50C7	-62	-53	49	67

As figuras 41a e 41b mostram as E' e tan δ das blendas com 25% (em massa) de PLA, respectivamente. Nas formulações em que o PCL é fase majoritária, fica mais difícil discernir os eventos térmicos sofridos pelo PLA, uma vez que ocorre a fusão do PCL e esse evento ocorre em maior proporção nessas blendas que nas outras. Assim 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 devido à proximidade com a temperatura de fusão. Portanto, nessas blendas não é possível observar a cristalização à frio do PLA.

As blendas com copolímero possuem valores de E' maiores que a blenda sem o copolímero, assim como nas blendas com 75 e 50% (em massa) de PLA. Da mesma forma, os valores de temperatura de Tg do PCL, evidenciados na curva tan δ (figura 50), não se alteraram com o aumento do teor do copolímero.

Figura 41- (a) Curvas E' das blendas com 25% (em massa) de PLA e (b) curvas $\tan \delta$ das blendas com 25% (em massa) de PLA.

A tabela 14 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 observada, a

presença do copolímero não influencia nas temperaturas de transição vítrea e de fusão do PCL.

Tabela 14- Principais temperaturas apresentadas pelas blendas PLA/PCL com 25% (em massa) de PLA.

Amostra	Temperatura (°C) início do decaimento E' do PCL	Temperatura (°C) do pico da Tanδ do PCL	Temperatura (°C) início do decaimento de E' do PLA	Temperatura (°C) do pico da Tanδ do PLA
PLA25C0	-64	-52	47	70
PLA25C1,5	-63	-51	50	72
PLA25C3	-62	-51	49	69
PLA25C5	-62	-51	50	69

Conclui-se nesta seção que a presença do copolímero não influencia nas Tg do PCL, independente da quantidade de copolímero. Porém há influencia do copolímero nos valores de E' das blendas, isto é, E' aumenta com o aumento do teor de copolímero. Isso pode estar relacionado ao aumento das interações intermoleculares entre os componentes das blendas, com o aumento do teor de copolímero.

5.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

O PLA é um polímero biodegradável de comportamento frágil quando submetido aos testes de resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto. Dessa forma, é necessário traçar estratégias para a melhoria dessas propriedades mecânicas com a finalidade de viabilizar sua utilização para a produção de insumos industriais ou biomédicos (RASAL, JANORKAR e HIRT, 2010). A poli(ϵ -caprolactona) é um polímero também biodegradável com comportamento mecânico totalmente contrário ao do PLA, mostrando-se um polímero dúctil e com boa resistência ao impacto (HUTMACHER, SCHANTZ, *et al.*, 2001). A PCL é, então, um bom polímero para fazer parte de uma blenda polimérica com o PLA quando o objetivo é modificação de propriedades mecânicas como ductilidade e tenacidade.

5.3.1 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

No ensaio mecânico de resistência à tração que foi realizado no PLA puro determinou-se que esse polímero atinge uma deformação na ruptura de um pouco menos de 2%, tensão máxima de tração no rompimento de $47,35 \pm 4,34$ MPa (figura 42a) e módulo elástico de $2,99 \pm 0,06$ GPa.

Figura 42- (a) Curva tensão x deformação de tração do PLA puro e (b) curva tensão x deformação de tração do PCL puro.

O PCL apresentou deformação na ruptura em torno de 500% quando submetido à tração com tensão máxima de tração em $16,03 \pm 6,02$ MPa (figura 42b) e módulo elástico de $0,42 \pm 0,02$ GPa. A tabela 15 apresenta as propriedades mecânicas em tração das amostras de PLA e PCL puros. Através da análise dos dados é possível perceber que o PLA tem comportamento

frágil a temperatura ambiente, com baixa deformação na ruptura e alto módulo elástico, superior aos outros polímeros comerciais comuns como polipropileno (PP), cujo módulo elástico é de aproximadamente 1,1 GPa. (HIPERMETAL, 2016; GARLOTTA, 2001). Enquanto que a PCL é um polímero bastante dúctil a temperatura ambiente, porém com baixo módulo elástico e baixa tensão no escoamento e na ruptura (WOODRUFF e HUTMACHER, 2010).

Tabela 15- 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 blenda com 75% de PLA sem copolímero (PLA75C0) possui comportamento mecânico similar ao do PLA puro, conforme pode ser visto na figura 43. As propriedades mecânicas em tração dessa blenda são: tensão máxima de tração de $47,14 \pm 2,30$ MPa, alongação na ruptura de $2,71 \pm 0,06$ e módulo elástico $2,37 \pm 0,05$ GPa. Na medida em que aumenta o teor de compatibilizante, aumenta a alongação na ruptura da blenda PLA/PCL e diminui a tensão no escoamento e na ruptura. A baixa deformação na ruptura do PLA, que ocorre devido somente à deformação elástica, é o que caracteriza a fragilidade do PLA em temperatura ambiente, tornando isso uma das suas principais limitações. Como é possível notar, houve uma mudança significativa no comportamento das blendas à temperatura ambiente, mudando de frágil para dúctil na medida em que se aumentou o teor de copolímero na blenda. A deformação na ruptura da blenda sem o copolímero (PLA75C0) sai de 2,71% para 20, 02% para a blenda com 1,5% (em massa) do copolímero (PLA75C1,5) e para 84,52% na blenda com 5% (em massa) do copolímero (PLA75C5). Portanto, pode-se afirmar que a quantidade de copolímero utilizada na compatibilização da blenda PLA/PCL influencia diretamente no aumento da sua deformação plástica. A tabela 16 apresenta as propriedades mecânicas em tração das blendas com 75% (em massa) de PLA.

Figura 43- Gráfico de deformação x tensão das blendas com 75% de PLA.

Tabela 16- Resultados obtidos por ensaio de resistência à tração da blendas com 75% de PLA.

Amostra	Tensão escoamento (MPa)	Tensão ruptura (MPa)	Módulo elástico em tração (GPa)	Deformação na ruptura (%)
PLA75C0	47,13 ± 2,03	46,23 ± 2,31	2,37 ± 0,05	2,71 ± 0,06
PLA75C1,5	34,50 ± 1,54	20,68 ± 1,19	2,22 ± 0,07	20,02 ± 2,09
PLA75C3	30, 73 ± 2,59	20,03 ± 2,53	2,03 ± 0,13	74,43 ± 5,83
PLA75C5	30,19 ± 1,01	20,43 ± 1,02	2,28 ± 0,06	84,52 ± 9,49

Wang e Hillmyer produziram uma blenda de PLA com Polietileno de baixa densidade (LDPE) e analisaram a eficácia do copolímero dibloco polietileno-poli(L-lactato) (PE-*b*-PLLA) como compatibilizante em formulações com 80% de PLA, 20% de LDPE e variaram a concentração do copolímero em 0, 2, 5 e 10%. Como resultados obtiveram o aumento da elongação na ruptura de 4,21% (PLA puro) para 35,3% (blenda com 10% de PE-*b*-PLLA), diminuição da tensão de tração e módulo elástico de 69,7 MPa e 2560MPa (PLA puro) para 31,4 MPa e 1460 MPa (blenda com 10% de PE-*b*-PLLA), respectivamente. Averiguaram que a adição de PE-*b*-PLLA promove uma melhor interação entre as fases imiscíveis da blenda PLLA/LDPE e, conseqüentemente, há aperfeiçoamento nas propriedades mecânicas. Portanto, concluíram que o PE-*b*-PLLA é um bom compatibilizante para a blenda PLLA/LDPE (WANG e HILLMYER, 2001).

As mudanças nas propriedades mecânicas em tração alcançadas para as blendas ternárias com 75% (em massa) de PLA foram significativas e também preservou uma das principais características do PLA, que é a biodegradação. Dessa forma, neste estudo, foram produzidas blendas ternárias totalmente biodegradáveis, diferentemente das blendas produzidas por Wang e Hillmyer.

As curvas tensão x deformação das blendas com 50% de PLA (figura 44) se assemelham à do PCL puro quando se refere ao ponto de escoamento, no entanto, devido sua morfologia do tipo gota dentro de gota, a ruptura ocorre antes dos 8% de deformação, caracterizando-as como blendas com comportamento mecânico frágil. A tabela 17 mostra a tensão no escoamento, tensão na ruptura, módulo elástico e deformação na ruptura das blendas com 50% (em massa) de PLA. Como é possível observar, a quantidade do copolímero não altera significativamente a deformação da ruptura nas blendas com 50% (em massa) de PLA. Todas as blendas com 50% (em massa) de PLA apresentaram comportamento frágil.

Figura 44- Gráfico de tensão x deformação das blendas com 50% de PLA.

Tabela 17 - Resultados obtidos por ensaio de resistência à tração das blendas com 50% de PLA.

Amostra	Tensão escoamento (MPa)	no Tensão ruptura (MPa)	na Módulo elástico em tração (GPa)	Deformação na ruptura (%)
PLA50C0	31,69 ± 0,80	28,25 ± 1,65	1,65 ± 0,09	4,31 ± 1,18
PLA50C1,5	23,24 ± 1,59	21,76 ± 1,58	1,38 ± 0,04	5,24 ± 0,29
PLA50C3	21,75 ± 0,91	20,23 ± 0,84	1,46 ± 0,03	5,54 ± 1,20
PLA50C5	20,43 ± 1,12	20,18 ± 1,03	1,33 ± 0,88	5,27 ± 0,28
PLA50C7	18,96 ± 0,72	18,88 ± 0,65	1,36 ± 0,10	7,57 ± 0,31

Apesar das blendas com 25% de PLA ter maior elongação na ruptura (figura 56) que as blendas com 50%, era de se esperar que a maior quantidade de PCL favorecesse essa característica nessas blendas. No entanto, como os resultados anteriores sugerem uma alta afinidade entre o copolímero e a PCL, a alta concentração de PCL facilita sua migração para o interior desse polímero. Portanto, poucas cadeias do copolímero permanecem na região interfacial. Então, ocorre interação interfacial pouco eficiente entre as gotas de PLA e a matriz de PCL, o que favorece propriedades mecânicas do tipo frágil. Porém, com o acréscimo do copolímero ainda há um pequeno decréscimo no módulo elástico dessas blendas, na tensão no escoamento, na tensão na ruptura e na energia de impacto absorvida (tabela 18). Da mesma forma, com o acréscimo do copolímero tribloco há o aumento na deformação que a peça sofre antes de romper.

Figura 45- Curva tensão x deformação das blendas com 25% de PLA.

Tabela 18- Resultados obtidos por ensaio de resistência à tração, flexão e impacto das amostras com 25% de PLA.

Amostra	Tensão escoamento (MPa)	Tensão ruptura (MPa)	Módulo elástico em tração (GPa)	Deformação na ruptura (%)
PLA25C0	20,52 ± 1,07	19,67 ± 1,48	0,88 ± 0,05	9,84 ± 2,54
PLA25C1,5	17,79 ± 0,43	15,24 ± 1,58	0,72 ± 0,01	17,44 ± 6,09
PLA25C3	18,22 ± 0,24	17,42 ± 0,69	0,78 ± 0,02	13,16 ± 2,34
PLA25C5	17,37 ± 0,23	16,10 ± 0,87	0,74 ± 0,02	20,80 ± 6,25

Estudar a correlação entre o teor de compatibilizante e a melhoria em algumas propriedades mecânicas como deformação na ruptura nas blendas PLA/PCL foi um dos principais objetivos desse trabalho. Dessa forma, propriedades mecânicas de módulo elástico (figura 46a), tensão no escoamento (figura 46b) e deformação na ruptura (figura 46c) foram analisadas de forma destacadas em a relação ao teor de compatibilizante e teor de PLA das blendas PLA/PCL. É notável que o teor de compatibilizante influencia diretamente nessas propriedades de formas diferentes.

Figura 46 – Influência do teor de compatibilizante no módulo elástico (a), na tensão de escoamento(b) e deformação na ruptura (c) das blendas PLA/PCL.

A figura 46a mostra que com o aumento do teor do copolímero há diminuição do módulo elástico em tração, porém quando atinge 5% (em massa) do copolímero, esse valor tem a tendência em se elevar um pouco. Quanto maior o módulo de elasticidade do material, mais rígido ele é. Alto módulo elástico está diretamente relacionado à capacidade de suportar altas tensões e sofrer pouca deformação dentro do regime elástico. Dessa forma é ideal que haja um equilíbrio na blenda entre o valor de módulo elástico, tensão no escoamento e deformação na ruptura. A blenda PLA75C5 combina alto módulo elástico, com alta deformação na ruptura, boa tensão no escoamento. Seguindo a mesma linha, a blenda PLA75C3 apresenta essa mesma correlação com eficiência um pouco inferior à blenda PLA75C5.

A figura 46b apresenta a tensão no escoamento das blendas e sua relação com o teor de PLA e copolímero. A blenda PLA75C0 é a blenda com maior tensão no escoamento entre as formulações estudadas, então esse é um material ideal para suportar tensão um pouco mais

elevada. No entanto, a blenda PLA75C0 possui deformação na ruptura na ordem de 1%, sendo caracterizada como um material frágil. A blenda PLA75C1,5 em comparação com a blenda PLA75C0 apresenta melhor correlação entre tensão no escoamento e deformação na ruptura.

A figura 46c demonstra a deformação na ruptura sofrida pelas blendas compatibilizadas e não compatibilizadas. A deformação na ruptura é a principal medida para ductilidade do material, indicando que quanto maior for seu valor, maior será sua ductilidade. As blendas PLA75C5, PLA75C3 e PLA75C1,5, esta última apresentando ductilidade bem inferior às outras, são as blendas que apresentam maior ductilidade entre as blendas estudadas. O teor do copolímero está diretamente ligada à essa propriedade uma vez que é notável que quando o teor de copolímero aumenta na blenda, a deformação sofrida por esse material é maior.

A partir dos resultados obtidos com os ensaios mecânicos, é possível concluir que as amostras PLA75C3 e PLA75C5 foram as blendas que obtiveram maiores valores de deformação na ruptura entre as blendas PLA/PCL estudadas. A adição do copolímero nas blendas com 75% e 25% de PLA promove melhor interação entre as fases e, como consequência, há aumento gradativo da deformação na ruptura com o aumento do compatibilizante.

Nas blendas com 50% de PLA, devido à grande alternância entre as fases, a interação entre elas é pobre, assim como as propriedades mecânicas dessas blendas. A deformação na ruptura aumenta, em relação ao PLA puro, e com o aumento do teor do copolímero. No entanto, é bem menor quando comparada às blendas com 75% de PLA compatibilizadas. Demonstrando a queda na compatibilização dessas blendas imiscíveis em razão da grande quantidade de ambas as fases.

5.3.2 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO

No ensaio mecânico de resistência à flexão que foi realizado no PLA puro determinou-se que esse polímero atinge uma deformação na ruptura de um pouco menos de 2%, tensão máxima de flexão de $52,25 \pm 1,36$ MPa e módulo elástico de $3,35 \pm 0,7$ GPa, como visto na figura 47a. O PCL chegou ao limite máximo de 5% de flexão estipulado no ensaio de resistência à flexão com tensão máxima de flexão em $15,36 \pm 0,37$ MPa e módulo elástico de $0,41 \pm 0,01$ (figura 47b). Como é possível observar, o PLA apresentou tensão máxima de flexão maior que a PCL, porém sofreu ruptura em menos de 2% de deformação. A tabela 19 apresenta os valores de módulo elástico e tensão máxima de flexão do PLA e PCL puros e das blendas compatibilizadas e não compatibilizadas.

Figura 47- (a) Curva tensão de flexão x deformação do PLA puro e (b) curva tensão de flexão x deformação do PCL puro.

Tabela 19- 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)
PLA	$3,35 \pm 0,07$	$52,25 \pm 1,36$
PCL	$0,41 \pm 0,01$	$15,36 \pm 0,37$
PLA75C0	$2,64 \pm 0,11$	$45,58 \pm 1,65$
PLA75C1,5	$2,52 \pm 0,20$	$38,94 \pm 0,44$
PLA75C3	$2,54 \pm 0,03$	$35,69 \pm 0,44$
PLA75C5	$2,43 \pm 0,06$	$34,03 \pm 0,53$
PLA50C0	$1,93 \pm 0,18$	$40,35 \pm 5,13$
PLA50C1,5	$1,80 \pm 0,04$	$35,85 \pm 0,21$
PLA50C3	$1,75 \pm 0,03$	$34,11 \pm 0,48$
PLA50C5	$1,67 \pm 0,02$	$32,99 \pm 0,42$
PLA50C7	$1,60 \pm 0,01$	$29,36 \pm 0,22$
PLA25C0	$1,18 \pm 0,04$	$27,54 \pm 1,00$
PLA25C1,5	$1,03 \pm 0,05$	$23,42 \pm 0,80$
PLA25C3	$1,05 \pm 0,04$	$27,87 \pm 0,81$
PLA25C5	$0,96 \pm 0,01$	$21,50 \pm 0,24$

A amostra de PLA puro e as blendas PLA75C0 e PLA50C0 sofreram quebra antes de atingir a deformação máxima de 5%. De uma forma geral, as blendas com 75% (em massa) de PLA e 50% (em massa) de PLA sofrem diminuição da tensão máxima de flexão com o aumento do teor de copolímero. O módulo elástico também diminui nas blendas com 75%, 50% e 25% (em massa) de PLA com o aumento do teor de copolímero. Esses resultados,

juntamente com os resultados de resistência à tração apresentados anteriormente, mostram que o copolímero interfere nas propriedades mecânicas das blendas, aumentando sua ductilidade.

5.3.3 ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO

O desenvolvimento de novos produtos que apresentem a vantagem de ser biodegradável torna o PLA um grande promissor na substituição dos polímeros derivados do petróleo. O principal interesse do meio mercadológico é sua aplicação como embalagens. No entanto, a baixa tenacidade do PLA é um dos principais limitadores para o seu uso como commodities (PEREIRA e MORALES, 2014).

A tenacidade pode ser medida como a área sob a curva tensão x deformação e indica a quantidade de energia gasta para romper o corpo de prova. Neste trabalho, a tenacidade é avaliada considerando a resistência ao impacto Izod. A tabela 20 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 20- Resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe 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)
PLA	28,74 ± 3,27	2,58 ± 0,29
PCL	79,13 ± 5,16	7,21 ± 0,44
PLA75C0	39,75 ± 5,15	3,59 ± 0,46
PLA75C1,5	44,30 ± 1,82	4,00 ± 0,16
PLA75C3	43,29 ± 7,44	3,92 ± 0,67
PLA75C5	42,16 ± 9,04	3,81 ± 0,81
PLA50C0	44,05 ± 8,45	3,99 ± 0,76
PLA50C1,5	29,23 ± 6,02	2,65 ± 0,54
PLA50C3	26,24 ± 2,10	2,37 ± 0,18
PLA50C5	28,13 ± 3,27	2,55 ± 0,29
PLA50C7	31,55 ± 13,35	2,86 ± 1,21
PLA25C0	47,69 ± 5,82	4,33 ± 0,53
PLA25C1,5	44,34 ± 3,02	4,04 ± 0,27
PLA25C3	44,28 ± 3,29	4,02 ± 0,29
PLA25C5	42,66 ± 2,49	3,88 ± 0,23

A figura 48 apresenta a influência do teor de copolímero e de PLA na resistência ao impacto Izod em J/m das blendas PLA/PCL.

Figura 48- Influência do teor de copolímero e do teor de PLA na resistência ao impacto Izod das blendas PLA/PCL.

Como é possível observar, o PLA tem baixíssima resistência ao impacto, quando comparado com a PCL. As blendas com 75% (em massa) de PLA apresentam resultados de resistência ao impacto Izod em torno de 42 J/m e 3,8 kJ/m². Apenas a presença do PCL foi suficiente para que ocorresse o aumento de 28,74 J/m para 39,75 J/m. A resistência ao impacto aumenta um pouco da blenda não compatibilizada (PLA75C0) para blendas compatibilizadas. Esse aumento está relacionado à melhor interação entre as fases da blenda. No entanto, o valor da resistência ao impacto cai com o aumento do teor do copolímero. Essa diminuição pode estar relacionada ao fato de que as blendas com maiores teores de copolímero apresentam menores valores absolutos em massa de PCL. Como a PCL é a responsável pelo aumento da tenacidade da blenda, ao diminuir sua quantidade em massa, menor é a resistência ao impacto da blenda.

A blenda não compatibilizada com 50% (em massa) de PLA (PLA50C0) apresentou maior valor de resistência ao impacto Izod desse grupo. A presença do copolímero diminuiu significativamente a resistência ao impacto dessas blendas. Apesar de apresentar maiores quantidades em massa de PCL, essas blendas apresentam menores valores de resistência ao impacto Izod. Essa diminuição de tenacidade observada nessas blendas pode estar relacionada à alteração na razão de viscosidade entre o PLA e PCL com a adição do copolímero. Nas

blendas com 50% (em massa) de PLA, a morfologia de gotas dentro de gotas produz muitas regiões interfaciais. A presença do copolímero, nesse caso, não ajuda na interação interfacial com tanta eficiência e o copolímero tende a se dispersar pela matriz de PCL, alterando a razão de viscosidade entre o PLA e o PCL, diminuindo assim a resistência ao impacto dessas blendas.

A blenda não compatibilizada com 25% (em massa) de PLA (PLA25C0) apresenta o maior valor de resistência ao impacto quando comparada a todas as outras blendas PLA/PCL. Esse é um resultado esperado, uma vez que a PCL, que está em maior quantidade nessa blenda, é o componente responsável pelo aumento da resistência ao impacto da blenda. 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 em comparação a blenda não compatibilizada (PLA25C0). Esse efeito também pode ser atribuição a diminuição da quantidade em massa da PCL na blenda. Então, era esperado que o aumento do teor de compatibilizante promovesse a diminuição da resistência ao impacto neste caso.

5.3.4 TENACIDADE E DUCTILIDADE

A tenacificação da blenda PLA/PCL e aumento da sua ductilidade foi o principal objetivo deste trabalho. A PCL tem alta resistência ao impacto e alta deformação plástica quando submetido ao ensaio de tração, no entanto, é oriundo de fonte não renovável e possui baixa temperatura de fusão, o que torna seu uso limitado. O PLA é oriundo de fontes renováveis, é biodegradável, no entanto possui baixa tenacidade e baixa ductilidade, o que também torna seu uso limitado. Portanto, faz-se necessária a produção de blendas PLA/PCL que apresentem boas condições de processabilidade e boas propriedades mecânicas de tenacidade e ductilidade (CHEE, IBRAHIM, *et al.*, 2013). A figura 49 mostra a relação entre as propriedades de resistência ao impacto Izod e deformação na ruptura das blendas PLA/PCL.

Figura 49- Relação resistência ao impacto x deformação (a) das blendas com 75% (em massa) de PLA, (b) das blendas com 50% (em massa) de PLA e (c) das blendas com 25% (em massa) de PLA.

As blendas PLA/PCL que mais se aproximam de maior resistência ao impacto e maior deformação na ruptura são as blendas PLA75C3 e PLA75C5 e, portanto, constituem as

formulações com maior sucesso para os objetivos deste trabalho, pois combinam tenacidade com ductilidade. As blendas PLA25C5 e PLA75C1,5 possuem boa resistência ao impacto (em torno de 45 J/m) e em torno de 20% de deformação antes da ruptura, o que também representa um grande ganho de tenacidade e ductilidade para o PLA.

6 CONCLUSÕES

O copolímero tribloco composto por ϵ -caprolactona e tetrametileno éter glicol mostrou-se um eficiente compatibilizante para as blendas PLA/PCL, principalmente quando o PLA é fase majoritária. O copolímero promoveu a adesão interfacial entre a matriz e a fase dispersa e, como consequência, pode-se observar nas blendas compatibilizadas maior deformação na ruptura, assim como maiores valores de resistência ao impacto, conferindo ductilidade e tenacidade às blendas na temperatura ambiente.

No PLA puro, os resultados de DMTA e DSC, mostram que o copolímero tem um efeito tipicamente de um plastificante, diminuindo sua T_g . Entretanto, a adição do copolímero nas blendas PLA/PCL não promoveu modificações nas transições térmicas dos polímeros, independente da sua concentração. Portanto, é possível afirmar que o copolímero agiu na interface PLA/PCL das blendas.

A análise morfológica das blendas sugere que há um limite de quantidade de cadeias do copolímero que permanecem na região interfacial e que quando 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. Consequentemente a uma morfologia mais refinada, melhores propriedades mecânicas são observadas, especialmente nas blendas PLA75C3 e PLA75C5 que atingem deformação na ruptura em cerca de 70 e 85%, respectivamente, e resistência ao impacto em torno de 45 J/m.

As blendas PLA75C1,5, PLA75C3 e PLA75C5 apresentaram ainda valores de tensão no escoamento, tensão na ruptura e módulo elástico praticamente constantes, porém com significativa variação da deformação na ruptura com o aumento do teor de copolímero.

As blendas com 25% (em massa) de PLA apresentam também, quanto comparadas ao PLA puro, boa resistência ao impacto (tenacidade) em torno de 45 J/m e deformação na ruptura de até 20%, com 5% (em massa) do copolímero. No entanto, o copolímero não apresenta a mesma eficiência na compatibilização dessas blendas que nas blendas com 75% (em massa) de PLA. Tal efeito pode estar relacionado à composição do copolímero que possui as extremidades da sua cadeia compostas por ϵ -caprolactona. 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, consequentemente, implica em propriedades mecânicas de característica mais frágeis.

As blendas com 50% (em massa) de PLA apresentam morfologia de gota dentro de gota, devido às proporções equivalentes entre o PLA e a PCL. Essa morfologia está correlacionada à 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, a boa compatibilização dessas blendas, com homogeneização morfológica e boas propriedades mecânicas, não foi alcançada.

Em comparação com o PLA puro que obteve 2% de deformação na ruptura e 29 J/m de resistência ao impacto, a blenda com 75% (em massa) de PLA e 5% (em massa) de copolímero foi a formulação na qual houve maior superação das propriedades mecânicas de ductilidade e tenacidade, apresentando 85% de deformação na ruptura e 42 J/m de resistência ao impacto. Portanto, conclui-se que entre as blendas analisadas neste estudo, a blenda PLA75C5 é a que apresenta a melhor combinação de ductilidade e tenacidade.

7 SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS

Os experimentos realizados para a produção desta dissertação geraram maior conhecimento sobre blendas PLA/PCL, principalmente em relação ao efeito de um copolímero comercial tipo tribloco na interação entre as fases desta blenda. Diante dos resultados obtidos, foi possível observar que surgiram novos questionamentos relacionados à composição, processamento e outras propriedades dessa blenda. Portanto, os conhecimentos gerados neste trabalho podem ser ampliados através de estudos complementares que visem aprofundar o entendimento desses novos questionamentos. Os seguintes temas são apresentados como sugestão de trabalhos futuros:

- (a) determinar o teor ideal de copolímero em blendas PLA/PCL, assim como a composição de PLA que melhor atenda as necessidades do mercado de embalagens plásticas;
- (b) investigar a biodegradabilidade e a biocompatibilidade das blendas PLA/PCL compatibilizadas com o copolímero tipo tribloco derivado de ϵ -caprolactona e tetrametileno éter glicol;
- (c) avaliar como diferentes tipos de processamento das blendas interferem na morfologia e nas propriedades mecânicas da blenda PLA/PCL;
- (d) Investigar o potencial da blenda ternária de PLA/PCL com o copolímero utilizado neste trabalho em ser utilizado para fins biomédicos.

8 REFERÊNCIAS

ABIPLAST. **Perfil 2014**. Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST). São Paulo, p. 7-69. 2014. (62).

AJIOKA, M. et al. The Basic Properties of Poly(lactic Acid) Produced by the Direct Condensation Polymerization of Lactic Acid. **Journal of Envirommental Polymer Degradation**, v. 3, n. 4, p. 225-234, 1995. ISSN 1064-7546/95/1000-0225\$07.50/0.

ALBERTSSON, A.-C.; KARLSSON, S. In: BLACKIE; GLASGOW **CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF BIODEGRADABLE POLYMERS**. 1. ed. [S.l.]: [s.n.], v. 3, 1994. Cap. 2, p. 48.

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.

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.

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

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, p. 835–864, Junho 2004. ISSN 10.1002/mabi.200400043.

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.

BERNARDO, M. P. **Produção e purificação de L(+) ácido láctico por *Lactobacillus rhamnosus* utilizando processo de batelada alimentada**. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro. Rio Claro, p. 74. 2014. (547.29).

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.

BY-SA, 3. 0. C. Lactato Desidrogenase. **Wikipédia**, 2014. Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3099201>>. Acesso em: 28 Março 2016.

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

CAPELLARI, J. B. **BIOSSÍNTESE DE ÁCIDO LÁCTICO POR *Lactobacillus amylovorus* A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**. UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE - UNIVILLE. Joinville, p. 1-67. 2010.

CARVALHO, A. C. M. D. **Síntese e caracterização do Poli(ácido láctico) para potencial uso em sistemas de liberação controlada de fármacos**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 109. 2013.

CEMPRE. Artigos e Publicações: Fichas Técnicas: Plásticos. **CEMPRE Compromisso Empresarial para Reciclagem**, 2013. ISSN 55.11.3889.7806 / 8564. Disponível em: <<http://cempre.org.br/>>. Acesso em: 23 Março 2016.

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

CHIELLINI, E.; SOLARO, R. Biodegradable Polymeric Materials. **Advanced Materials**, v. 8, n. 4, p. 305-313, 1996. ISSN DOI: 10.1002/adma.19960080406.

COHN, D.; SALOMON, A. H. Designing biodegradable multiblock PCL/PLA thermoplastic. **Biomaterials**, v. 26, n. 15, p. 2297–2305, Maio 2005. ISSN doi:10.1016/j.

COR, K. et al. STRATEGIES FOR COMPATIBILIZATION OF POLYMER BLENDS. **Progress in polymer science**, v. 23, n. 4, p. 707-757, 1998.

COSTA, C. Z. et al. DEGRADAÇÃO MICROBIOLÓGICA E ENZIMÁTICA DE POLÍMEROS: UMA REVISÃO. **Quim. Nova**, v. 38, n. 2, p. 259-267, 2015. ISSN <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140293>.

DATTA, R. et al. Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 16, p. 221-231, 1995. ISSN SSDI 0168-6445(94)00055-7.

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.

EUBELER, J. P. et al. Environmental biodegradation of syntetic polymers I. Teste methodologies and procedures. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 9, p. 1057-1072, 2009. ISSN doi:10.1016/j.trac.2009.06.007.

FAMBRI, L.; MIGLIARESI, C. Crystallizations and Thermal properties. In: AURAS, R. A., et al. **Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. [S.l.]: 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.

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.

FLEMMING, H.-C. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 309-315, 1998. ISSN PII: S0141-3910(97)00189-4.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros Biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade de resíduos plásticos. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 29, p. 811-816, 2006. ISSN 4. Disponível em: Acesso em: 23 fev. 2015.

GARCÍA, N. L. et al. Biodegradable materials from grafting of modified PLA onto starch nanocrystals. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 2021–2026, Outubro 2012. ISSN doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.032.

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.

GODOY, J. C. BIOPLÁSTICOS/BIOPOLÍMEROS. **Biomater**, Brasil, 2012. Disponível em:

http://www.mma.gov.br/estruturas/secex_consumo/_arquivos/bioplasticos_industria_e_mercado.pdf Acesso em: 25/02/2015.

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.

GRIGALE, Z. et al. Biodegradable Plasticized Poly (lactic acid) Films. **Scientific Journal of Riga Technical University**, v. 21, p. 97-103, 2010.

GU, J.-D. Microbial colonization of polymeric materials for space applications and mechanisms of biodeterioration: A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 59, p. 170-179, Outubro 2007. ISSN doi:10.1016/j.ibiod.2006.08.010.

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.

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.

HUTMACHER, D. W. et al. 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.

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 1215-1233, 2013. ISSN <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.01.019>.

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.

JÄRVINEN, M. L.; KEISKI, R.; SOHLO, J. Separation of lactic acid from fermented broth by reactive extraction. **Bioseparation**, v. 9, p. 163-166, Novembro 1999.

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.

KIM, M. S. et al. Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone by Poly(ethylene glycol) by an Activated Monomer Mechanism. **Macromol. Rapid Commun**, v. 26, p. 643-648, 2005. ISSN DOI: 10.1002/marc.200400650.

KWEON, H. et al. A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering. **Biomaterials**, v. 24, n. 5, p. 801–808, Agosto 2003. ISSN PII: S 0 1 4 2 - 9 6 1 2 (0 2) 0 0 3 7 0 - 8.

LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of polycaprolactone: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 3484–3504, Setembro 2009. ISSN DOI: 10.1039/b820162p.

LAKHANISKY, T. **ϵ -CAPROLACTONE CAS N°: 502-44-3**. BASF Corporation; Daicel Chemicals; Solvay SA (leader); The DOW Chemical Company. Berlin, p. 1-84. 2005. (CAS N°: 502-44-3).

LASPRILLA, A. J. R. et al. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. **Biotechnology Advances**, v. 30, p. 321-328, 2012. ISSN doi:10.1016/j.biotechadv.2011.06.019.

LEE, K. A media design program for lactic acid production coupled with extration by eletrodialysis. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1505-1510, 2005.

LIU, H. et al. Interaction of Microstructure and Interfacial Adhesion on Impact Performance of Polylactide (PLA) Ternary Blends. **Macromolecules**, v. 44, p. 1513–1522, 2011. ISSN dx.doi.org/10.1021/ma1026934.

LJUNGBERG, N.; WESSLÉN, B. The Effects of Plasticizers on the Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Poly(Lactic Acid). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 1227-1234, Março 2002.

LOPESA, M. S.; JARDINIB, A. L.; FILHO, R. M. **Poly (lactic acid) production for tissue engineering**. 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012. Praga: Elsevier. 2012. p. 1402 – 1413.

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

LUCAS, N. et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. **Chemosphere**, v. 73, p. 429–442, Agosto 2008. ISSN doi:10.1016/j.chemosphere.2008.06.064.

LUCAS, N. et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. **Chemosphere**, v. 73, p. 429–442, Agosto 2008. ISSN doi:10.1016/j.chemosphere.2008.06.064.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes. 2ª edição. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013.

MARTIN, O.; AVÉROUS, L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, v. 42, n. 14, p. 6209–6219, Junho 2001. ISSN 10.1016/S0032-3861(01)00086-6.

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.

NAMPOOTHIRI, K. M.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8493–8501, Julho 2010. ISSN doi:10.1016/j.biortech.2010.05.092.

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. et al. 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.

OHTANI, Y.; OKUMURA, K.; KAWAGUCHI, A. Crystallization Behavior of Amorphous Poly(l-Lactide). **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 42, n. 3-4, p. 875-888, 2003. ISSN DOI:10.1081/MB-120021612.

OKADA, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 87-133, Agosto 2002. ISSN PII: S0079-6700(01)00039-9.

OREFICE, R. L.; VASCONCELOS, W. L.; MORAES, M. A. S. Estabilidade de fases em blendas de policarbonato-poliestireno avaliada por micro-FTIR, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. **Polímeros**, v. 14, n. 2, p. 129-133, Junho 2004. ISSN <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282004000200017>.

PAIVA, J. M. F. D. et al. 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.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; JR, A. R. Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 174-181, 2006.

PEREIRA, F. V. et al. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 37, n. 7, p. 1209-1219, 2014.

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>.

PERSSON, A.; JÖNSSON, A.-S.; ZACCHI, G. Separation of lactic acid-producing bacteria from fermentation broth using a ceramic microfiltration membrane with constant permeate flow. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 72, n. 3, p. 269 - 277, 2011. ISSN ISI:000166456100003.

PEZZIN, A. P. T.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. Estudo da Degradação In Vitro de Blendas de Poli(p-dioxanona)/Poli(l-Ácido Lático) (PPD/PLLA) Preparadas por Evaporação de Solvente. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 285-294, 2002.

QUEIROZ, A. A. A. D. et al. Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone by Iodine Charge-Transfer Complex. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 714–722, Janeiro 2002.

QUENTAL, A. C. et al. BLENDS DE PHB E SEUS COPOLÍMEROS: MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 438-446, 2010.

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](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003).

REDDY, C. S. K. et al. Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 137–146, Maio 2003. ISSN PII: S09 6 0-8 5 24 (0 2)0 02 1 2- 2.

REN, J. **Biodegradable Poly(Lactic Acid):** Synthesis, Modification, Processing and Applications. Beijing: Tsinghua University Press, 2010.

ROSA, D. D. S.; PENTEADO, D. F.; CALIL, M. R. Propriedades Térmicas e Biodegradabilidade de PCL e PHB em pool de fungos. **REVISTA DE CIÊNCIA & TECNOLOGIA**, v. 15, p. 75-80, Junho 2000.

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

SINHA, V. R. et al. Poly--caprolactone microspheres and nanospheres: an overview. **International Journal Of Pharmaceutics**, v. 278, n. 1, p. 1-23, 2004. ISSN doi:10.1016/j.ijpharm.2004.01.044.

SÖDERGARD, A.; STOLT, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 1123-1163, Fevereiro 2002. ISSN PII: S0079-6700(02)00012-6.

SOSA, A. V.; OCHOA, J.; PEROTTI, N. I. Modeling of direct recovery of lactic acid from whole broths by ion exchange adsorption. **Bioseparation**, v. 9, p. 283-289, Janeiro 2001.

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.

TAKAYAMAA, T.; TODO, M.; TSUJI, H. Effect of annealing on the mechanical properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI polymer blends. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 4, n. 3, p. 255–260, Abril 2011. ISSN doi:10.1016/j.jmbbm.2010.10.003.

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.

VAN PUYVELDE, P.; VELANKAR, S.; MOLDENAERS, P. Rheology and morphology of compatibilized polymer blends. **Current Opinion In Colloid & Interface Science**, v. 6, p. 457-463, 2001.

WANG, D. et al. Compatibilization and morphology development of immiscible ternary polymer. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 191-200, 2011. ISSN doi:10.1016/j.polymer.2010.11.019.

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 BLENDA PET/PS E PET/SAN**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE. Campina Grande, p. 278. 2007.

WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S. **AÇÃO ANTI-NUCLEANTE DO PS E DO SAN NA CRISTALIZAÇÃO A FRIO DO PET**. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros. Campina Grande: [s.n.]. 2007. p. 1-9.

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

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.

ZEE, M. V. D. Biodegradability of Polymers – Mechanisms and Evaluation Methods. In: BASTIOLI, C. **Handbook of biodegradable polymers**. Reino Unido: Rapra technology limited, v. Único, 2005. Cap. 1. ISBN ISBN: 1-85957-389-4.

ZENG, J.-B.; LI, K.-A.; DUB, A.-K. Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends. **The Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 32546–32565, 2015. ISSN DOI:10.1039/c5ra01655j.

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.