

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

MARCOS VINÍCIUS BATISTA NICOLINO

**Blendas biodegradáveis de poli (butileno succinato-co-adipato) e poli ( $\epsilon$ -  
caprolactona) processadas por extrusão reativa**

São Carlos

2019



MARCOS VINÍCIUS BATISTA NICOLINO

**Blendas biodegradáveis de poli (butileno succinato-co-adipato) e poli ( $\epsilon$ -caprolactona) processadas por extrusão reativa**

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

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

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Associada Márcia Cristina Branciforti

**VERSÃO CORRIGIDA**

São Carlos

2019

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

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

N644b Nicolino, Marcos Vinicius Batista  
Blendas biodegradáveis de poli (butileno succinato-co-adipato) e poli (caprolactona) processadas por extrusão reativa / Marcos Vinicius Batista Nicolino; orientadora Márcia Cristina Branciforti. São Carlos, 2019.

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, 2019.

1. Poli (butileno succinato-co-adipato). 2. Poli (caprolactona). 3. Blenda polimérica. 4. Extrusão reativa. 5. Compatibilização. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

## FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **MARCOS VINÍCIUS BATISTA NICOLINO**.

Título da dissertação: "Blendas biodegradáveis de poli (butileno succinato-co-adipato) e poli (ε-caprolactona) processadas por extrusão reativa".

Data da defesa: 10/06/2019.

### Comissão Julgadora:

### Resultado:

Prof. Associado **Marcia Cristina Branciforti**  
**(Orientador)**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

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

Aprovado

Profa. Dra. **Suzan Aline Casarin**  
(Escola Superior de Tecnologia e Educação de Porto Ferreira/ASSER)

Aprovada

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

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:  
Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**



*A minha mãe Conceição Nicolino,  
por ser meu maior exemplo de  
amor, perseverança e resiliência.*





## AGRADECIMENTOS

A Deus, essência invisível que ilumina meus passos e torna possível minhas realizações.

À Prof.<sup>a</sup> Márcia Branciforti pela orientação acadêmica, parceria de trabalho, paciência, preocupações e anseios dedicados a mim e a minha pesquisa.

À Universidade de São Paulo/ Campus São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais e PPGCEM por todos os recursos que possibilitaram o desenvolvimento da pesquisa e pessoal.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado e apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao Ricardo Gomes, grande facilitador das técnicas empregadas na pesquisa.

Aos professores José Alexandrino de Sousa e Alessandra de Almeida Lucas por abrirem as portas do laboratório de processamento de polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e a Osvaldo Francisco de Souza Junior pela operação da extrusora duplarrosca.

Ao Prof. Davinson Mariano da Silva pela disponibilidade da mini-injetora do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (Fatec) – SP, e ao Silvano Leal dos Santos pela operação do equipamento.

Ao Prof. Sebastião Canevarolo Jr. por conceder a utilização do sistema de microscopia óptica de luz polarizada com placas aquecidas (DEMa/ UFSCar) e aos seus alunos Thiago Manha Gasparini e Rayana Larissa Vasconcelos pela operação do equipamento.

Aos professores Antônio José Félix de Carvalho e Marcelo Aparecido Chinelatto pelas discussões e utilização de equipamentos no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos e a Lucas Henrique Staffa pela operação do microscópio eletrônico de varredura.

Aos amigos e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC; companheiros do HandCaaso e velhos amigos de Guáira.

Aos meus irmãos da República Tira Gosto nos anos de 2017 a 2019: “Hindu, Bia, Branca, Banza, Pus, Balota, Matias, Serginho, Kibebe, Pé”, e os visitantes Adrian Isaias Banda Veloz (EQU) e Jhoann Andrey Muñoz Barrera (COL).

À Wana Dorigo, companheira singular, força e luz nos “dias de luta, dias de glória”.

À minha mãe Conceição Nicolino e irmão Lucas Henrique Nicolino pelo apoio, incentivo e encorajamento na busca pelos meus objetivos.



## RESUMO

NICOLINO, M. V. B. **Blendas biodegradáveis de poli (butileno succinato-co-adipato) e poli ( $\epsilon$ -caprolactona) processadas por extrusão reativa.** 2019. 92 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

A utilização em massa dos materiais poliméricos aliada a má gestão dos seus resíduos têm causado impacto ambiental inestimável à humanidade. Assim, busca-se maneiras de minimizar este impacto. Dentre elas, o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis se mostra como uma alternativa viável. Entretanto, esses polímeros geralmente apresentam propriedades inferiores comparados aos polímeros convencionais. Este trabalho aborda o desenvolvimento de uma blenda entre o poli (butileno succinato-co-adipato) (PBSA) e a poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), a partir de extrusão reativa, visando formação de morfologia coesa e estável, com consequente melhoria de propriedades mecânicas. Fixou-se a concentração da blenda PBSA/PCL em 60/40 (%/% em massa), a qual foi processada em extrusora duplarrosca, empregando concentrações do agente catalisador titanato tetrabutila ( $\text{TiOBu}$ )<sub>4</sub> (TBT) de 0%, 0,1%, 0,3% e 0,5% em massa sobre a massa dos polímeros. Os materiais extrudados foram submetidos a moldagem por injeção para obtenção de corpos de prova e posterior caracterização. A espectroscopia de infravermelho revelou que as cadeias poliméricas tiveram modificações indicativas de geração de copolímeros. Medidas de índice de fluidez apresentaram indícios de aumento de viscosidade do fundido para maiores concentrações de TBT. Os ensaios de tração mostraram que maiores concentrações de TBT geraram blendas com melhor desempenho sob escoamento em tensão e deformação. A análise térmica dinâmico-mecânica apontou maior módulo de armazenamento da blenda contendo 0,5 % em massa de TBT (T05), em relação à blenda sem TBT, a temperatura ambiente. Os resultados de calorimetria exploratória diferencial mostraram aumento da temperatura de cristalização das blendas, comparadas aos polímeros puros, bem como menor cristalinidade total para blenda T05. A microscopia óptica de luz polarizada caracterizou morfologia mais dispersa para as blendas com maiores concentrações de TBT, e a microscopia eletrônica de varredura identificou microestruturas fibrilares interligando as fases de PBSA e PCL para blenda T05. O ensaio de biodegradação demonstrou que a presença do TBT aumenta a taxa de perda de massa da blenda. A aplicação de TBT na extrusão reativa de blendas PBSA/PCL se mostrou como uma opção viável para compatibilização do sistema.

Palavras-chave. Poli (butileno succinato-co-adipato) (PBSA). Poli (caprolactona) (PCL).

Blenda polimérica. Extrusão reativa. Compatibilização.



## ABSTRACT

NICOLINO, M. V. B. **Reactive extrusion of poly (butylene succinate-co-adipate) and poly ( $\epsilon$ -caprolactone) biodegradable blends.** 2019. 92 p. Thesis (Master Degree) – São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2019.

The large-scale use of polymer materials allied to their poor waste management have been inducing enormous environmental impact to human kind. Therefore, many efforts in plastics life cycle have been employed to reduce this impact. The development of biodegradable polymer showed to be a viable alternative. However, these materials generally present reduced value properties when compared to commodity plastics. This research covers the development of a polymer blend of poly (butylene succinate-co-adipate) (PBSA) and poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), processed by reactive extrusion, which aimed the formation of cohesive and stabilized morphology and consequently improved mechanical properties. PBSA/PCL concentration was fixed in 60/40 (%/% wt.) and processed by twin-screw equipment. Titanium butoxide ( $\text{TiOBu}$ )<sub>4</sub> (TBT) was used as catalyst in 0%, 0,1% , 0,3% and 0,5% over polymers mass. These materials were subjected to injection molding to obtain specimens for characterization techniques. Infrared spectroscopy revealed polymeric chain modifications indicating copolymer generation. Melt flow index presented clues of viscosity increase in blends with higher TBT concentrations. The tensile tests showed that higher concentrations of TBT provide better mechanical performance in yielding stress and deformation. The dynamic thermal mechanical analysis exhibited the highest storage modulus for the blend with maximum concentration of TBT (sample T05) at room temperature. The results of differential scanning calorimetry showed the blending process increased the crystallization temperature of the blends, when compared to pure polymers, as well as the lowest total crystallinity for the T05 sample. Polarized light optical microscopy characterized a more disperse morphology of blends with higher concentrations of TBT, meanwhile scanning electron microscopy identified fibrillar microstructures interconnecting the PBSA and PCL phases. The biodegradation test showed the presence of TBT increases the mass loss rate of the blend. The use of TBT in reactive extrusion of PBSA/PCL blends proved to be a viable option for system compatibilization.

Keywords: Poly (butylene succinate-co-adipate) (PBSA). Poly (caprolactone) (PCL). Polymer blend. Reactive extrusion. Compatibilization.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma de classificação dos polímeros segundo literatura internacional.	23
Figura 2 - Estrutura química do PBSA.	24
Figura 3 - Estrutura química da PCL.	25
Figura 4 - Esquema de diagrama de fases com temperatura de solução crítica superior e inferior.	30
Figura 5 - Mecanismos de supressão da coalescência. a) Por tensões de Marangoni. b) Por compressão das cadeias dos compatibilizantes na superfície da gota.	33
Figura 6 – Transreações comuns em poliésteres.	36
Figura 7 - Estrutura química do TBT.	37
Figura 8 - Perfil de rosca utilizado na extrusão das blendas.	41
Figura 9 - Montagem do experimento de biodegradação.	46
Figura 10 - Valores médios e desvio padrão de índice de fluidez das formulações. Ensaio realizado a 105 °C e 1,2 kg de carga.	48
Figura 11 - Espectrogramas FTIR para PBSA, PCL e blendas T00, T01, T03 e T05.	49
Figura 12 - Espectros de FTIR para PBSA, PCL e blendas T00 e T05. Região entre 1850 e 1600 cm <sup>-1</sup> .	51
Figura 13- Esquema proposto para transesterificação entre PBSA e PCL.	52
Figura 14 – Espectros de FTIR para PBSA, PCL e blendas T00 e T05. Região entre 3100 e 2700 cm <sup>-1</sup> .	53
Figura 15 - Espectros de FTIR para PBSA, PCL e blendas T00 e T05. Região de 3550 a 3350 cm <sup>-1</sup> .	54
Figura 16 - Valores médios de módulo elástico e tensão no escoamento das blendas.	55
Figura 17 - Valores médios de deformação na ruptura e deformação no escoamento das blendas.	55
Figura 18 - Fotografias dos corpos de prova ensaiados por tração das amostras a) T00 e b) T05.	58
Figura 19 - Curvas de tan ( $\delta$ ) em função da temperatura para as blendas estudadas.	59
Figura 20 - Curvas de E' em função da temperatura para as blendas estudadas.	61
Figura 21 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura para PBSA, PCL e blendas (2° aquecimento).	62
Figura 22- Curvas de fluxo de calor em função da temperatura para PBSA, PCL e blendas (1° resfriamento).	65
Figura 23– Micrografias MOLP obtidas durante o resfriamento da PCL nas temperaturas a) 50 °C, b) 43 °C e c) 40 °C. Ampliação de 5x.	67
Figura 24 – Micrografias MOLP obtidas durante o resfriamento do PBSA nas temperaturas a) 65 °C e b) 45 °C. Ampliação de 5x.	68
Figura 25 - Micrografia MOLP obtida durante o aquecimento do PBSA a 97 °C. Ampliação de 5x.	69
Figura 26 - Micrografias MOLP obtidas a 75 °C durante o resfriamento das blendas a) T00, b) T01, c) T03 e d) T05. Ampliação de 5x.	69
Figura 27 - Micrografias MOLP obtidas a 50 °C durante o resfriamento das blendas a) T00, b) T01, c) T03, d) T05. Ampliação de 5x.	70
Figura 28 - Micrografias MOLP obtidas a 37,5 °C durante o resfriamento das blendas a) T00, b) T01, c) T03, d) T05. Ampliação de 5x.	72
Figura 29 - Micrografias MEV do PBSA puro.	73
Figura 30 - Micrografias MEV da PCL pura.	74
Figura 31 - Micrografias MEV das blendas a) T00; b) T01; c) T03 e d) T05.	75
Figura 32 - Micrografias MEV das blendas a) T00; b) T01; c) T03 e d) T05.	77
Figura 33 - Micrografia MEV das blendas a) T00 e b) T05.	78
Figura 34 - Fotografia dos corpos de prova das blendas após diferentes períodos de enterramento.	79
Figura 35 - Comparação do valor percentual médio de perda de massa, e desvio padrão, em função dos dias de enterramento para as blendas.	80





## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais propriedades dos polímeros utilizados no trabalho	39
Tabela 2 - Parâmetros de processo da moldagem por injeção dos corpos de prova.	41
Tabela 3 - Relação dos picos encontrados nos espectrogramas e suas respectivas atribuições.	50
Tabela 4 - Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração: tensão máxima ( $\sigma_y$ ), tensão na ruptura ( $\sigma_r$ ), módulo elástico (E), deformação no escoamento ( $\epsilon_y$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon_r$ )	56
Tabela 5 - Valores de Tg dos polímeros presentes nas blendas estudadas.	60
Tabela 6 - Temperaturas de fusão ( $T_m$ ), entalpias de fusão ( $\Delta H_m$ ), entalpias de cristalização a frio ( $\Delta H_{cc}$ ) e cristalinidade ( $X_c$ ) para PBSA, PCL e suas blendas.	64
Tabela 7 - Temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e entalpias de cristalização ( $\Delta H_c$ ) para PBSA, PCL e blendas.	65

---



# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>19</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>21</b>
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>21</b>
3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	22
3.2 POLI (BUTILENO SUCCINATO-CO-ADIPATO) (PBSA)	24
3.3 POLI (E-CAPROLACTONA) (PCL)	25
3.4 BLENDS PBSA/PCL	26
3.5 BIODEGRADAÇÃO	26
3.6 BLENDS POLIMÉRICAS	28
3.7 MISCIBILIDADE DE BLENDS POLIMÉRICAS	28
3.8 COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS	31
3.9 COMPATIBILIZAÇÃO REATIVA	34
3.9.1 Compatibilização por reações de redistribuição	35
3.9.2 Titanato tetrabutílica	37
<b>4 METODOLOGIA</b>	<b>39</b>
4.1 MATERIAIS	39
4.2 PREPARAÇÃO DAS BLENDS	39
4.2.1 EXTRUSÃO	40
4.2.2 MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA	41
4.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS MATERIAIS	41
4.4.1 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)	42
4.4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	42
4.4.3 ENSAIO DE TRAÇÃO	42
4.4.4 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)	43
4.4.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	43
4.4.6 MICROSCOPIA ÓPTICA COM LUZ POLARIZADA (MOLP)	44
4.4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	44
4.4.8 AVALIAÇÃO DE BIODEGRADAÇÃO	45
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>47</b>
5.1 ASPECTOS DE PREPARAÇÃO DAS BLENDS	47
5.2 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)	47

<b>5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)</b>	<b>49</b>
<b>5.4 ENSAIO DE TRAÇÃO</b>	<b>54</b>
<b>5.5 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)</b>	<b>58</b>
<b>5.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)</b>	<b>62</b>
<b>5.7 MICROSCOPIA ÓPTICA POR LUZ POLARIZADA (MOLP)</b>	<b>66</b>
<b>5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</b>	<b>73</b>
<b>5.9 ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO</b>	<b>78</b>
<b>6 CONCLUSÕES</b>	<b>81</b>
<b>7 LIÇÕES APRENDIDAS E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>85</b>
<b>APÊNDICE A – VALORES OBTIDOS NO ENSAIO DE MFI</b>	<b>90</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O avanço da tecnologia permitiu ao ser humano o desenvolvimento de materiais poliméricos nas mais diversas áreas, com aplicações de alto valor agregado até produtos de uso cotidiano. Desde de 1950 até o presente, o aumento na produção e consumo destes materiais se deu em ordem exponencial. A associação europeia dos fabricantes de plástico (PlasticsEurope) estima que a produção de plásticos foi de 2 milhões de toneladas em 1950 a 322 milhões de toneladas em 2015 (ASSOCIATION OF PLASTICS MANUFACTURERS IN EUROPE; EUROPEAN ASSOCIATION OF PLASTICS RECYCLING AND RECOVERY ORGANISATIONS, 2016).

Ao passo que se aumentam a produção e consumo dos polímeros, aumenta também a geração de resíduos. Em vista dessa demanda, indústria e comunidade científica têm buscado maneiras de minimizar os impactos do plástico. Uma delas é a produção de polímeros biodegradáveis, que sejam capazes de substituir os convencionais, com a vantagem de se degradarem no ambiente muito mais rápido que estes últimos. Entretanto, os polímeros biodegradáveis frequentemente apresentam propriedades de resistência mecânica e termomecânica inferiores, maiores dificuldades de processamento e custo mais alto de produção, exigindo maiores desenvolvimentos para atingirem um nível de competição comercial com os tradicionais (SHEN; HAUFE; PATEL, 2009).

As pesquisas desenvolvidas em polímeros biodegradáveis possuem grande foco em blendas poliméricas, pois é uma alternativa vantajosa economicamente comparada ao desenvolvimento de novos polímeros. Publicações recentes abordam os materiais biodegradáveis desenvolvidos (GIGLI et al., 2016), os processos utilizados (FORMELA et al., 2018), as modificações para melhoria de propriedades (ZENG; LI; DU, 2015), as aplicações desses materiais (MUTHURAJ; MISRA; MOHANTY, 2018), bem como questões mercadológicas (LAYCOCK et al., 2017; KRIEG et al., 2018) e a eficiência desses materiais como alternativa ao problema do resíduo plástico (EMADIAN; ONAY; DEMIREL, 2016; CHINAGLIA; TOSIN; DEGLI-INNOCENTI, 2018).

O poli (butileno succinato-co-adipato) (PBSA) e a poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) são polímeros capazes de sofrer biodegradação por uma ampla diversidade de micro-organismos e em meios variados, mostrando-se como bons candidatos a substituição de polímeros convencionais, como o polietileno de baixa densidade (PEBD) (GHANBARZADEH; ALMASI, 2013). Ambos os polímeros apresentam relevância na literatura científica, PBSA (THIRUNAVUKARASU et al., 2016; PRADEEP et al., 2017; VYTEJCKOVA et al., 2017);

PCL (LIU; ZHOU, 2015; MONTEIRO et al., 2016; GARCIA-GARCIA et al., 2017) sendo utilizados no desenvolvimento de blendas poliméricas com outros polímeros biodegradáveis (tal como poli (ácido lático) (PLA) e poli (hidroxibutirato) (PHB), entre outros) e ou compósitos, porém são poucos os estudos que abordem blendas de PBSA/PCL (JOHN; MANI; BHATTACHARYA, 2002; SIMÃO; BELLANI; BRANCIFORTI, 2017).

Em pesquisa anterior a este trabalho, blendas de PBSA e PCL em diversas concentrações, produzidas por solução em solvente, revelaram que poderiam ter suas propriedades ajustadas com dependência na concentração de cada polímero, oferecendo taxas de biodegradação maiores que para os polímeros puros (NICOLINO; PASSOS; BRANCIFORTI, 2019). A pesquisa motivou o desenvolvimento de blendas PBSA/PCL com morfologia compatibilizada por extrusão reativa, visando uma blenda com desempenho mecânico superior aos polímeros que a constituem, e que apresente maior biodegradação que estes separadamente.

Neste trabalho foram utilizados os polímeros PBSA e PCL em uma concentração de massa fixa (60/40 em %/% de massa), em que se avaliou o efeito da adição do agente catalisador de transesterificação, titanato tetrabutila (TBT), no intuito de que este promovesse a compatibilização da blenda e melhoria de propriedades a partir da morfologia estabilizada, sem perda da capacidade de biodegradação melhorada da blenda PBSA/PCL.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Desenvolver blenda polimérica biodegradável de poli (butileno succinato-co-adipato) e poli ( $\epsilon$ -caprolactona), avaliando a influência da adição de agente catalisador de transesterificação titanato tetrabutila em extrusão reativa.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Preparar blendas de PBSA/PCL com concentração de massa fixa em 60%/40% com diferentes teores de TBT (0%, 0,1%, 0,3% e 0,5% sobre a massa da blenda) por extrusão em equipamento duplarrosca.
- Mensurar a fluidez das blendas fundidas por índice de fluidez (MFI).
- Analisar a estrutura química das blendas preparadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).
- Avaliar o comportamento mecânico das blendas por ensaios de tração.
- Caracterizar as propriedades térmicas e termomecânicas a partir das técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).
- Averiguar a morfologia das blendas por técnicas de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Avaliar a capacidade de biodegradação dos materiais em solo compostado por cálculo da perda de massa.

## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Esta seção tem o objetivo de estabelecer uma base teórica para o bom entendimento deste estudo, bem como elencar as pesquisas que têm sido realizadas na área, de modo a apresentar o estado da arte envolvendo os polímeros PBSA e PCL e o catalisador TBT utilizado.

### 3.1 Polímeros biodegradáveis

Os materiais poliméricos são conhecidos do homem há centenas de anos, com registros de uso de graxas nas civilizações egípcias e romanas, sem falar na utilização de tecidos de fibras naturais e do couro. Na era dos descobrimentos, disseminou-se o uso do látex, o qual permaneceu restrito até a descoberta do processo de vulcanização no século XIX, mesmo século em que se criou os primeiros polímeros semissintéticos. No início do século XX, obteve-se o primeiro polímero sintético, e desde então a criação de novos polímeros evoluiu de forma exponencial até os dias de hoje (CANEVAROLO JR., 2006). Esta grande evolução se deu com o aperfeiçoamento de síntese, processamento, aditivação, etc., fazendo com que a utilização desses materiais alcançasse inúmeras aplicabilidades. O uso do “plástico” passou a se tornar vilão com o crescente impacto ambiental causado por sua utilização sem preocupação com o correto tratamento dos resíduos, sem comentar que os polímeros sintéticos originam-se a partir de fontes não renováveis, que são extinguíveis e promovem a emissão de gases de efeito estufa.

Neste contexto, buscam-se polímeros mais sustentáveis, que possam oferecer menos impacto ambiental nas etapas de síntese, processamento e pós-consumo. Os avanços dessas demandas são visíveis e já se vê no noticiário iniciativas comerciais e políticas. A partir disso, decorre-se a necessidade de categorizar os polímeros para melhor entendimento.

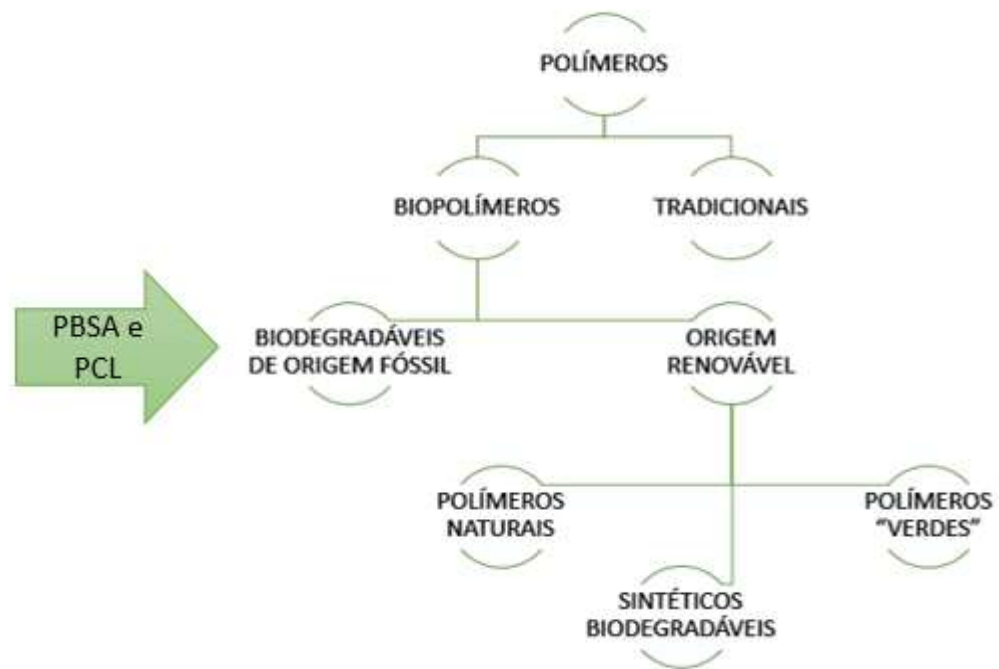
Os polímeros duráveis (não biodegradáveis) e advindos de fontes fósseis como o petróleo são geralmente chamados de polímeros convencionais ou tradicionais. Dos polímeros convencionais, alguns têm sido desenvolvidos e sintetizados a partir de fonte renovável, aos quais atribui-se o termo “polímeros verdes” (BRITO et al., 2011). No Brasil, o termo bioplástico ou biopolímero se refere a todos aqueles polímeros produzidos a partir de fontes renováveis (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008), enquanto que na Europa, a designação se estende também aos polímeros biodegradáveis advindos de fontes fósseis (EMADIAN; ONAY; DEMIREL, 2016; EUROPEAN BIOPLASTICS, 2019).

Dessa maneira, categorizam-se os polímeros biodegradáveis entre aqueles advindos de fontes renováveis e polímeros sintéticos de fontes fósseis (MUTHURAJ; MISRA; MOHANTY, 2018). Alguns autores subdividem ainda os polímeros biodegradáveis em polímeros naturais, advindos de fontes renováveis com alguma modificação para aplicação (exemplos: celulose, amido termoplástico (TPS), proteínas, poli (hidroxialcanoatos) (PHAs)); em biossintéticos, produzidos sinteticamente a partir de fontes renováveis (exemplos: PLA, polietileno (PE) verde e poli (etileno tereftalato) (PET) verde); e em quimiossintéticos, polímeros biodegradáveis gerados a partir de fonte fóssil (exemplos: poli (butileno



succinato)(PBS), poli (butileno tereftalato-co-adipato)(PBAT), poli (butileno succinato-co-adipato) (PBSA) e poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013). A figura 1 apresenta um fluxograma que elucida a categorização segundo o padrão europeu.

Figura 1 - Fluxograma de classificação dos polímeros segundo literatura internacional.



Fonte: próprio autor.

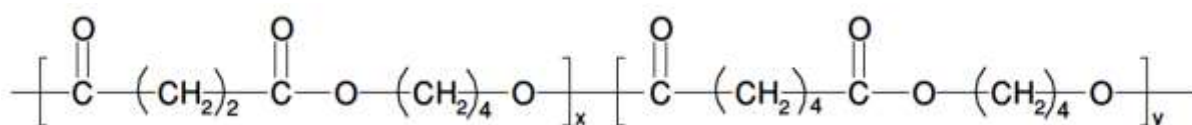
É válido ressaltar que o termo biomaterial está associado a materiais voltados às aplicações médicas, o qual também inclui os polímeros tradicionais, além de ligas metálicas e cerâmicas. Portanto, deve-se evitar chamar os bioplásticos desse modo.

Este trabalho trata de polímeros de origem fóssil, cuja biodegradabilidade se atribui a presença de funções hidrolisáveis na cadeia, como éster, amida ou uretana, assumindo condições adequadas para biodegradação. Desta variedade de polímeros destacam-se os poliésteres alifáticos, os quais são produzidos a partir da reação de abertura de anel ou de policondensação de dióis e diácidos carboxílicos, permitindo a utilização de uma ampla diversidade de monômeros e conseqüentemente polímeros de propriedades bastante variadas (VROMAN; TIGHZERT, 2009). O presente trabalho, destaca o poli (butileno succinato-co-adipato) (PBSA) e a poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) como alvos da pesquisa.

### 3.2 Poli (butileno succinato-co-adipato) (PBSA)

O PBSA é um copoliéster produzido a partir da reação de policondensação do 1,4-butanodiol na presença dos ácidos succínico e adípico (FUJIMAKI, 1998). Esta metodologia de síntese faz com que o PBSA possua propriedades intermediárias a de seus polímeros precursores poli (butileno succinato) (PBS) e poli (butileno adipato) (PBA). A estrutura química do PBSA é exibida na figura 2.

Figura 2 - Estrutura química do PBSA.



Fonte: Avérous e Pollet (2012).

O PBSA possui caráter semicristalino e hidrofóbico, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_m$ ) em torno de  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  e  $94\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. A sua resistência mecânica a tração é cerca de 50% a do homopolímero PBS, indicada na literatura por 34 Mpa, porém o PBSA apresenta maior resistência ao impacto (400 J/m contra 300 J/m para o PBS) e alongação na fratura (807% contra 560% para o PBS). Suas propriedades mecânicas são comparáveis ao do poli (etileno de baixa densidade) (PEBD) (XU; GUO, 2010). Além disso, o PBSA apresenta taxa de biodegradação maior que a do PBS, com 106 dias para perda de 100% de sua massa, comparada a 181 dias para o PBS (comparação realizada em condições especiais pelos fornecedores) (SHOWA DENKO, 2019).

O PBSA foi desenvolvido principalmente para aplicações agrícolas, que exijam maior biodegradabilidade, em detrimento da resistência mecânica atribuída ao PBS. Também é possível utilizá-lo como substituto ao PEBD, oferecendo propriedades similares e sendo ainda ecologicamente sustentável. Neste caso, é necessário desenvolver novos métodos para redução dos custos de síntese e produção, tornando o PBSA mais atrativo economicamente que o polímero convencional (PEBD). Atualmente, o PBSA é utilizado na agricultura como filmes de cobertura e em sacos de compostagem, no setor de embalagens e em produtos de higiene.

Apesar de as matérias-primas para produção dos ácidos succínico e adípico e do 1,4-butanodiol serem de origem fóssil, já existe tecnologia para produção destes materiais a partir de fontes renováveis, excluindo o petróleo da cadeia produtiva do PBSA. Infelizmente, estes

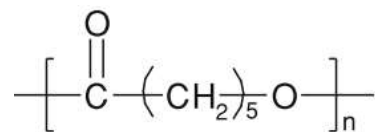
materiais ainda não estão disponíveis de forma atrativa em relação aos de origem fóssil (GIGLI et al., 2016).

Pesquisas têm sido desenvolvidas visando ampliar o escopo de aplicação do PBSA para embalagens de alimentos (VYTEJCKOVA et al., 2017) e membranas (CHEN; MA; ZHANG, 2016; KUMAR; MADRAS; BOSE, 2018), incluindo estudos de avaliação de blendas poliméricas para estes fins com o PLA (MESSIN et al., 2017; PRADEEP et al., 2017; NOFAR; OGUZ; OVALI, 2019), PLA e PHB (GARCIA-CAMPO et al., 2019). Outra aplicação inclui o PBSA como plastificante para o poli (cloreto de vinila) (PVC) (AVALOS; HAKKARAINEN; ODELIUS, 2017).

### 3.3 Poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL)

A PCL é sintetizada a partir da polimerização de abertura de anel da  $\epsilon$ -caprolactona. Sua estrutura química está exibida na figura 3.

Figura 3 - Estrutura química da PCL.



Fonte: Avérous e Pollet (2012).

A PCL apresenta caráter hidrofóbico, semicristalino e baixas temperaturas de transição (Tg de -60 °C e Tm de 60 °C), o que a leva a ser muito utilizada como plastificante de outros polímeros como o PVC ou polioli para aplicações em poliuretano (AVÉROUS; POLLET, 2012). Por outro lado, seu caráter biodegradável a torna atrativa no desenvolvimento de blendas com outros polímeros biodegradáveis, como, por exemplo, o PLA (FINOTTI; COSTA; CHINELATTO, 2016), PHB (PRZYBYSZ et al., 2018a, 2018b), PBS (CHEN; MA; ZHANG, 2016), resinas naturais (CHANG et al., 2018), entre outros. A PCL pura e suas blendas com diversos polímeros encontram aplicações em produtos descartáveis e na área agrícola, como sacos para compostagem e filmes de cobertura, bem como na área médica, na forma de fibras, filmes, *scaffolds* ou artefatos com aplicação em regeneração de tecidos, suturas e curativos, etc. (GOONOO; BHAW-LUXIMON; JHURRY, 2015; CHEN; JIANG; FENG, 2018).

### 3.4 Blendas PBSA/PCL

Apesar de extensamente estudada com outros polímeros, a literatura carece de estudos sobre blendas de PCL com PBSA. Assim, acredita-se que a produção e análise de uma blenda PBSA/PCL possa oferecer novos nichos de pesquisa e aplicação para estes polímeros. Estudos anteriores dos autores dessa pesquisa apresentaram blendas PBSA/PCL preparadas por dissolução em clorofórmio. Estas blendas foram avaliadas por DMTA, que confirmou a imiscibilidade entre os poliésteres. Além disso, as amostras foram submetidas a ensaio de biodegradação, cujos resultados mostraram que a concentração 60% PBSA/ 40% PCL (em massa) apresentou a maior taxa de perda de massa na biodegradação e propriedades mecânicas, avaliadas por DMTA, semelhantes ao PBSA puro (NICOLINO; PASSOS; BRANCIFORTI, 2019). Espera-se que a blenda desenvolvida neste trabalho amplie a aplicabilidade dos polímeros PBSA e PCL, oferecendo boa biodegradabilidade, somada a propriedades mecânicas superiores, conferidas pela extrusão reativa.

### 3.5 Biodegradação

A degradação de polímeros é entendida como qualquer variação física ou química promovida por fatores ambientais, tais quais umidade, calor, luz, oxigênio, radiação, etc., da qual decorre-se deterioração de funcionalidade. Essas variações englobam cisão de cadeias poliméricas, transformações químicas ou processos físicos, como a difusão de uma fase. Às variações decorrentes de atividade biológica, dá-se o nome de biodegradação (CANEVAROLO JR., 2006; SHAH et al., 2008).

Na biodegradação, o polímero é decomposto pela ação enzimática de micro-organismos (fungos e bactérias), sendo transformado em biomassa e compostos químicos simples, como água, dióxido de carbono e metano. Para sua ocorrência, é necessário que o polímero apresente características químicas e físicas de suscetibilidade à biodegradação, e que, o meio em que se encontra o polímero, ofereça as condições ótimas para atividade microbiana (SHAH et al., 2008). O processo de biodegradação envolve uma série de etapas, que podem ser interrompidas caso haja alterações no meio em que se desenvolve. As etapas compreendem, nesta ordem e concomitantemente, a biodeterioração, despolimerização (ou biofragmentação), assimilação e mineralização (LUCAS et al., 2008; EMADIAN; ONAY; DEMIREL, 2016).

A biodeterioração está correlacionada a modificação de propriedades do polímero devido à adesão de colônias de micro-organismos a sua superfície. Neste momento o polímero

também sofre modificação devido a fatores abióticos, como a hidrólise, causada pela umidade. Em contato com o polímero, os micro-organismos secretam enzimas capazes de quebrar as cadeias poliméricas (despolimerização/ biofragmentação), reduzindo drasticamente o peso molecular. Na assimilação, os fragmentos de cadeia são reconhecidos por receptores da célula microbiana, atravessam o citoplasma, são transportadas a organelas específicas e integram o metabolismo celular. O processo de mineralização está relacionado à excreção celular de moléculas simples, metabólitos e sais (LUCAS et al., 2008).

Para que um polímero seja suscetível a estes processos, ele deve conter uma gama de propriedades físicas e químicas que os propiciem. Estas propriedades estão relacionadas a estrutura química (peso molecular, presença de grupamentos químicos específicos, mobilidade e taticidade da cadeia polimérica – maior biodegradação para maior simplicidade da cadeia, desde que esta apresente ligações hidrolisáveis), física (Tg, cristalinidade, estrutura dos cristais – haverá maior biodegradação em estruturas menos compactas) e condições de superfície (área superficial, que quanto maior, possibilitará maior presença de micro-organismos, e propriedades de hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade, que alteram o mecanismo de ação dos micróbios) (TOKIWA et al., 2009). Além disso, um grande ponto em comum entre os polímeros biodegradáveis é a presença de ligações hidrolisáveis (por exemplo: éster, amina, amida, ureia e uretana). Estas ligações afetam a degradação duplamente, tanto pela degradação abiótica devido à presença de umidade, quanto pelo poder hidrolítico das enzimas secretadas pelos micro-organismos (LAYCOCK et al., 2017).

O PBSA e a PCL são polímeros que apresentam boas características voltadas para a biodegradação, com cadeias poliméricas oriundas de monômeros cujo tamanho adapta-se ao sítio ativo de enzimas, além disso, como poliésteres alifáticos, apresentam ligações éster hidrolisáveis (CHANDRA; RUSTGI, 1998). O copolímero PBSA apresenta ótima capacidade de biodegradação devido à presença das unidades de PBA em sua cadeia, tornando-a mais flexível e reduzindo sua cristalinidade, propiciando maior ação das enzimas em relação a seu predecessor comercial PBS, tornando o PBSA mais atrativo sob este ponto de vista (YANG; QIU; YANG, 2009). Pesquisas têm sido desenvolvidas visando entender melhor o mecanismo de degradação a níveis molecular e supramolecular do PBS e PBSA em diferentes condições ambientais (SZPARAGA et al., 2018).

Por sua vez, a PCL apresenta boas taxas de biodegradação hidrolítica e enzimática sob grande influência do teor de cristalinidade, com amplo repertório de micro-organismos e enzimas que a degradam (KHATIWALA et al., 2008). As propriedades de biodegradabilidade

do PBSA e da PCL podem ser colocadas em sinergia a partir da produção de uma blenda polimérica, com otimização de propriedades mecânicas, a partir da extrusão reativa.

### **3.6 Blendas poliméricas**

O conceito de blenda polimérica é definido como a mistura física de dois ou mais polímeros, ou copolímeros, no qual cada componente contribua com pelo menos 2 % da massa total do sistema. O desenvolvimento de blendas geralmente objetiva atribuir propriedades específicas ausentes em determinado polímero pela adição de um segundo, mostrando-se como alternativa mais viável economicamente que o desenvolvimento de novos polímeros ou a síntese por copolimerização. Além da melhoria na performance do polímero, o uso de blendas poliméricas pode melhorar aspectos secundários como a processabilidade, uniformidade de produtos e flexibilidade de produção (UTRACKI, 2003).

As blendas poliméricas podem ser produzidas por misturas não mecânicas, como a solução em um solvente comum, ou mecanicamente no estado fundido. O primeiro método faz referência a escalas muito pequenas e visando majoritariamente a produção de filmes finos para aplicações muito específicas. As misturas mecânicas no estado fundido estão relacionadas a processos mais robustos, objetivando alta produtividade. Neste método, os polímeros passam por mistura dispersiva (intensiva), que aplica campos de tensão sobre os domínios da fase dispersa, quebrando-os em tamanhos menores; e pela mistura distributiva (extensiva), responsável por dividir e homogeneizar o fundido (UTRACKI, 2003). Os equipamentos utilizados são os misturadores internos e reômetros, para pequena escala, e extrusoras monorroscas e duplarrosca para escalas maiores. Dentre estes, destaca-se a extrusora duplarrosca, por possuir maior capacidade de fusão, mistura e desvolatilização que as extrusoras de rosca simples (FORMELA et al., 2018). Neste trabalho, foi utilizada uma extrusora duplarrosca corrotacional para desenvolvimento das blendas.

Em geral, as blendas poliméricas são categorizadas em dois aspectos. Sob um olhar mais científico, em blendas miscíveis e imiscíveis, a depender de parâmetros termodinâmicos, e em um contexto mais mercadológico, quanto a compatibilidade.

### **3.7 Miscibilidade de blendas poliméricas**

O desenvolvimento de uma blenda polimérica envolve a mistura de pelo menos dois polímeros, portanto as blendas podem ser classificadas em miscíveis ou imiscíveis. A blenda

miscível é aquela que apresenta uma única fase até o nível molecular, sendo chamada também de solução sólida, enquanto que as blendas imiscíveis apresentam separação de fases (UTRACKI, 2002). A miscibilidade de uma blenda está relacionada a natureza termodinâmica da mistura, que é regida pela variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G_m$ ) no sistema, representada pela equação 1:

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

Na equação 1,  $\Delta H_m$  representa a variação de entalpia do sistema, T a temperatura do sistema e  $\Delta S_m$  a variação de entropia do sistema. Quando  $\Delta G_m$  é positivo, a mistura formada possui separação de fases, ou seja, é imiscível. A mistura formada será totalmente miscível se o valor de  $\Delta G_m$  for negativo e, sua segunda derivada relacionada a concentração volumétrica do segundo componente ( $\varphi_2$ ) for positiva, condição representada na equação 2 (P expressa a pressão do sistema) (AKCELRUD, 2007):

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_2^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

Grande parte das blendas poliméricas formadas compõe sistemas imiscíveis devido à alta massa molar dos polímeros envolvidos, advindas do alto grau de polimerização. Essa característica proporciona pequena variação de entropia ( $\Delta S_m$ ), representada na equação 3 (R expressa a constante dos gases; V, o volume da blenda,  $V_R$ , volume de referência, geralmente o volume molar da menor unidade repetitiva;  $\varphi_i$ , fração volumétrica do polímero 1 ou 2 e  $x_i$ , o grau de polimerização do polímero 1 ou 2):

$$\Delta S_m = \left( \frac{R \cdot V}{V_R} \right) \cdot \left[ \left( \frac{\varphi_1}{x_1} \right) \ln(\varphi_1) + \left( \frac{\varphi_2}{x_2} \right) \cdot \ln(\varphi_2) \right] \quad (3)$$

Dessa maneira, para ocorrer miscibilidade ( $\Delta G_m < 0$ ), a variação de entalpia do sistema ( $\Delta H_m$ ) deve ser menor ou igual a zero, ou mesmo possuir um valor positivo pequeno, o que implica em um alto número de interações intermoleculares entre os componentes (ligações de hidrogênio ou forças dipolares, por exemplo), como pode ser observado na equação 4, correspondente a expressão da entalpia de mistura ( $X_{ij}$  representa o parâmetro de interação de Flory-Huggins; i e j diz respeito aos polímeros componentes do sistema):

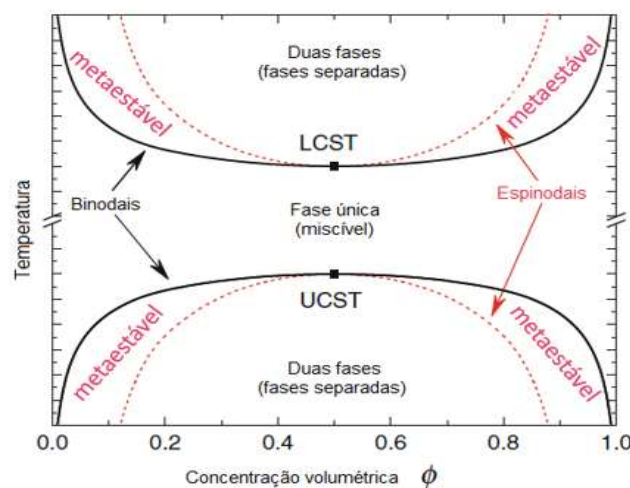
$$\Delta H_m = R \cdot T \cdot \left( \frac{V}{V_R} \right) \cdot X_{ij} \cdot \varphi_i \cdot \varphi_j \quad (4)$$

Como consequência, o aumento de massa molar eleva a imiscibilidade do sistema. Sumarizando, a equação da energia livre de Gibbs passa a ser representada pela equação 5 (AKCELRUD, 2007):

$$\Delta G_m = \left( \frac{R \cdot T \cdot V}{V_R} \right) \left[ \left( \frac{\varphi_1}{x_1} \right) \ln(\varphi_1) + \left( \frac{\varphi_2}{x_2} \right) \cdot \ln(\varphi_2) + X_{12} \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2 \right] \quad (5)$$

A partir dos parâmetros destacados, desenvolveram-se diagramas de fases para elucidar os sistemas de mistura. No diagrama, existem três regiões de diferentes graus de miscibilidade: a região miscível, de fase única, entre duas curvas binodais; a região de metaestabilidade entre as binodais e as espinodais; e a região de separação de fases cercada pelas curvas espinodais. O diagrama apresenta duas temperaturas de solução críticas: a altas temperaturas a “temperatura crítica de solução inferior” (*lower critical solution temperature, LCST*) e a baixas temperaturas a “temperatura crítica de solução superior” (*upper critical solution temperature, UCST*). Para blendas poliméricas, a UCST geralmente se encontra abaixo da Tg dos polímeros, e não influencia no sistema de mistura, pois os polímeros não possuem mobilidade para separar fases. A separação de fases pode resultar em uma morfologia de fase contínua com domínios de fase dispersa, ou mesmo na continuidade de ambas as fases, denominada morfologia cocontínua (AKCELRUD, 2007; UTRACKI; WILKIE, 2014). Um exemplo é exibido na figura 4.

Figura 4 - Esquema de diagrama de fases com temperatura de solução crítica superior e inferior.



Fonte: adaptado de Utracki e Wilkie (2014).



Grande parte das blendas poliméricas formadas são imiscíveis, e muito embora a definição termodinâmica esteja bem estabelecida, ainda se discute sobre métodos de detecção da miscibilidade e o grau de heterogeneidade. A literatura destaca dois métodos, o primeiro deles refere-se a opacidade, fazendo uso de espalhamento de luz, porém tal método oferece informações limitadas, principalmente tratando-se de polímeros semicristalinos. Assim, o segundo método, relacionado a medição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), é o mais amplamente utilizado e aceito, pois trata-se de uma propriedade relativamente fácil de ser encontrada (UTRACKI; WILKIE, 2014).

É bem estabelecido que a apresentação de uma  $T_g$  intermediária a dos polímeros componentes da blenda é resultado de uma blenda miscível, enquanto que a aferição de duas  $T_g$ s, representa imiscibilidade. As dificuldades de medida estão relacionadas a uma concentração muito baixa em massa de um dos polímeros, a proximidade entre as  $T_g$ s dos componentes, ou ainda quando a fase dispersa (heterogeneidade) se encontra da ordem de 30 nm ou menor. A aferição da  $T_g$  representa um método seguro para avaliação de blendas, mas deve ser utilizado com apoio de técnicas mais avançadas (exemplo: espectroscopia ou microscopia eletrônica), em consideração às dificuldades citadas (UTRACKI; WILKIE, 2014).

A grande maioria das blendas poliméricas formam sistemas imiscíveis, cuja performance dependerá dos componentes e suas concentrações, bem como da morfologia formada por estes. Dessa maneira, considerando a sinergia de propriedades, o processo de mistura deve se utilizar de um bom método de dispersão (p. ex. extrusão em duplarrosca) e de técnicas que o potencialize, gerando melhor dispersão, estabilizando a morfologia contra efeitos térmicos ou de cisalhamento das etapas seguintes à mistura, e provendo adesão interfacial no estado sólido. A essas técnicas dá-se o nome de compatibilização (UTRACKI; WILKIE, 2014).

### **3.8 Compatibilização de blendas poliméricas**

Compatibilização é o nome dado aos processos de modificação das propriedades interfaciais de blendas poliméricas imiscíveis, que resultam em redução do coeficiente de tensão interfacial da morfologia. Por outro lado, os termos “compatibilidade” e “blendas compatíveis” tratam de um aspecto tecnológico, relacionado com muita frequência a melhoria de propriedades atribuídas a aplicações específicas. Tais termos devem ser evitados a nível de pesquisa, principalmente quando esta não está correlacionada a uma aplicação em especial (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013; THOMAS; GROHENS; JYOTISHKUMAR, 2014; UTRACKI; WILKIE, 2014).

Para se entender a compatibilização, é necessário abordar como se dá a formação da morfologia de blendas imiscíveis durante a mistura. A estrutura morfológica é geralmente classificada em dispersa ou cocontínua e depende tanto da composição da blenda quanto de parâmetros de processamento. Considerando o processo de extrusão, os polímeros alimentam o equipamento na forma de pellets (escala milimétrica), entram em contato com as paredes e roscas e passam a ser aquecidos e cisalhados, desintegrando-se no formato de lâminas. Em sequência, estas lâminas perdem espessura até a escala micrométrica, passam a apresentar furos e fragmentam-se em partículas de forma irregular, quando as tensões na superfície dessas partículas tornam-se mais importantes. As partículas irregulares continuam se fragmentando até atingirem formas quase esféricas (GROENINCKX; THOMAS; HARRATS, 2005).

É importante lembrar que no processamento da blenda, os polímeros possuem diferentes temperaturas de amolecimento, e dessa maneira, um deles se funde primeiro formando uma fase contínua no entorno das partículas do outro polímero. Essa morfologia pode ser alterada com a fusão do segundo polímero, invertendo qual é a fase contínua e qual é a dispersa ou gerando duas fases contínuas. A maior parte dos estudos indicam que a cocontinuidade é uma morfologia transitória, que caminha na direção da morfologia dispersa, entretanto é possível produzi-la de forma estável para determinadas composições (STARÝ, 2014).

Na mistura fundida, a morfologia se desenvolve a partir de uma competição entre deformação e quebra de partículas (gotas) da fase dispersa versus coalescência. Tensões hidrodinâmicas são aplicadas às gotas durante o fluxo, deformando-as até que se quebrem em gotas menores, processo dependente da viscosidade dos polímeros e da taxa de deformação da matriz. Por outro lado, tensões interfaciais promovem a coalescência, que aumenta o tamanho das gotas, tornando a estrutura da blenda mais grosseira. Quando duas gotas se aproximam, forças axiais passam a deformá-las, espremendo o filme da fase matriz que há entre elas. Se as gotas chegarem a uma distância crítica, o filme da matriz se rompe e as gotas coalescem. A razão entre as tensões hidrodinâmicas e as tensões interfaciais das gotas denota um parâmetro chamado número de capilaridade ( $C_a$ ). O número de capilaridade abaixo de determinado valor crítico ( $C_{acr}$ ) mantém as gotas com forma e orientação estável, enquanto que valores superiores promove a quebra eventual das gotas. Os parâmetro  $C_{acr}$  depende fortemente da viscosidade dos polímeros do sistema. (GROENINCKX; THOMAS; HARRATS, 2005).

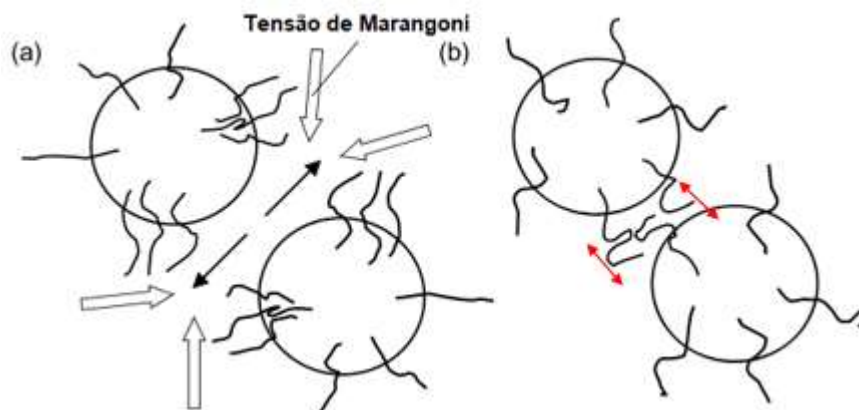
Essa dinâmica de quebra e coalescência de gotas ocorre em todo o processo de mistura e promove uma estrutura instável, que provavelmente passará por mudanças em processos subsequentes, devido a tendência da blenda em minimizar a área interfacial. Essa minimização ocorre a partir da relaxação de forma das partículas deformadas e aglutinação de gotas por

coalescência, movida por forças de van der Waals ou movimento Browniano, e por amadurecimento de Ostwald, processo em que macromoléculas se difundem de gotas pequenas para gotas maiores a partir de gradientes de concentração (GROENINCKX; THOMAS; HARRATS, 2005).

A utilização de compatibilizantes prevê a redução de tamanho dos domínios e estabilização da morfologia induzida no processamento da blenda. Para isso, esses agentes devem atuar nas interfaces reduzindo a tensão interfacial, promovendo a redução da tensão hidrodinâmica necessária para deformar e quebrar as gotas, e evitando a coalescência. A adição de compatibilizantes na mistura leva a um gradiente de concentração no entorno das gotas, denominado tensões de Marangoni. Essas tensões buscam equalizar a concentração de compatibilizantes na superfície da gota, e evitar que o filme do polímero matriz sofra ruptura durante a aproximação das gotas (FORTELNÝ, 2005).

Outro mecanismo de impedimento da coalescência consiste na compressão das cadeias do copolímero compatibilizante na superfície das gotas em aproximação, gerando uma força repulsiva entre as gotas. Portanto, o tamanho final da fase dispersa está diretamente relacionado a quantidade de copolímero compatibilizante formado na interface. Os dois mecanismos são elucidados na figura 5. É importante ressaltar que existe uma concentração crítica de compatibilizantes na interface, a partir da qual a saturação promove a formação de micelas nas regiões centrais das fases (STARÝ, 2014).

Figura 5 - Mecanismos de supressão da coalescência. a) Por tensões de Marangoni. b) Por compressão das cadeias dos compatibilizantes na superfície da gota.



Fonte: adaptado de Starý (2014).

As estratégias de compatibilização podem ser classificadas em não reativas e reativas. Na não reativa, adicionam-se compatibilizantes, que podem ser um solvente em comum aos

polímeros, ou um copolímero que possua blocos miscíveis a cada uma das fases da blenda. Esta abordagem promove bons resultados, mas é pouco prática, uma vez que exige a síntese de um copolímero específico para cada sistema. Por sua vez, a compatibilização reativa está relacionada a modificação química dos componentes, pela adição de agentes ao processo, que reagem quimicamente durante o processamento da blenda, produzindo copolímeros *in situ*, ou seja, durante o processamento (AKCELRUD, 2007). Elencam-se alguns estudos de revisão que abordam diversas estratégias de compatibilização de polímeros biodegradáveis (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013; ZENG; LI; DU, 2015; MUTHURAJ; MISRA; MOHANTY, 2018). O método utilizado neste trabalho se encaixa na segunda classificação, melhor detalhada nas seções subsequentes.

### 3.9 Compatibilização reativa

Tanto na indústria, quanto nas instituições de pesquisa, a compatibilização reativa (CR) é o método mais utilizado para formação de agentes compatibilizantes, devido a economia em se realizar a modificação química e se gerar a morfologia em um único processo, geralmente a extrusão e em especial em extrusoras duplarrosca (extrusão reativa) (UTRACKI; WILKIE, 2014). Além disso, a CR gera copolímeros automaticamente na fronteira entre os homopolímeros imiscíveis, exatamente onde poderão reduzir a tensão interfacial e promovendo coesão mecânica por interpenetração e emaranhamento. Em contraste, no processo não reativo, a adição de um copolímero pronto pode sofrer difusão e se organizar em micelas, formando uma terceira fase fora das interfaces (XANTHOS; WARTH, 1999; UTRACKI; WILKIE, 2014).

A literatura aponta uma série de estudos recentes em blendas de polímeros biodegradáveis, que fazem uso desta metodologia de compatibilização (FORMELA et al., 2018; PRZYBYSZ et al., 2018a; WANG et al., 2018b; GARCIA-CAMPO et al., 2019; LAI; WU, 2019).

Geralmente, o método reativo de compatibilização forma uma interface relativamente espessa, comparada a compatibilização não reativa, que promove boa estabilidade da morfologia durante os processos de conformação, inclusive com aumento da viscosidade das blendas. Para que seja efetiva, a CR exige boa dispersão e distribuição, possibilitando bom contato do agente químico com as interfaces; presença de funcionalidade reacional; taxa de reação capaz de promover as reações necessárias durante o tempo de residência no processamento; e estabilidade das estruturas químicas formadas (UTRACKI, 2002).

Durante a CR, a formação do copolímero pode ocorrer diretamente entre funcionalidades químicas presentes nos homopolímeros ou indiretamente, pela adição de um terceiro elemento que promova esta formação. As reações englobam pelo menos 5 processos específicos para geração de agentes compatibilizantes, são elas: formação de copolímeros em bloco ou randômicos por reações de redistribuição, formação de copolímeros enxertados, formação de copolímeros em bloco (sem redistribuição), formação de copolímeros por ligações cruzadas covalentes e formação de copolímeros por interação iônica (UTRACKI; WILKIE, 2014).

O primeiro tipo de processo citado compreende as reações em que ocorre troca de segmentos entre as cadeias dos homopolímeros, também chamadas de transreações. Este tipo será melhor abordado na seção subsequente, uma vez que a metodologia de compatibilização empregada nesta pesquisa pertence a esta classe.

### **3.9.1 Compatibilização por reações de redistribuição**

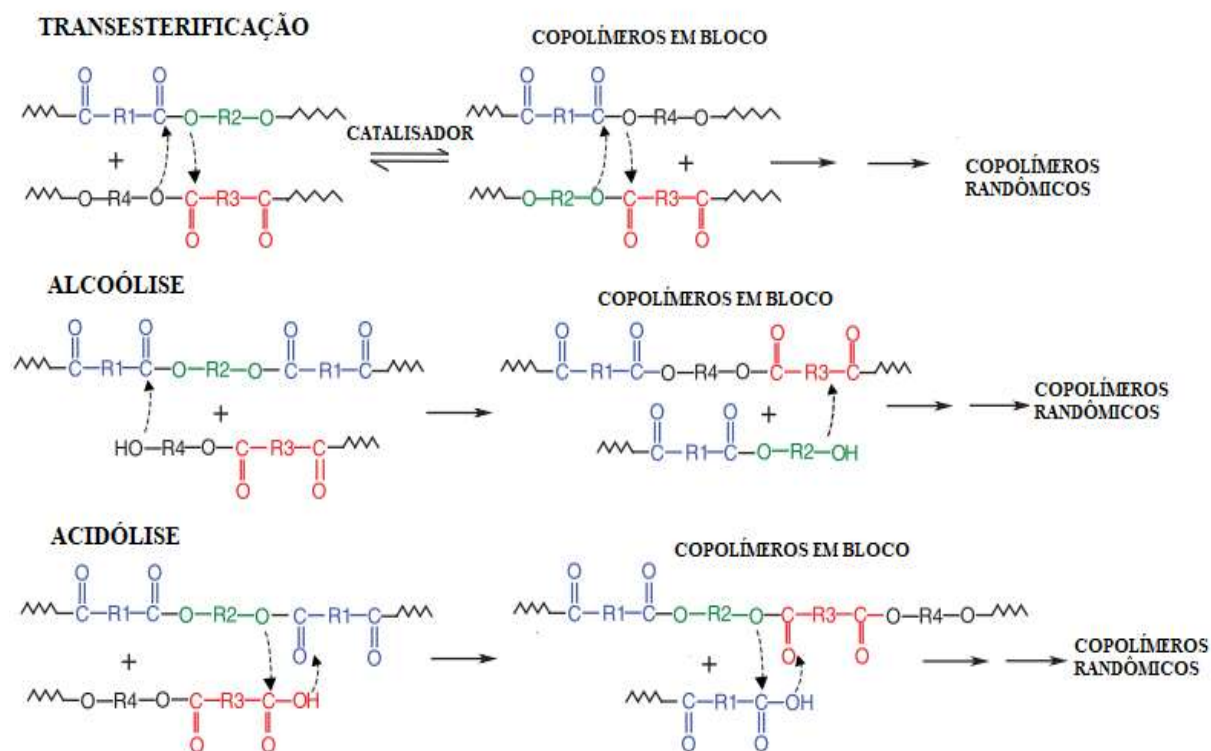
As reações de redistribuição podem ocorrer de duas formas genéricas. Em uma delas, grupos reativos em fins de cadeia de um polímero atacam o segundo polímero. A segunda forma é por clivagem de cadeias e recombinação envolvendo os polímeros. Ambas as formas são catalisáveis e tipicamente dependem da temperatura e tempo de reação. Estas reações apresentam a formação inicial de copolímeros em bloco e caso sejam continuadas podem originar copolímeros randômicos, que por sua vez oferecem perda de propriedades, comparados aos copolímeros em bloco (UTRACKI; WILKIE, 2014).

Os polímeros de condensação usualmente sofrem reações de redistribuição a temperaturas próximas a fusão ou acima dela e sua ocorrência depende da estrutura dos polímeros, da natureza e concentração dos grupos funcionais trocáveis, tempo e temperatura de mistura e a presença e concentração de catalisador (KOTLIAR, 1981; PORTER; WANG, 1992).

Em se tratando de poliésteres, três processos de transreações são possíveis, a reação da função éster com grupamentos terminais do tipo hidroxila (- OH), denominada alcoólise; ou com grupos terminais carboxila (- COOH), acidólise; e a reação entre duas funções éster localizadas no meio da cadeia, chamada de transesterificação (KOTLIAR, 1981). Para poliésteres de alta massa molar, como o PBSA e a PCL, a probabilidade de ocorrer reações de troca entre funções éster é muito maior que para alcoólise ou acidólise, devido à baixa

quantidade de grupos terminais (PUGLISI; SAMPERI, 2017). A figura 6 exibe um esquema dessas reações.

Figura 6 – Transreações comuns em poliésteres.



Fonte: Adaptado de Puglisi e Samperi (2017).

A temperatura e o tempo de residência praticados no processamento das blendas muitas vezes limita a ocorrência das transreações, que pode ser elevada com a utilização de catalisadores adequados. Assim, a utilização desses catalisadores se mostra como a estratégia de compatibilização mais prática (PILATI; FIORINI; BERTI, 1999). Os próprios catalisadores residuais da polimerização podem apresentar atividade durante o processamento reativo, entretanto a incorporação de catalisadores adicionais tende a acelerar a cinética de transesterificação, fenômeno explicado pela maior probabilidade desses agentes agirem nas interfaces, onde os copolímeros devem ser formados (PILATI; FIORINI; BERTI, 1999; COLTELLI; AGLIETTO; CIARDELLI, 2008; IMRE; PUKÁNSZKY, 2013).

A maior parte dos catalisadores utilizados na transesterificação de blendas poliméricas consistem em óxidos metálicos, alcóxidos metálicos e carboxilatos metálicos, devido a sua alta atividade catalítica. Em alguns casos, também faz-se uso de catalisadores livres de metais baseados em líquidos iônicos (PEREIRA et al., 2017; LAI; WU, 2019).

Acredita-se que os catalisadores metálicos atuem com um ácido de Lewis durante a transesterificação, não participando dos compostos gerados. É proposto que exista uma formação de complexos entre os átomos de oxigênio do grupamento carbonila na função éster e a espécie metálica, ocasião em que a densidade eletrônica do grupo carbonila é reduzida, permitindo ataques nucleofílicos (CHABERT et al., 2014; LAI; WU, 2019).

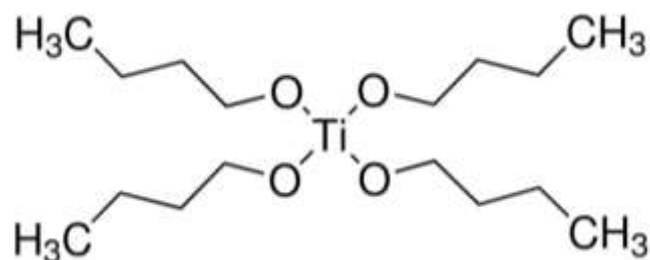
Dentre os catalisadores metálicos, estudos mostram que aqueles compostos por titânio possuem maior atividade catalisadora em reações de transesterificação quando comparados a compostos baseados em zinco, antimônio, cálcio, lantanídeos, entre outros (FIORINI et al., 1995; XANTHOS; WARTH, 1999; JACQUEL et al., 2011; LIU et al., 2013; PUGLISI; SAMPERI, 2017). Em vista da baixa temperatura relativa de processamento para PBSA e PCL, empregou-se o titanato tetrabutila como agente catalisador nesta pesquisa.

### 3.9.2 Titanato tetrabutila

O primeiro registro verificado na literatura científica de utilização do titanato de tetrabutila (TBT) em extrusão reativa, data da década de 80 e foi motivado pela possibilidade de acelerar reações de transesterificação entre o policarbonato (PC) e o poli (etileno tereftalato) (PET), tendo atingido seu objetivo com sucesso (PILATI; MARIANUCCI; BERTI, 1985). Desde então, seu uso foi estendido a outros polímeros, sendo utilizado até os dias de hoje, com resultados positivos quanto à compatibilização de blendas de polímeros biodegradáveis, inclusive como referência no desenvolvimento de novos catalisadores (LIN et al., 2012; ZHOU; ZHAO; JIANG, 2016; PEREIRA et al., 2017; WANG et al., 2018b).

Além de catalisador no processamento de blendas, o TBT também é utilizado na própria síntese dos polímeros PBS, PCL e copolímeros relacionados (PBSA e outros) (FAN et al., 2010; GIGLI et al., 2012; SOCCIO et al., 2012). A figura 7 apresenta a estrutura química do TBT.

Figura 7 - Estrutura química do TBT.



Fonte: Sigma Aldrich (2019).

O TBT possui temperatura de fusão de  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  e de vaporização a  $312\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo encontrado na forma líquida transparente ou amarelada, apresenta odor semelhante a álcool. Seu ponto de fulgor é de  $77\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Em contato com a água o TBT se decompõe em butanol e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) (SIGMA ALDRICH, 2019). Não existem muitos dados disponíveis em relação a sua toxicidade, porém o órgão *U.S. Food and Drug Administration* (FDA) permite e regula sua utilização como catalisadores em poliésteres elastômeros e polímeros a base de silicones (ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, 1977).



## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Materiais

Neste trabalho, utilizou-se o PBSA comercializado pela organização Showa Denko designado como Bionolle<sup>®</sup> 3020MD. Esta categoria de PBSA é indicada para moldagem por injeção e objetiva aplicação em que a biodegradação seja mais vantajosa que o módulo de elasticidade. A PCL empregada foi fornecida pela empresa Perstorp de designação comercial CAPA<sup>®</sup> 6500, cujo processamento indicado é a moldagem por injeção e aplicações em prototipação rápida e artefatos ortopédicos. Ambos os polímeros foram utilizados na forma de pellets. A tabela 1 apresenta algumas propriedades destacadas pelos fabricantes.

Tabela 1 - Principais propriedades dos polímeros utilizados no trabalho

<b>Propriedade</b>	<b>PBSA - Bionolle 3020MD<sup>1</sup></b>	<b>PCL - CAPA 6500<sup>2</sup></b>
<b>Massa molar (g/ mol)</b>	60.000	50.000
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,23	1,14
<b>Temperatura de fusão Tm (°C)</b>	93 – 95	58 – 60
<b>Temperatura de transição vítrea Tg (°C)</b>	-45	-60
<b>Grau de cristalinidade Xc (%)</b>	20 - 35	56
<b>Índice de fluidez (g/10 min)*</b>	20 - 34	2,36

Fonte: <sup>1</sup>Showa Denko (2019) e <sup>2</sup>Perstorp (2018).

\*Parâmetros de medida não disponíveis para PBSA. Para PCL, carga de 2,16 kg e temperatura de 80 °C.

O agente catalisador de transesterificação utilizado foi o titanato tetrabutila (TBT), adquirido da companhia Sigma Aldrich. O reagente apresenta pureza de 97 %, temperatura de ebulição de 312 °C e densidade de 1 g/ml a 20 °C.

### 4.2 Preparação das blendas

As blendas apresentam concentrações fixas dos polímeros embasadas em estudos anteriores do grupo de pesquisa (NICOLINO; PASSOS; BRANCIFORTI, 2019). Nesses estudos, a blenda 60%/40% (PBSA/PCL) se destacou por apresentar maior biodegradabilidade

e propriedade mecânica semelhante à do PBSA puro. Dessa forma, este trabalho fixa esta concentração dos polímeros como forma de avaliar o efeito compatibilizante do agente catalisador.

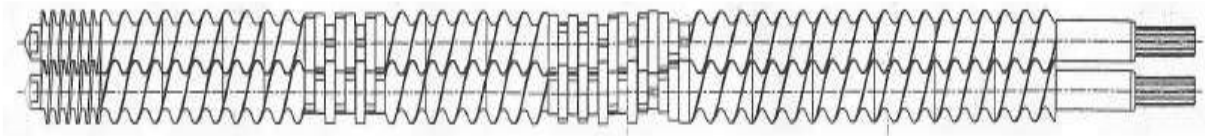
As blendas produzidas incluíram uma formulação sem a adição de TBT e outras três com respectivamente 0,1 %, 0,3 % e 0,5 % em massa adicionada sobre a massa dos polímeros. A concentração de TBT foi fixada nesses valores em consideração aos dados bibliográficos levantados e a ensaios do próprio grupo de pesquisa, que demonstraram que a adição de 0,1% em massa de TBT apresenta indícios da ocorrência de transesterificação entre os polímeros PBSA e PCL, mas que essa concentração não foi suficiente para resultados significativos (NICOLINO; BRANCIFORTI, 2018). Assim, o texto que se segue irá referenciar as abreviaturas T00, T01, T03 e T05 para as composições das blendas propostas, respectivamente.

A preparação da blenda inicia-se com a secagem dos polímeros, os quais foram mantidos em estufa por 24 horas a 40 °C na presença de sílica. A baixa temperatura de fusão da PCL ( $T_m = 60$  °C) impede a secagem a temperaturas mais altas. Após a secagem, os polímeros foram pesados, depositados em um recipiente e misturados manualmente, na proporção de 60/40 % em massa de PBSA/PCL. Ao recipiente, adicionou-se o percentual em massa de TBT com o auxílio de uma pipeta plástica. A massa resultante foi novamente misturada por agitação manual e gradativamente despejada no alimentador da extrusora duplarrosca.

#### **4.2.1 Extrusão**

As blendas foram processadas na extrusora, marca B&P Process Equipment and Systems, modelo MT19TC, equipada com rosca dupla interpenetrante e corrotacional, com diâmetro de 19 mm e razão L/D de 25. O processamento se deu nas temperaturas da zona de alimentação até a matriz na seguinte ordem: 90 °C, 100 °C, 110 °C, 110 °C e 115°C. A alimentação se deu a 1 kg/h e a rotação de rosca foi estabelecida em 80 rpm. O perfil de rosca é composto por 4 blocos de condução de 28,5 mm, 1 bloco de condução de 19 mm, 4 blocos de malaxagem a 30°, 2 blocos de malaxagem a 60°, 12 blocos de malaxagem a 90°, 4 blocos de condução de 19 mm, 8 blocos de malaxagem a 60°, 4 blocos de condução de 28,5 mm e 1 bloco de condução de 28,5 mm de passo reduzido. O perfil da rosca pode ser visualizado na figura 8 e apresenta os elementos descritos seguindo da direita para a esquerda.

Figura 8 - Perfil de rosca utilizado na extrusão das blendas.



Fonte: Laboratório de Processos do DEMa/ UFSCAR (2018).

Durante a extrusão das blendas, os filamentos foram resfriados em tanque com água a temperatura ambiente, por volta de 25 °C, e foram então secos em estufa por 12 horas a 40 °C. Os pellets gerados foram utilizados na moldagem por injeção dos corpos de prova e nos ensaios de MFI, FTIR, DSC e MOLP.

#### 4.2.2 Moldagem dos corpos de prova

O processo de injeção se deu em uma mini injetora Haake MiniJet II da marca Thermo Scientific. O molde utilizado foi projetado para corpos de prova padrão V, descrito na norma ASTM D638 (ASTM, 2014), com um comprimento total de 63,50 mm, largura total de 9,53 mm e espessura de 3,18 mm. Fabricou-se um total de 30 corpos de prova para cada concentração (T00, T01, T03 e T05), os quais foram utilizados no ensaio de tração, DMTA, MEV e avaliação de biodegradação. Os parâmetros utilizados no processo são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de processo da moldagem por injeção dos corpos de prova.

Pressão (bar)	Temperatura (°C)		Tempo (s)	
	Barril	Molde	Aquecimento	Resfriamento
300	102	33	120	50

Fonte: próprio autor.

#### 4.4 Métodos de caracterização e avaliação dos materiais

Após o processamento por extrusão e moldagem por injeção dos corpos de prova, as blendas passaram por ensaios de caracterização e avaliação de propriedades. Os ensaios propostos visam examinar a ocorrência de reação e de compatibilização durante a extrusão, além de comparar o efeito das diferentes concentrações de TBT no comportamento das blendas.

#### **4.4.1 Índice de fluidez (MFI)**

A medida da fluidez apresenta-se como uma medida qualitativa da viscosidade da blenda fundida, fornecendo indícios da ocorrência de algum fenômeno durante a extrusão reativa. As medidas de MFI foram realizadas em um equipamento da marca Göttfert modelo MI-2, seguindo o procedimento B, descrito na norma ASTM D1238 (ASTM, 2013). Utilizou-se capilar de 2 mm, tempo de pré-aquecimento de 1,5 minuto, temperatura de 105 °C e 1,2 kg de carga. Previamente ao ensaio, as amostras foram mantidas em estufa a 40°C por 24 horas na presença de sílica. Após a secagem, o material foi dividido em porções de 6 g para alimentar o equipamento. Os valores utilizados para temperatura e carga estão associados a dificuldades na coleta de dados, uma vez que logo após a fusão dos componentes da blenda, esta apresenta fluidez muito alta. Assim utilizou-se uma temperatura que fornecesse condição mínima de fusão aliada a uma baixa carga.

#### **4.4.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A técnica de FTIR foi utilizada objetivando comparar os espectrogramas das blendas com e sem catalisador e dos polímeros puros, com o intuito de observar alterações que comprovem a ocorrência de reações no processo de extrusão. Utilizou-se um espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100. A análise foi configurada para modo de refletância total atenuada (ATR), com cristal de seleneto de zinco. Foram realizadas 16 varreduras na faixa de comprimento de onda de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ . Os espécimes submetidos a técnica possuíam espessura em torno de 1 mm e foram cortados com uma navalha a partir dos pellets dos polímeros puros, PBSA e PCL, bem como das blendas T00, T01, T03 e T05.

#### **4.4.3 Ensaio de tração**

O ensaio de tração possibilita comparar dados de resistência mecânica das amostras, permitindo averiguar se houve uma compatibilização nas blendas do ponto de vista mecânico, além de caracterizá-las mecanicamente. Para obtenção destes dados, utilizou-se uma máquina de ensaios universal Instron, modelo 5969, equipada com célula de carga de 50 kN. O procedimento seguiu a norma ASTM D638 (ASTM, 2014), com velocidade de ensaio de 1 mm/min. Foram utilizados pelo menos cinco corpos de prova por formulação, os quais

permaneceram em estufa a 40 °C por 24 horas antes dos ensaios. O ensaio mecânico forneceu dados de módulo elástico (E), tensão no escoamento ( $\sigma_y$ ), tensão na ruptura ( $\sigma_r$ ) deformação no escoamento ( $\epsilon_y$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon_r$ ).

#### 4.4.4 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

A técnica de DMTA provê dados de resposta mecânica de uma amostra ao longo de um aquecimento controlado. Tais dados permitem analisar a ocorrência de fenômenos térmicos e como estes influenciam no comportamento mecânico dos materiais, bem como comparar o desempenho, frente às mesmas condições de ensaio. Utilizou-se equipamento da Perkin Elmer, modelo DMA 8000, equipado com sistema de resfriamento por nitrogênio. As amostras utilizadas foram corpos de prova injetados serrados (para se adequar ao dispositivo de ensaio), em formato retangular, com comprimento de 12,5 mm, espessura e largura de 3,2 mm (valores médios aproximados). A programação de temperatura do ensaio seguiu uma rampa de -90 °C a 60 °C e taxa de 2 °C/min. A sollicitação mecânica se deu por flexão em apoio único (*single cantilever*), com frequência de sollicitação fixa em 1 Hz e máxima deformação de 0,01%.

#### 4.4.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de DSC apresenta dados relativos a eventos térmicos da amostra, que passa por um programa de variação de temperatura. Estes eventos são registrados com base em variações calorimétricas do material comparadas a uma referência. O equipamento utilizado para investigação térmica das blendas foi o DSC 8000 de compensação de potência da marca Perkin Elmer, munido com sistema de fluxo de gás nitrogênio a 20 ml/min e acessório de refrigeração Intracooler II/DSC System Range. As análises foram realizadas com amostras de aproximadamente 8 mg. Para isso, utilizou-se porta-amostra de alumínio tampado. Da mesma forma, um porta-amostra de alumínio tampado vazio foi utilizado como referência. O programa de temperaturas utilizado nos ensaios foi: 1) isoterma de 1 minuto a -70 °C; 2) aquecimento de -70 °C a 140 °C a 10 °C/min; 3) isoterma de 1 minutos a 140 °C; 4) resfriamento de 140 °C a -70 °C a 10 °C/min; 5) isoterma de 1 minuto a -70 °C; 6) aquecimento de -70 °C a 140 °C a 10 °C/min.

As curvas obtidas no ensaio foram analisadas no *software* Pyris, em que se extraiu dados de transições térmicas e de entalpia. Os dados de entalpia de fusão foram então utilizados na equação 6, para calcular o percentual de cristalinidade da amostra ( $X_c$ ). Nesta equação,  $\Delta H_m$  é

a variação da entalpia na fusão (J/g) de um dos componentes da blenda,  $\Delta H_{cc}$  é a variação de entalpia de cristalização a frio,  $W$  é a fração em massa do componente da blenda, e  $\Delta H_m^\circ$  é a variação da entalpia na fusão (J/g) para uma amostra 100 % cristalina, utilizando-se os valores de 136 J/g para a PCL (GASSNER; OWEN, 1994; AVELLA et al., 2000) e 116,9 J/g para o PBSA (NIKOLIC; DJONLAGIC, 2001).

$$X_c (\%) = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{(\Delta H_m^\circ \times W)} \times 100 \quad (6)$$

#### 4.4.6 Microscopia óptica com luz polarizada (MOLP)

A microscopia óptica é uma ferramenta de observação da análise morfológica, que auxilia no entendimento dos fenômenos e mecanismos em atuação nos materiais. Quando utilizada a luz polarizada, permite ao usuário observar as regiões cristalinas de amostras poliméricas de maneira destacada. Para uso desta técnica, utilizou-se o equipamento Leica LEITZ DMRXP POM, munido de estágio de aquecimento Cambridge Shearing System CSS450, câmera fotográfica Carl Zeiss Microimaging GmbH/AxioCam ERc 5s e com *software* de câmera AxioCam ERc 5s Rev.1-2. As amostras, com espessura aproximada de 2 mm, foram cortadas de pellets obtidos na etapa de extrusão com o auxílio de uma navalha. As amostras foram colocadas entre lamínulas, as quais foram depositadas entre as placas de aquecimento. Elevou-se a temperatura até 120 °C para que o material se acomodasse como filme fino fundido. A partir do resfriamento, as micrografias das blendas e polímeros puros foram obtidas em uma vasta gama de temperaturas, com o intuito de observar as regiões de cristalização, bem como entender a morfologia resultante. O sistema utilizado não permitiu um controle efetivo do resfriamento, que ocorreu a taxas entre 10 °C/min e 20 °C/min.

#### 4.4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de MEV também está associada à análise morfológica, porém com resolução e aumento maiores que os da técnica de MOLP, permitindo a observação de estruturas ainda menores e de maior complexidade. A análise das blendas se deu no MEV, marca FEI Company, modelo Inspect<sup>®</sup>F50, operado a 3 kV. Os corpos de prova injetados foram imersos em nitrogênio líquido e criofaturados. O fragmento do material foi colado em um porta-amostra metálico (*stub*) com fita a base de carbono e recoberto via deposição de platina por pulverização

catódica (*sputtering*) a partir de um pulverizador Scancoat Six Sputter Coater<sup>®</sup>, para então ser observado no MEV.

#### **4.4.8 Avaliação de biodegradação**

Este tipo de avaliação visa quantificar a biodegradabilidade de um material a partir da perda de massa das amostras sob determinadas condições. Neste trabalho a avaliação foi realizada baseando-se na norma ASTM G160 (ASTM, 2019). Utilizaram-se formas metálicas retangulares para deposição da terra compostada utilizada no ensaio. Este sistema foi envolto em saco plástico transparente após o enterramento das amostras, de modo a manter o ambiente em condições constantes de umidade. Um termo-higrômetro da marca Incoterm foi utilizado para acompanhar a temperatura e a umidade, obtendo-se uma média de aproximadamente 20 °C e 90%, respectivamente. A terra compostada utilizada neste ensaio é comercializada pela Provaso Indústria e Comércio de Fertilizantes Orgânicos Ltda., denominada “fertilizante orgânico composto classe B”, possui como especificações presença em massa de nitrogênio em 1%, carbono orgânico de 15% e umidade máxima de 50 %, com pH 6.

Para o experimento utilizou-se de 5 recipientes metálicos, cada um designado para os períodos de 30, 60, 90, 120 e 150 dias. Em cada recipiente, foi enterrado um grupo de amostras para cada formulação. Cada grupo foi formado por 2 corpos de prova injetados partidos ao meio e um inteiro, totalizando 5 espécimes.

A montagem parcial do experimento para um período de enterramento é apresentada na figura 9, com um quadrante reservado para cada formulação.

Figura 9 - Montagem do experimento de biodegradação.



Fonte: próprio autor.

Inicialmente, as amostras foram secas em estufa por 24 horas a 40 °C em presença de sílica. Após este período, estas amostras foram pesadas, obtendo-se a massa inicial ( $m_i$ ). Posteriormente, as amostras foram enterradas nos recipientes designados para cada período de enterramento. Concluído o prazo, as amostras eram retiradas, lavadas em água corrente, secas em papel e sob corrente de ar, sendo ainda mantidas em estufa por 24 horas a 45 °C, antes de serem pesadas para obtenção da massa final ( $m_f$ ). Com as massas inicial e final, calculou-se a perda percentual de massa (PM%) no ensaio utilizando a equação 7.

$$PM\% = \left( \frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (7)$$



## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Aspectos de preparação das blendas**

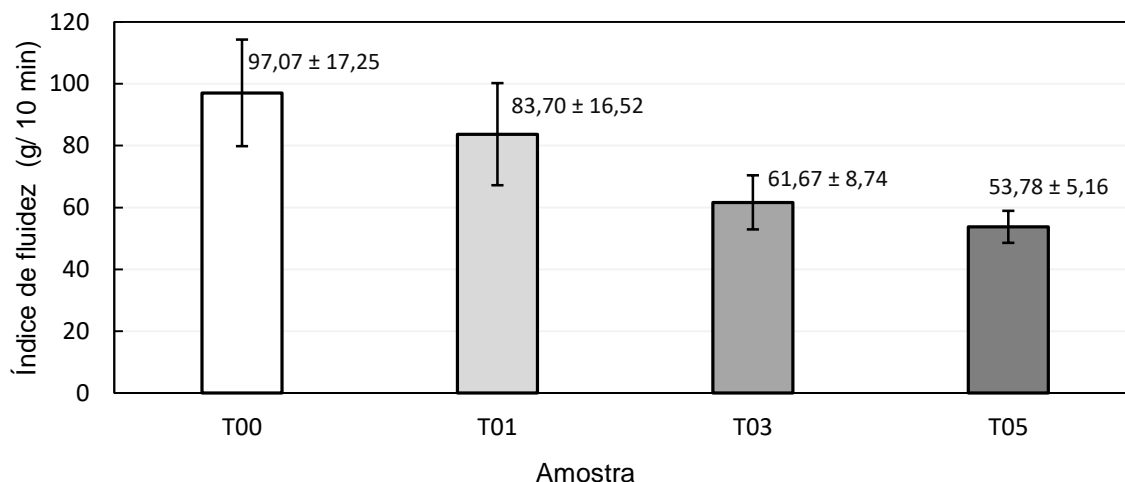
Antes de iniciar a apresentação dos resultados, vale destacar algumas informações obtidas na preparação das blendas por extrusão e na injeção dos corpos de prova por moldagem. A priori, o processo de extrusão deveria ter sido realizado a temperaturas mais altas (180 °C), de modo a contribuir com a ação do agente catalisador, entretanto a dificuldade em se manipular o material extrudado demandou que se utilizasse temperaturas mais baixas (115 °C). A aparência visual do extrudado e flutuações no torque da máquina são facilmente observáveis e revelam algumas informações sobre o processo. Em ambos os quesitos, não foram notadas discrepâncias entre as formulações processadas. Estas observações implicam em uma condição de processamento razoável, sem a ocorrência de variação da viscosidade devido a reações como a degradação, por exemplo.

Na moldagem por injeção, foram encontradas algumas dificuldades no sentido de se acertar os parâmetros da injetora para se obter corpos de prova livres de defeitos aparentes. Percebeu-se que os corpos de prova se aderiram ao molde, que não possuía pinos de ejeção de peças, fazendo com que a extração manual machucasse os mesmos. Esta dificuldade foi suprimida pela redução da temperatura de molde aliada ao aumento do tempo de resfriamento. Assim, o processo se tornou mais estável e permitiu a injeção e extração dos corpos de prova usando os mesmos parâmetros para todas as formulações.

### **5.2 Índice de fluidez (MFI)**

Os resultados apresentados são média aritmética de pelo menos 5 valores obtidos, exceto para a formulação T01, que devido a dispersão dos resultados, foram selecionados apenas 3 valores para composição da média. A figura 10 apresenta um gráfico com os valores médios de índice de fluidez, bem como os desvios padrão para cada formulação.

Figura 10 - Valores médios e desvio padrão de índice de fluidez das formulações. Ensaio realizado a 105 °C e 1,2 kg de carga.



Fonte: próprio autor.

Os resultados do MFI apresentam uma tendência de queda do índice de fluidez com o aumento do uso de TBT, indicando que a presença de catalisador atua sobre as propriedades reológicas da blenda. A queda do índice de fluidez representa um aumento de viscosidade do fundido e possivelmente um aumento da massa molar (PAOLI, 2008). Utracki correlaciona o aumento da viscosidade à compatibilização reativa de blendas (UTRACKI, 2002). A mesma tendência também foi observada por Coltelli e colaboradores, que a associaram a hipótese de promoção da transesterificação no processamento de blendas de PLA/PBAT na presença de TBT, e concluíram que o catalisador realmente afetou as propriedades reológicas da blenda (COLTELLI et al., 2011). Bureepukdee e colaboradores mostram uma tendência semelhante de queda do MFI aliada ao aumento da concentração de peróxidos utilizados como reagentes na extrusão reativa de PLA e PBSA (BUREEPUKDEE et al., 2015).

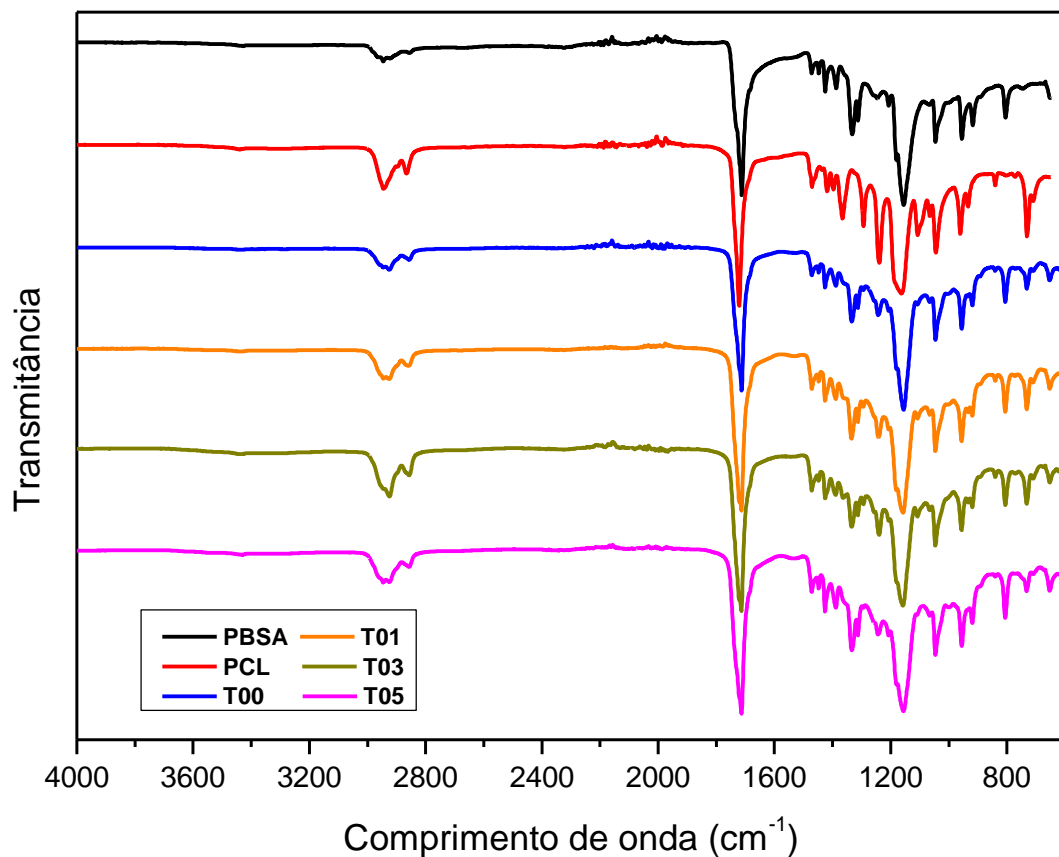
Observa-se que o desvio padrão das formulações T00 e T01 apresentam valores duas vezes mais altos que para as blendas T03 e T05. Infere-se que as blendas T00 e T01 apresentam um comportamento reológico menos homogêneo quando fundidas, do qual as blendas T03 e T05 são menos afetadas. Este comportamento se deve provavelmente a baixa interação da blenda imiscível PBSA/PCL. O processamento reativo eleva o grau de interações entre os polímeros, promovendo maior estabilidade do fundido, bem como menores valores de MFI (GU et al., 2008; ZHANG et al., 2009); para T01, a adição de 0,1 % de TBT não foi suficiente para promover estas interações, e, por isso, foram aproveitados tão poucos resultados para composição da média, os quais ainda assim apresentaram alto desvio padrão. Vale ressaltar que

as condições de processamento, armazenamento, secagem e ensaio foram as mesmas para todas as formulações. O apêndice A contém uma tabela com todos os valores obtidos no ensaio.

### 5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O mecanismo de compatibilização proposto neste estudo se dá por reações de transesterificação entre os polímeros, originando copolímeros durante a extrusão, que se localizam preferencialmente nas interfaces entre os domínios de PBSA e PCL. Estes copolímeros possuem segmentos químicos semelhantes aos de seus precursores (XANTHOS; WARTH, 1999). Dessa forma, espera-se que os espectros de FTIR obtidos forneçam informações de deslocamento de bandas apresentadas pelos polímeros puros, sem necessariamente criar novas bandas de absorção. Os espectrogramas para os polímeros puros, PBSA e PCL, bem como para as blendas T00, T01, T03 e T05 são apresentadas na figura 11.

Figura 11 - Espectrogramas FTIR para PBSA, PCL e blendas T00, T01, T03 e T05.



Fonte: próprio autor.

A tabela 3 sumariza as principais bandas de transmitância encontradas e suas atribuições.

Tabela 3 - Relação dos picos encontrados nos espectrogramas e suas respectivas atribuições.

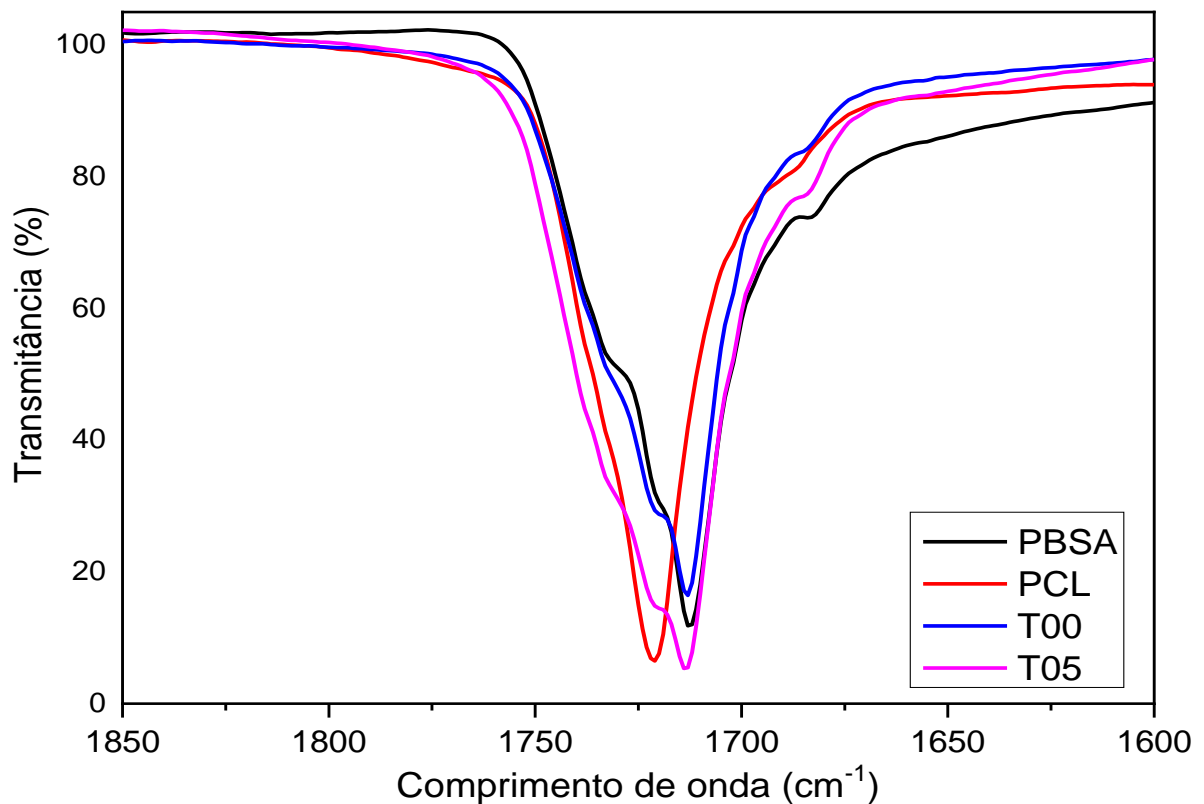
Atribuição	Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )			
	PBSA	PCL	T00	T05
-CH <sub>2</sub> - Def. angular	<b>747</b>	<b>731</b>	<b>732</b>	<b>732</b>
	1387	1366, 1397	1389	1389
-C-C- Def. axial	805	1294	806	806
	918		919	919
-OH Def. angular	955		956	956
	1046	1045	1046	1046
-C-O- Def. axial	1155	934, 961		
		1065, 1107	1066	1066,1108
		1163, 1239	1156	1156
-C=O Def. angular	<b>1246</b>		<b>1243</b>	<b>1243</b>
-CH <sub>3</sub> Def. angular	1313		1313	1313
	<b>1332</b>		<b>1334</b>	<b>1334</b>
-C-OH Def. angular	<b>1425</b>	<b>1419</b>	<b>1426</b>	<b>1426</b>
-CH- (CH <sub>3</sub> ) Def. angular	<b>1447</b>		<b>1445</b>	<b>1448</b>
-CH- (CH <sub>2</sub> ) Def. angular	1472	1471	1474	1472
-C=O Def. Axial	<b>1713</b>	<b>1721</b>	<b>1713</b>	<b>1714</b>
-CH <sub>2</sub> - Def. axial	2855	2863	2856	2856
	2946	2945	2925,2945	2926, 2946
-OH Def. axial	<b>3437</b>	<b>3438</b>	<b>3432</b>	<b>3431</b>

Fonte: próprio autor, baseando-se em referências (SILVERSTEIN et al., 2006; SIRACUSA et al., 2015).

Como esperado, as blendas apresentam espectrogramas parecidos com os dos polímeros puros, com picos representativos das ligações apresentadas por estes, devido às suas estruturas químicas semelhantes. Desta informação, infere-se que o processo de extrusão não gerou a degradação dos materiais com a utilização do catalisador. A degradação de blendas contendo PET e PC durante a extrusão reativa com TBT já foi reportado na literatura em (PILATI; MARIANUCCI; BERTI, 1985; MBAREK et al., 2012).

Em se tratando de poliésteres, a vibração molecular do grupo carbonila (-C=O), entre 1600 e 1800, é de grande importância para análise. Esse grupamento varia em intensidade e largura conforme os segmentos moleculares vizinhos (SILVERSTEIN et al., 2006). A figura 12 apresenta uma ampliação dos espectros obtidos na região entre 1850 e 1600 cm<sup>-1</sup>. As blendas T01 e T03 foram omitidas para facilitar a observação da imagem.

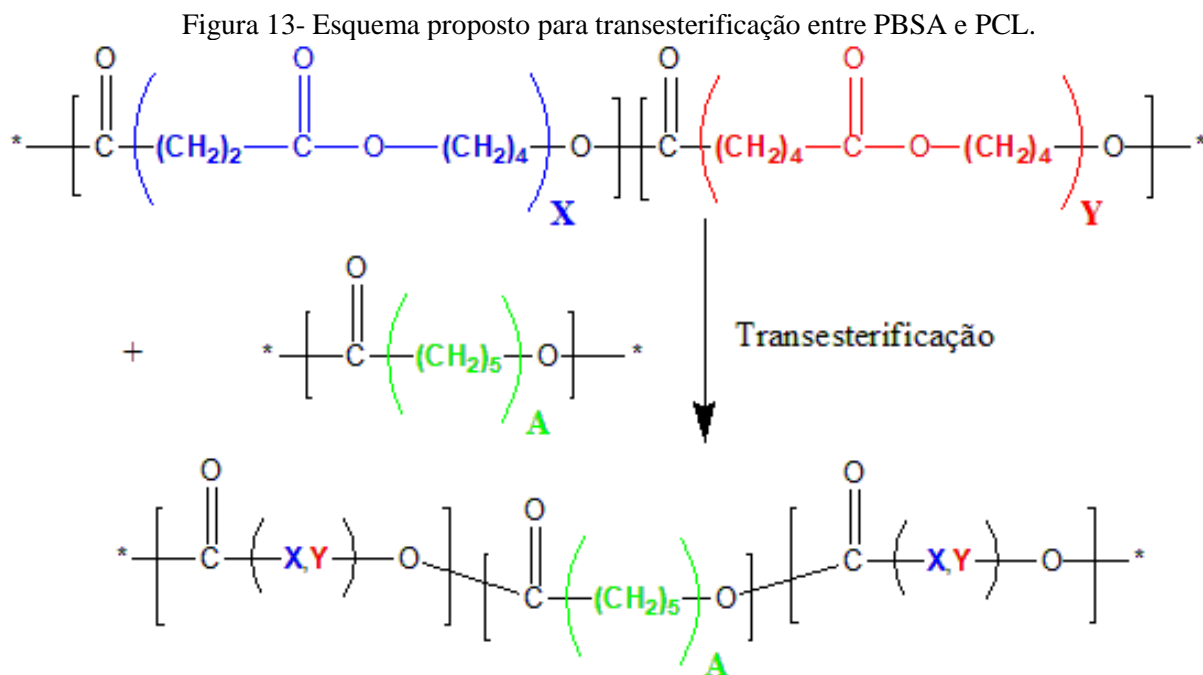
Figura 12 - Espectros de FTIR para PBSA, PCL e blendas T00 e T05. Região entre 1850 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: próprio autor.

Observa-se que os picos de carbonila para o PBSA e PCL estão localizados em 1713 e 1721  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, ao passo que as blendas T00 e T05 apresentam em 1713 e 1714, respectivamente. Muthuraj, Misra e Mohanty observaram que em blendas de PBS e PBAT, sem a utilização de catalisador, o pico variou de 1712 para 1716  $\text{cm}^{-1}$  para as blendas em relação aos polímeros puros, destacando esta alteração como resultado de fortes interações entre os polímeros no processamento (MUTHURAJ; MISRA; MOHANTY, 2014). Além do deslocamento do pico, é notável também o alargamento da banda de carbonila para blenda T05 com relação a T00, encobrendo toda a área de espectro para os polímeros de PBSA e PCL juntas. John e colaboradores encontram o mesmo comportamento para diversas blendas de PCL, PBSA e PBAT, associando-o a ocorrência de transesterificação durante o processamento (JOHN; MANI; BHATTACHARYA, 2002). O deslocamento de pico apresentado neste estudo é pequeno em relação às pesquisas comentadas (variação de 1  $\text{cm}^{-1}$  comparado a 4  $\text{cm}^{-1}$  de Muthuraj *et al.*, por exemplo), pois, decorrida a transesterificação entre PBSA e PCL, a vizinhança do grupo carbonila deve variar pouco, com segmentos  $-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ , advindos do PBSA e  $-(\text{CH}_2)_5-$  advindos da PCL.

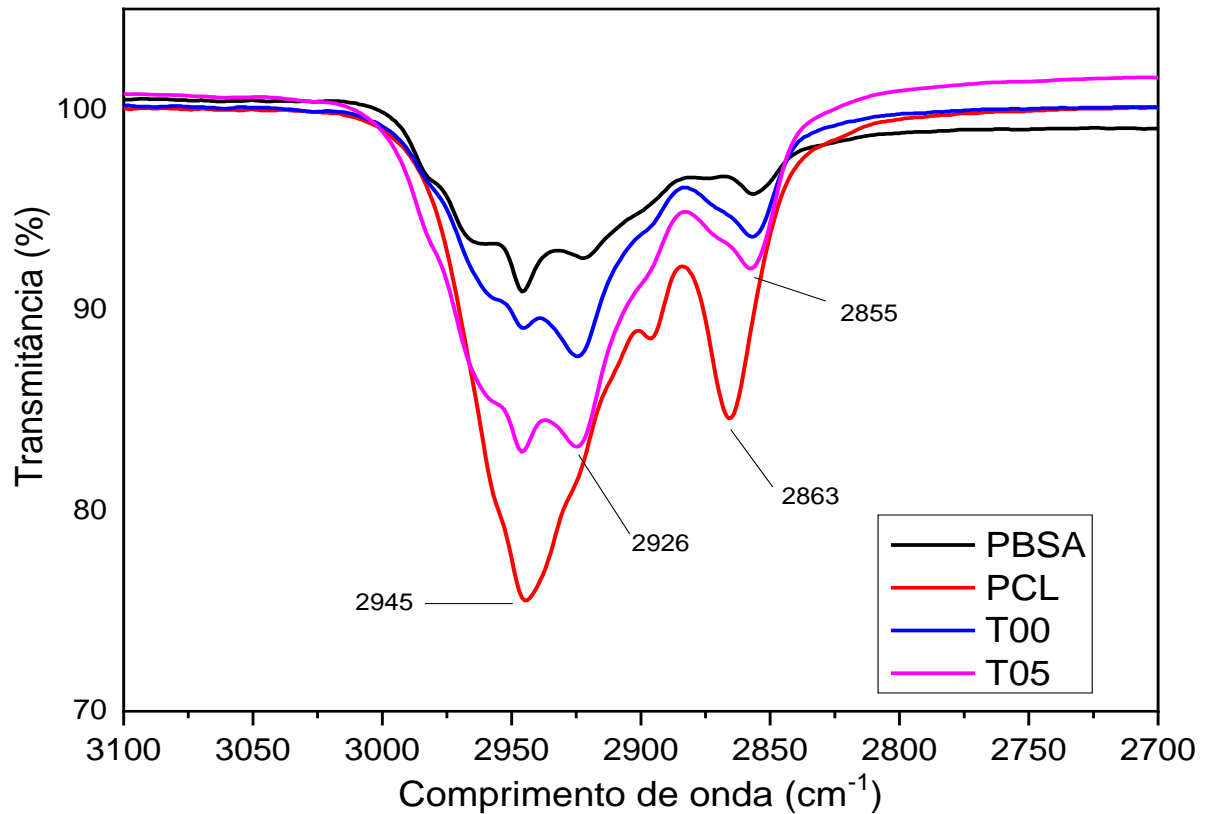
A figura 13 apresenta um mecanismo geral de reação de transesterificação entre PBSA e PCL. Os segmentos químicos designados por X ou Y, pertencentes aos blocos de PBS e PBA, respectivamente, seriam substituídos pelos segmentos designados por A (PCL), gerando copolímeros durante a extrusão.



Fonte: próprio autor.

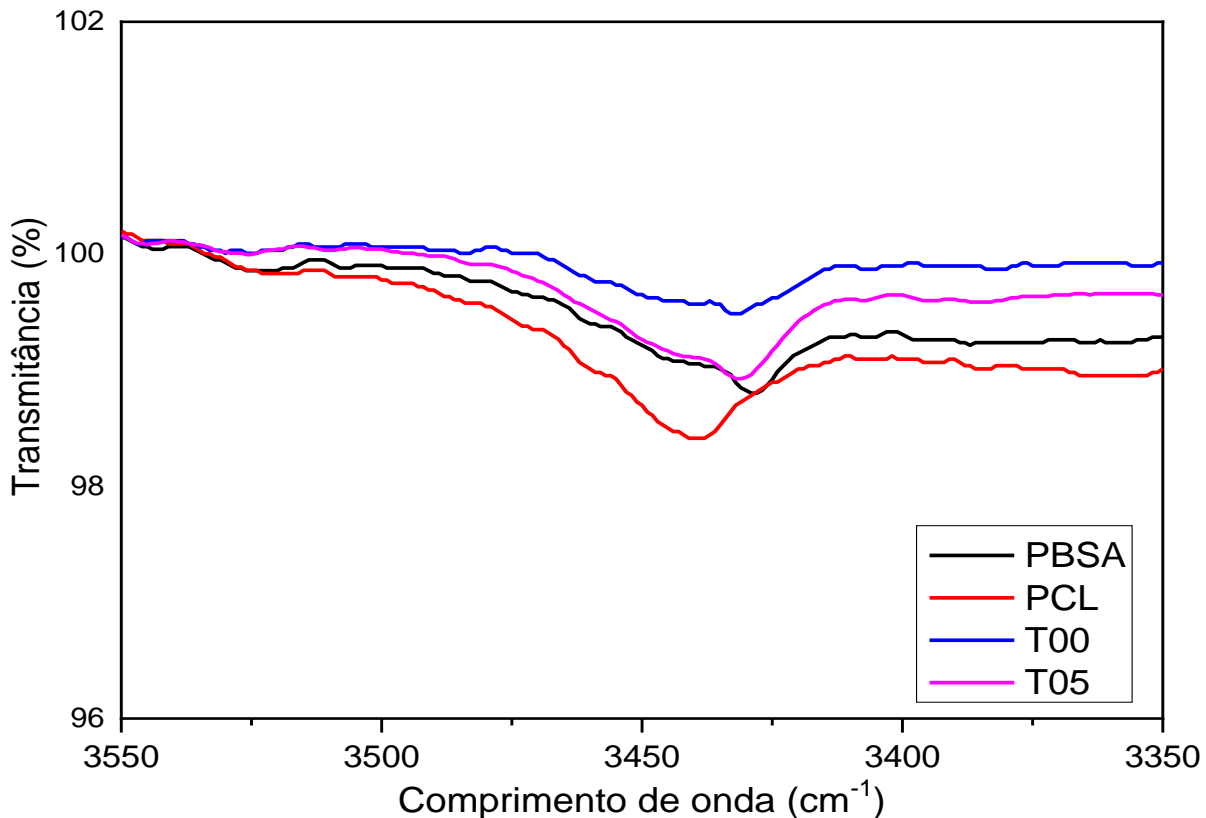
A figura 14 apresenta a região entre  $3100$  a  $2700\text{ cm}^{-1}$  ampliada. As blendas T01 e T03 foram omitidas com o objetivo de facilitar a visualização. Comparando-se a blenda T05 a T00, verifica-se um aumento de intensidade e alargamento nas bandas de  $-CH_2-$ , entre  $2850$  e  $2970$ , a citar os picos  $2856$  referente ao PBSA ( $2866$  para PCL) e o dublete  $2925$  e  $2945\text{ cm}^{-1}$ , formando-se um ombro largo composto por estes picos. Além disso, os picos  $2925$  e  $2945\text{ cm}^{-1}$  deslocam-se para  $2926$  e  $2946\text{ cm}^{-1}$ , com a utilização de  $0,5\%$  em massa de TBT (T05). Os efeitos descritos estão assinalados como um aumento de ligações  $-CH_2-$  por unidade repetitiva em poliésteres alifáticos, segundo Debuissy e colaboradores (DEBUISSY et al., 2017). Fato que pode estar relacionado a diminuição do MFI, que por sua vez, associa-se geralmente a um aumento de massa molar. É relevante ressaltar que o alargamento dos picos e consequente formação do ombro ocorrem já na blenda T00 e se torna maior na blenda T05, o que sugere que mesmo sem a adição de catalisadores, alguma transesterificação já possa ter ocorrido. Tal fenômeno é geralmente atribuído ao efeito de catalisadores não consumidos na síntese dos poliésteres (JACQUES et al., 1996; MBAREK et al., 2012; LIU et al., 2013).

Figura 14 – Espectros de FTIR para PBSA, PCL e blendas T00 e T05. Região entre 3100 e 2700  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: próprio autor.

Bandas de baixa intensidade em torno de  $3430\text{ cm}^{-1}$  são representativas de grupamentos hidroxila associados aos polímeros, que podem estar localizados nos fins das cadeias poliméricas ou pertencer a compostos não reagidos utilizados na síntese dos polímeros. Os polímeros PCL, PBSA e as blendas T05 e T00 apresentam, nesta ordem, um aumento na transmitância e um deslocamento para comprimentos de onda mais baixos, com relação a PCL. Isto pode indicar que transreações de alcoólise podem ter ocorrido na extrusão ou reações de condensação, como proposto por Yuan, Liu e Ren (YUAN; LIU; REN, 2009). A ampliação dessa região de espectro pode ser visualizada na figura 15.

Figura 15 - Espectros de FTIR para PBSA, PCL e blendas T00 e T05. Região de 3550 a 3350  $\text{cm}^{-1}$ .

Fonte: próprio autor.

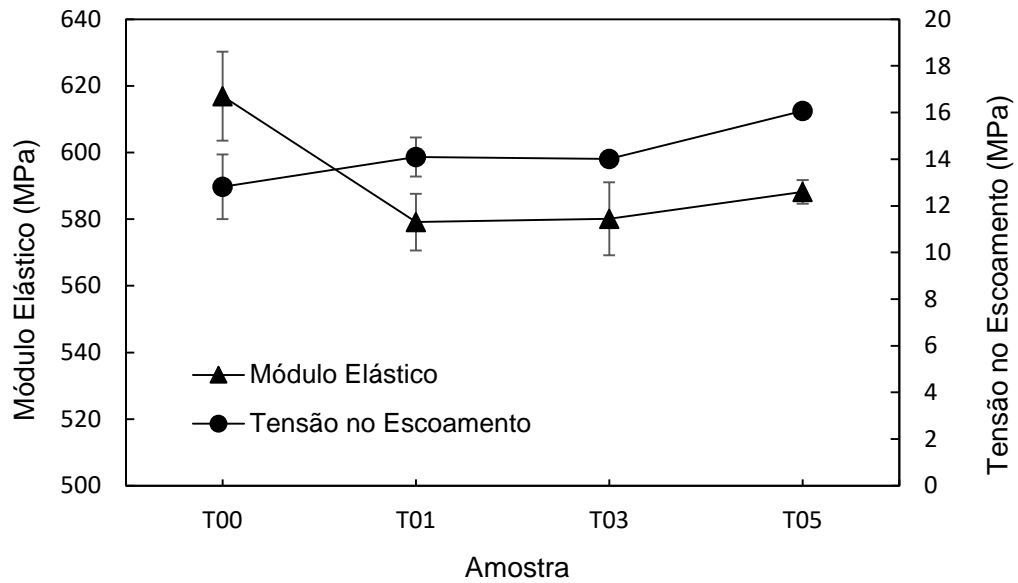
#### 5.4 Ensaio de tração

A compatibilização de uma blenda polimérica é muitas vezes avaliada com base nas propriedades mecânicas, devido a sua importância na aplicação do material. O ensaio de tração foi realizado no intuito de averiguar a capacidade do processo de extrusão reativa em promover a compatibilização do ponto de vista mecânico da blenda PBSA/PCL.

A figura 16 apresenta os valores médios de módulo elástico e tensão no escoamento obtidos para no mínimo 5 corpos de prova de cada formulação. Observa-se uma redução de 6,1% na rigidez (módulo elástico) das blendas com a introdução do agente compatibilizante na formulação quando comparada às amostras T00 e T01. Entretanto, o módulo aumenta sutilmente com o acréscimo de TBT, com aumento de 1,5% para amostra T05 em relação à amostra T01. Quanto à tensão no escoamento, houve aumento de aproximadamente 10% quando comparada a amostra T00 em relação as amostras T01 e T03. O valor máximo foi observado para a formulação T05, com uma tensão de escoamento 25,4% maior que T00.



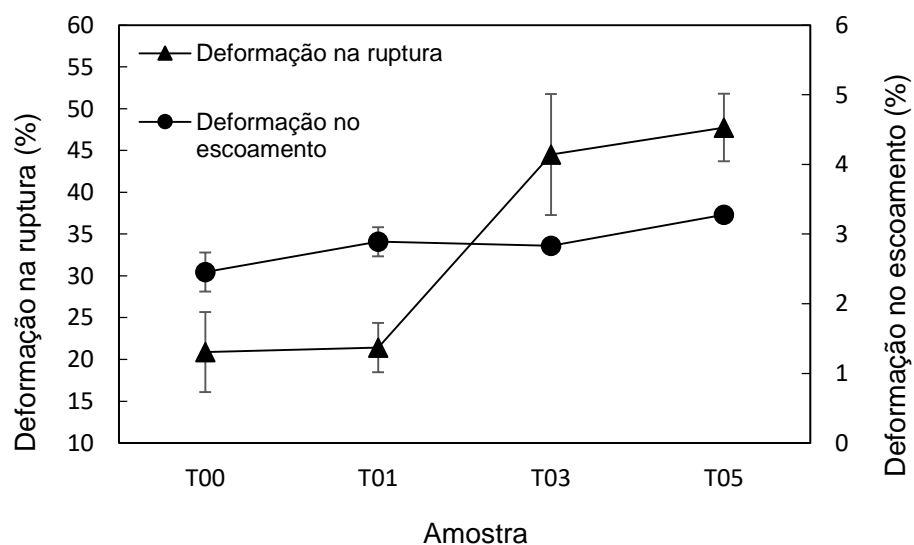
Figura 16 - Valores médios de módulo elástico e tensão no escoamento das blendas.



Fonte: próprio autor.

A figura 17 apresenta os valores médios para deformação no escoamento e deformação na ruptura das blendas estudadas. Observa-se que os valores de deformação na ruptura duplicaram, com relação a T00, quando a concentração de TBT foi igual ou superior a 0,3 %. Quanto a deformação no escoamento, esta propriedade apresenta um acréscimo muito pequeno à medida que se aumenta a concentração do TBT, variando menos que 1 % entre as blendas T00 e T05.

Figura 17 - Valores médios de deformação na ruptura e deformação no escoamento das blendas.



Fonte: próprio autor.

A tabela 4 resume os principais valores de propriedades mecânicas obtidos no ensaio. Cada valor representa uma média dos valores de cada corpo de prova testado e é acompanhado do respectivo desvio padrão.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração: tensão máxima ( $\sigma_y$ ), tensão na ruptura ( $\sigma_r$ ), módulo elástico (E), deformação no escoamento ( $\epsilon_y$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon_r$ )

<b>Amostra</b>	<b><math>\sigma_y</math>(MPa)</b>	<b><math>\sigma_r</math>(MPa)</b>	<b>E(MPa)</b>	<b><math>\epsilon_y</math>(%)</b>	<b><math>\epsilon_r</math>(%)</b>
<b>T00</b>	12,82	6,18	616,93	2,45	20,89
	$\pm 2,78$	$\pm 2,36$	$\pm 26,67$	$\pm 0,56$	$\pm 9,58$
<b>T01</b>	14,10	7,23	579,11	2,89	21,42
	$\pm 1,12$	$\pm 1,89$	$\pm 17,04$	$\pm 0,42$	$\pm 5,92$
<b>T03</b>	14,00	7,41	580,13	2,83	44,52
	$\pm 0,52$	$\pm 0,58$	$\pm 21,94$	$\pm 0,12$	$\pm 14,46$
<b>T05</b>	16,07	8,78	588,17	3,28	47,75
	$\pm 0,62$	$\pm 0,52$	$\pm 7,06$	$\pm 0,16$	$\pm 8,10$

Fonte: próprio autor.

Os resultados mostram que a deformação na ruptura aumentou significativamente à medida que se utilizou maiores concentrações de TBT. A redução do módulo elástico com a introdução do TBT nas blendas corrobora com o aumento da deformação na ruptura, pois evidencia o aumento da ductilidade quando da compatibilização da blenda.

Eguiazábal e colaboradores encontraram comportamento mecânico semelhante ao realizar a compatibilização reativa de blendas de poli (butileno tereftalato) (PBT) e poli (arilato) (PAr) utilizando o TBT como catalisador. Nesse estudo, as blendas compatibilizadas não apresentaram modificações para módulo elástico ou tensão no escoamento, no entanto deformações na ruptura mais elevadas foram observadas. Os autores associaram este comportamento a ocorrência de reações de troca entre cadeias, como a transesterificação. É importante destacar que no estudo citado, foi também evidenciado o decréscimo da deformação na ruptura com maiores concentrações de catalisador devido a aceleração do processo de degradação (EGUIAZABAL et al., 1996), fato não observado na blenda PBSA/PCL estudada.

Coltelli, Aglietto e Ciardelli, estudaram o efeito de diversos catalisadores a base de zinco e titânio, incluindo o TBT, em blendas de poli (etileno tereftalato) PET e poli (etileno) funcionalizadas com dibutil succinato (POF) (70/30 PET/POF). Os pesquisadores observaram queda do módulo elástico e aumento da deformação na ruptura quando comparadas as blendas

compatibilizadas com as não compatibilizadas, sendo que o TBT apresentou a maior influência na deformação na ruptura entre os catalisadores utilizados. Os autores atribuíram estes comportamentos a transesterificação entre PET e os grupamentos laterais do POF, além de um efeito paralelo de ligações cruzadas (COLTELLI; AGLIETTO; CIARDELLI, 2008). O mecanismo de ligação cruzada não é suportado pelos resultados apresentados para as blendas PBSA/PCL.

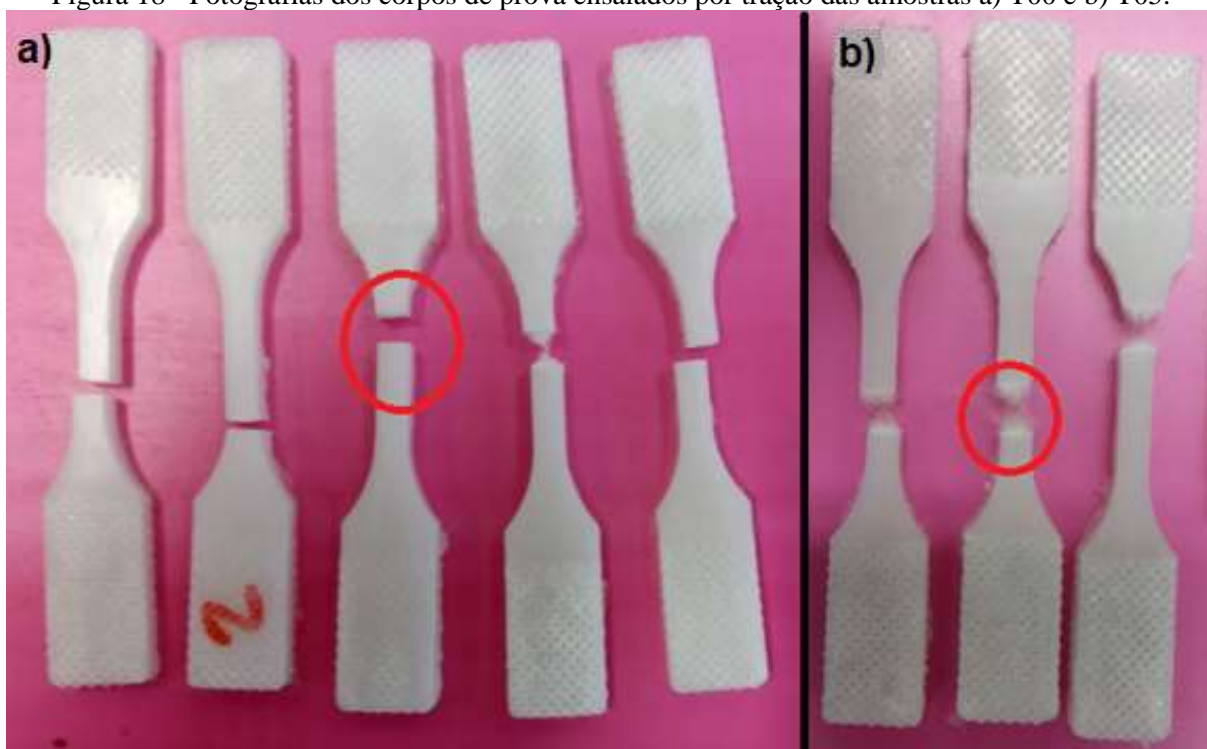
Em outro estudo, Coltelli et al. produziram blendas de PLA/PBAT utilizando o TBT como agente catalisador de transesterificação. Nessa pesquisa utilizaram um misturador intensivo para avaliação do tempo de residência. O trabalho reporta queda do módulo elástico para blendas com e sem uso do TBT, porém um incremento da deformação na ruptura somente nas blendas que utilizaram o catalisador, independentemente do tempo de reação. Os autores atribuíram este comportamento a formação de copolímeros PLA/PBAT, que estabilizaram a morfologia da blenda no processo de moldagem por compressão para produção dos corpos de prova, concluindo que houve compatibilização da blenda (COLTELLI et al., 2011).

Outros estudos, relacionados à extrusão reativa em blendas de PLA e PBAT, também reportam queda inicial da tensão e módulo elástico e posterior acréscimo a partir da utilização de maiores concentrações do agente catalisador. Esses estudos também apontaram as ligações éster formadas pela transesterificação como influenciadoras do comportamento mecânico das blendas (AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2012; LIN et al., 2012).

Os resultados permitem levantar a hipótese de que a compatibilização mecânica por transesterificação tenha ocorrido, formando um material mais rígido com o processo de extrusão duplarrosca. Além disso, a adição do TBT permite um aumento da ductilidade, fruto de maior interpenetração e emaranhamento das cadeias, como proposto por Xanthos e Warth (XANTHOS; WARTH, 1999).

A figura 18 apresenta fotografias dos corpos de prova ensaiados para a blenda não compatibilizada, figura 18 (a) e com adição de 0,5% de TBT, figura 18 (b). Observa-se que a ruptura se deu predominantemente de modo frágil para a blenda T00 e dúctil para T05.

Figura 18 - Fotografias dos corpos de prova ensaiados por tração das amostras a) T00 e b) T05.



Fonte: próprio autor.

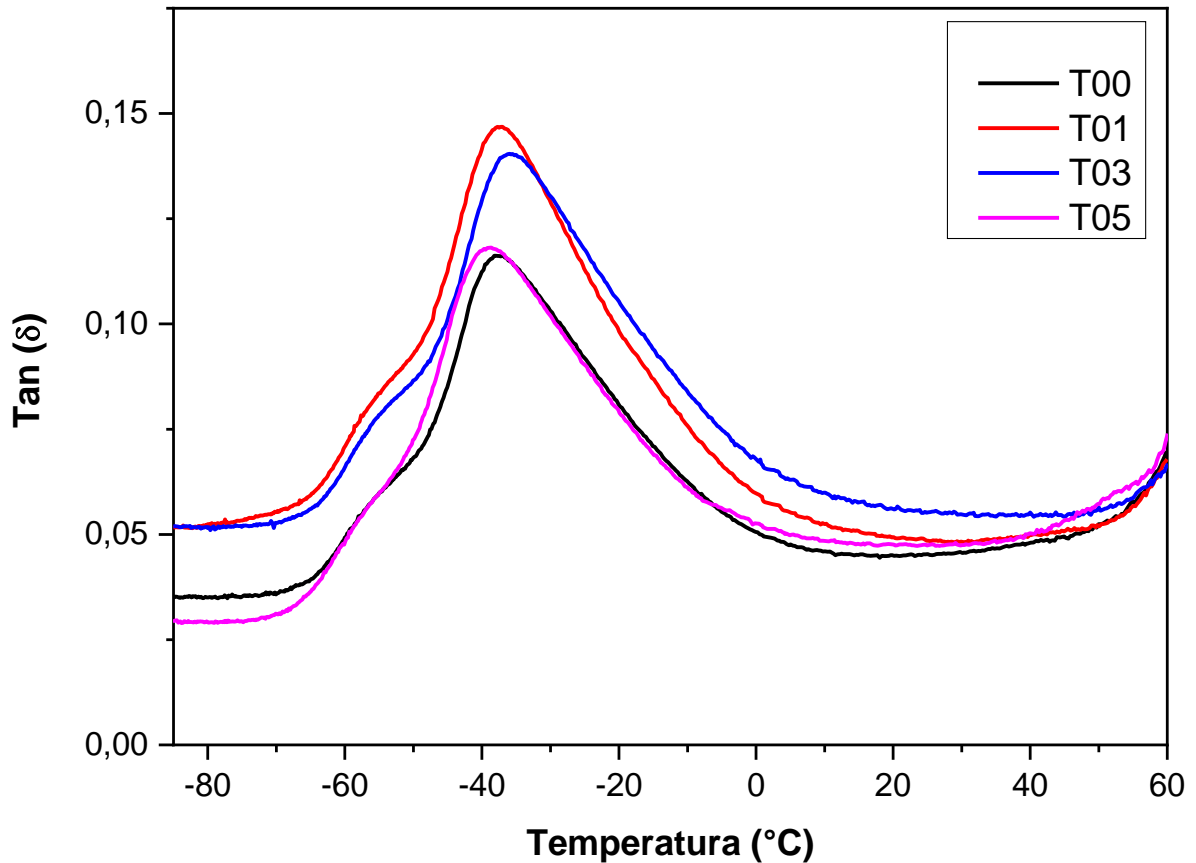
A literatura apresenta o agente compatibilizante utilizado como um potente catalisador de reações de transesterificação, inclusive para copolímeros a base de PBS (VARGHA; TRUTER, 2005; TSERKI et al., 2006; GIGLI et al., 2012; SOCCIO et al., 2012; LIU et al., 2013). O agente provavelmente influenciou positivamente na geração de ligações entre as cadeias de PBSA e PCL durante o processo de extrusão reativa, aumentando a ductilidade da blenda. Pode-se dizer que, além da manipulação das propriedades mecânicas por variação da concentração de polímeros na blenda PBSA/PCL (NICOLINO; PASSOS; BRANCIFORTI, 2019), o teor de TBT também pode servir como ferramenta de adequação destas propriedades para aplicações específicas.

### 5.5 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

A técnica de DMTA é muito utilizada no estudo de blendas, pois o deslocamento dos picos de grau de amortecimento,  $\tan(\delta)$ , representam variações da  $T_g$  dos materiais. Estas variações podem decorrer da variação da miscibilidade, mobilidade, cristalinidade e morfologia da blenda, entre outros parâmetros. A técnica permite também comparar propriedades mecânicas como o módulo de armazenamento, que se assemelha em linhas gerais ao módulo

elástico (CANEVAROLO JR., 2003). A figura 19 apresenta as curvas de  $\tan(\delta)$  em função da temperatura para as blendas estudadas.

Figura 19 - Curvas de  $\tan(\delta)$  em função da temperatura para as blendas estudadas.



Fonte: próprio autor.

Observa-se na figura 19 que todas as blendas apresentam dois picos de transição vítrea. Um deles se localiza em torno de  $-58\text{ }^{\circ}\text{C}$ , referente a PCL, na forma de um ombro e o segundo pico situado em aproximadamente  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ , referente ao PBSA. Estes valores são próximos àqueles relatados pelos fabricantes,  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a PCL e  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  para o PBSA.

A maior variação no valor de  $T_g$  encontrada para o PBSA pode ser explicada pelo percentual de unidades presentes de PBS e PBA. Estes polímeros possuem  $T_g$  de  $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente (KALIA; AVEROUS, 2016). Por serem miscíveis, a síntese do PBSA a partir destes polímeros leva a uma  $T_g$  intermediária, que varia em função da concentração de blocos de PBS e PBA nas cadeias de PBSA. Neste caso, o PBSA utilizado provavelmente possui maior porção de PBS, que desloca o valor da  $T_g$  para valores mais altos. Paralelamente, ao considerarmos os resultados de percentual de fase cristalina do PBSA obtidos na análise DSC, que indicam por volta de 40 % de cristalinidade, e melhor apresentados na próxima seção,

infere-se que esta propriedade possa ter afetado a mobilidade das cadeias na fase amorfa, retardando a transição vítrea. Os fabricantes relatam uma cristalinidade entre 20 % e 35 % para o PBSA. A Tg encontrada para o PBSA é importante para o cálculo do percentual de cristalinidade da blenda, pois por se tratar de um copolímero, a literatura apresenta diversos valores de variação de entalpia do PBSA 100 % cristalino ( $\Delta H^{\circ}_m$ ), parâmetro utilizado na equação 6 para calcular a cristalinidade. Os valores de Tg e Tm obtidos para este polímero levaram a utilização do valor 116,9 J/g, proposto por Nikolic e Djonlagic (2001) para o PBSA contendo 75 % de PBS e 25 % de PBA.

A presença de 2 picos de tan ( $\delta$ ) indica que os polímeros não apresentam miscibilidade entre si, como já reportado em estudo prévio (NICOLINO; PASSOS; BRANCIFORTI, 2019). O processo de extrusão reativa em extrusora duplarrosca ou mesmo a utilização do TBT não influenciaram significativamente na miscibilidade. Os valores encontrados para Tg das blends estudadas estão resumidos na tabela 5.

Tabela 5 - Valores de Tg dos polímeros presentes nas blends estudadas.

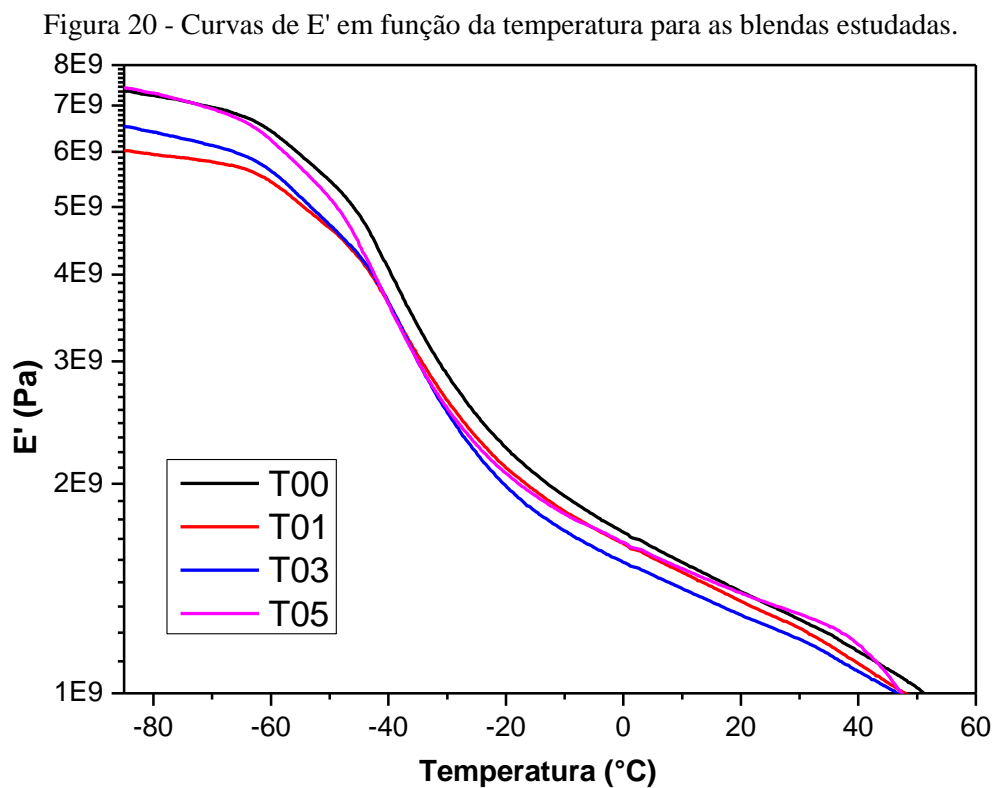
	T00	T01	T03	T05
PCL	-58,65	-59,25	-57,92	-59,20
PBSA	-37,66	-37,24	-35,25	-39,20

Fonte: próprio autor.

Observa-se que não existe uma relação clara entre o uso de TBT e o deslocamento da Tg de cada polímero entre as formulações. A blenda T05 apresenta a menor Tg para o PBSA, aproximando-se da Tg da PCL, e indicando um aumento de compatibilidade entre PBSA e PCL (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013). Entretanto, este comportamento não é linear considerando que T03 possui a mais alta Tg para o PBSA. Alguns estudos sobre blends extrudadas reativamente com TBT apresentam resultados semelhantes, os quais reportaram melhoria de propriedades mecânicas e transesterificação, sem, no entanto, apresentar variações significativas da Tg dos polímeros presentes nas blends; Vargha e Truter analisaram as Tgs para blends de amido e poli (vinil acetato) extrudadas reativamente com TBT, entre outros catalisadores de transesterificação, e não reportaram variações significativas de Tg, independente da utilização destes reagentes (VARGHA; TRUTER, 2005). Zhou, Zhao e Jiang também não encontraram aproximações entre as Tgs dos polímeros PLA e poli (propileno carbonato (PPC) processadas em reômetro de torque com adição de 1 % em massa de TBT, embora reportem efeito compatibilizante de PLA-co-PPC gerados *in situ* (ZHOU; ZHAO; JIANG, 2016). Liu e

colaboradores analisaram blendas de PLA e PC extrudadas com diferentes catalisadores, inclusive o TBT. Os pesquisadores não encontraram variações de  $T_g$ , mesmo com níveis altos de transesterificação entre os polímeros. Além disso, reportam no estudo a ocorrência de uma  $T_g$  intermediária, além das  $T_g$ s dos polímeros puros, referente ao copolímero formado na interface entre eles (PLA-co-PC) (LIU et al., 2013). O mesmo comportamento não pôde ser observado neste trabalho devido à proximidade entre as  $T_g$ s do PBSA e PCL.

A figura 20 apresenta as curvas de módulo de armazenamento ( $\log E'$ ) em função da temperatura para as blendas estudadas.



Fonte: próprio autor.

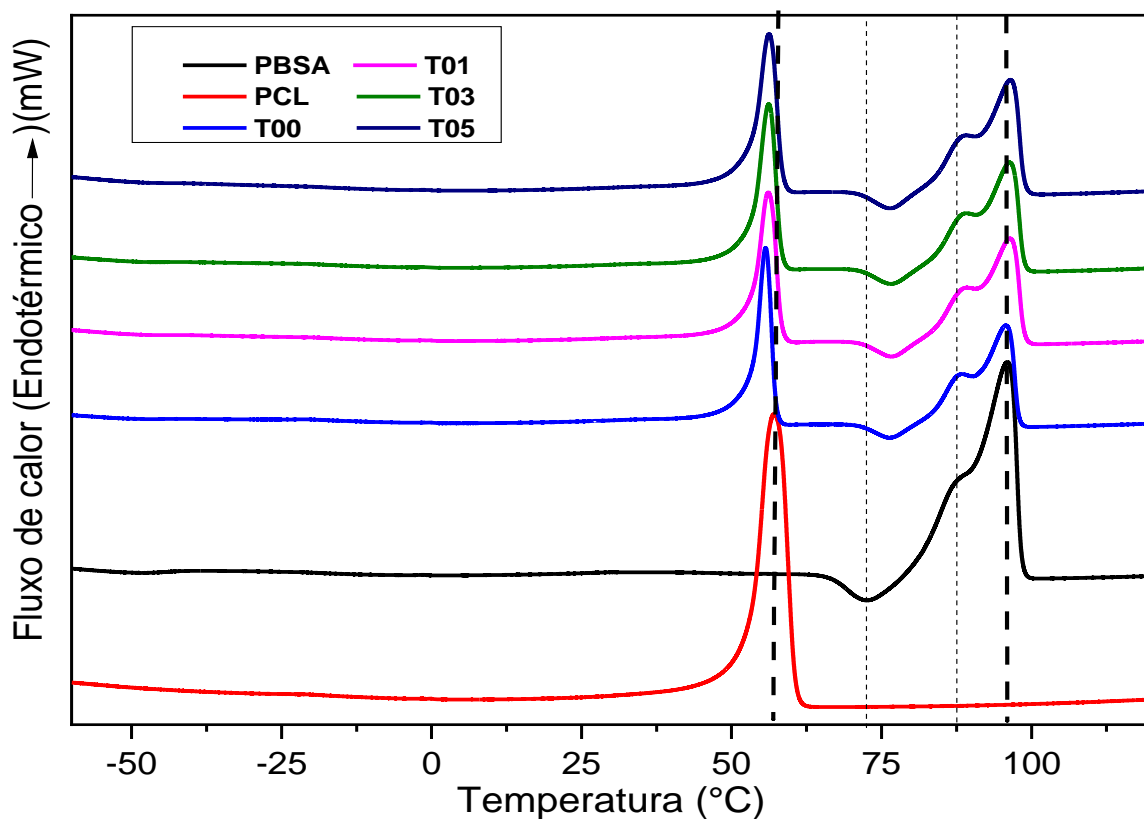
Verifica-se que as blendas apresentaram um comportamento semelhante, com queda do módulo de armazenamento a partir das transições vítreas da PCL (- 55 °C) e do PBSA (- 35 °C), consecutivamente. Inicialmente, abaixo das  $T_g$ s, o módulo de armazenamento das blendas apresenta-se em ordem decrescente  $T00 > T05 > T01 > T03$ , até que em torno de 20 °C, acima das  $T_g$ s, o módulo de T05 supera T00, enquanto T01 e T03 mantêm-se abaixo. Pereira e colaboradores reportaram um resultado semelhante ao analisar blendas de PLA e etileno acetato de vinila (EVA) compatibilizadas a partir de catalisadores de transesterificação, tal qual o TBT (adição de 1 % em massa). Os pesquisadores observaram que com o aquecimento a partir da

T<sub>g</sub>, a blenda contendo TBT passou a apresentar E' maior que a blenda não compatibilizada, e atribuíram o resultado a melhoria da adesão interfacial e eficiência da compatibilização por reações de troca (PEREIRA et al., 2017). Em paralelo, é interessante observar que o efeito do uso de catalisador em T05 implica em um E' maior que T00 a temperatura ambiente. Da mesma forma, neste ponto de vista, T01 e T03 possuem concentração insuficiente de TBT para promover maior módulo de armazenamento que T00 a temperatura ambiente.

## 5.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta seção apresenta os resultados de propriedades térmicas e de cristalinidade dos materiais estudados obtidos da análise de calorimetria exploratória diferencial. A primeira varredura foi utilizada para eliminar a história térmica das amostras. A figura 21 apresenta as curvas resultantes do segundo aquecimento para os polímeros puros e blends.

Figura 21 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura para PBSA, PCL e blends (2º aquecimento).



Fonte: próprio autor.



Observa-se na figura 21, que a PCL apresenta ponto de fusão em 57,2 °C e o PBSA em 96,0 °C, expostos pela linha tracejada para comparação. Os valores estão condizentes com os determinados pelos fabricantes e literatura revisada. A blenda T00 apresenta  $T_m$  com os valores de 55,7 °C e 95,8 °C para PCL e PBSA, respectivamente, configurando uma pequena queda na  $T_m$  dos polímeros. As blendas com a presença de catalisador exibem fusão da PCL e do PBSA em torno de 56,1 °C e 96,5 °C, respectivamente. Pode-se concluir, que o uso de TBT não influenciou significativamente na  $T_m$  das blendas. Przybysz e colaboradores processaram reativamente blendas de PCL/PHB e alcançaram bons resultados de compatibilização quanto a propriedades reológicas, mecânicas e morfológicas, mesmo com variação insignificante das temperaturas de fusão dos polímeros (PRZYBYSZ et al., 2018a).

Nas curvas de aquecimento obtidas para o PBSA puro e blendas, nota-se que a fusão deste polímero é composta por dois picos endotérmicos, precedidos de um pequeno pico exotérmico em aproximadamente 75 °C. Quando uma amostra é resfriada rapidamente, ela passa pelo processo de nucleação cristalina sem crescimento expressivo destes núcleos cristalinos. Com a energia oferecida pelo aquecimento, estes núcleos crescem antes da fusão em um processo denominado cristalização a frio, evidenciado pelo pico exotérmico (CANEVAROLO JR., 2003).

Em relação aos picos endotérmicos compostos, trata-se de um fenômeno comum em poliésteres semicristalinos. Na literatura, encontram-se geralmente 3 mecanismos que explicam sua ocorrência, incluindo a presença de cristais de diferentes perfeições e largura entre lamelas (MUTHURAJ; MISRA; MOHANTY, 2014); e/ou presença de cristais imperfeitos decorrentes da cristalização a frio (YANG; QIU; YANG, 2009); e/ou a ocorrência de fusão dos cristais imperfeitos, recristalização e uma nova fusão dos cristais recém-formados (GUI; LU; CHENG, 2013; FINOTTI; COSTA; CHINELATTO, 2016). Os homopolímeros PBA e PBS, que formam o PBSA, possuem  $T_m$  em 54 °C e 114 °C, respectivamente, não sendo os responsáveis diretos pelo comportamento observado (WANG et al., 2018a), além disso a seção de microscopia óptica por luz polarizada indicará que os picos são gerados devido ao primeiro mecanismo comentado (BANDYOPADHYAY et al., 2010). Os dois picos sobrepostos foram considerados como um único nos cálculos de entalpia e cristalinidade do PBSA.

A tabela 6 sumariza os valores das principais propriedades térmicas adquiridas na análise das curvas produzidas pelo DSC, bem como os valores de cristalinidade calculados segundo a equação 6. Nesta equação, considerou-se  $\Delta H_{cc}$  da PCL igual a zero, pois este polímero não apresenta curva de cristalização a frio. As siglas  $T_m$  representam as temperaturas de fusão do PBSA e da PCL,  $T_{cc}$  a cristalização a frio do PBSA,  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão

utilizada no cálculo da cristalinidade dos polímeros e Xc Total retrata a soma do percentual de regiões cristalinas do PBSA e da PCL, levando-se em conta as concentrações de 60 % e 40 % em massa de PBSA e PCL, respectivamente.

Tabela 6 - Temperaturas de fusão ( $T_m$ ), entalpias de fusão ( $\Delta H_m$ ), entalpias de cristalização a frio ( $\Delta H_{cc}$ ) e cristalinidade ( $X_c$ ) para PBSA, PCL e suas blendas.

Material	$T_{cc}$	$T_m$	$T_m$	$\Delta H_m$	$\Delta H_{cc}$	$\Delta H_m$	$X_c$	$X_c$	$X_c$
	PBSA	PBSA	PCL	PBSA	PBSA	PCL	PBSA	PCL	Total
	(°C)	(°C)	(°C)	(J/g)	(J/g)	(J/g)	(%)	(%)	(%)
PBSA	71	96,0	-	60,7	4,2	-	48,3	-	48,3
PCL	-	-	57,2	-	-	50,6	-	37,2	37,2
T00	76,1	95,8	55,7	28,4	3,2	20,8	35,9	38,3	36,9
T01	76,5	96,5	56,1	28,7	3,2	19,9	36,3	36,5	36,4
T03	76,6	96,3	56,2	31,2	3,7	21,0	39,1	38,6	38,9
T05	76,3	96,5	56,2	27,2	4,3	19,5	32,7	35,8	33,9

Fonte: próprio autor.

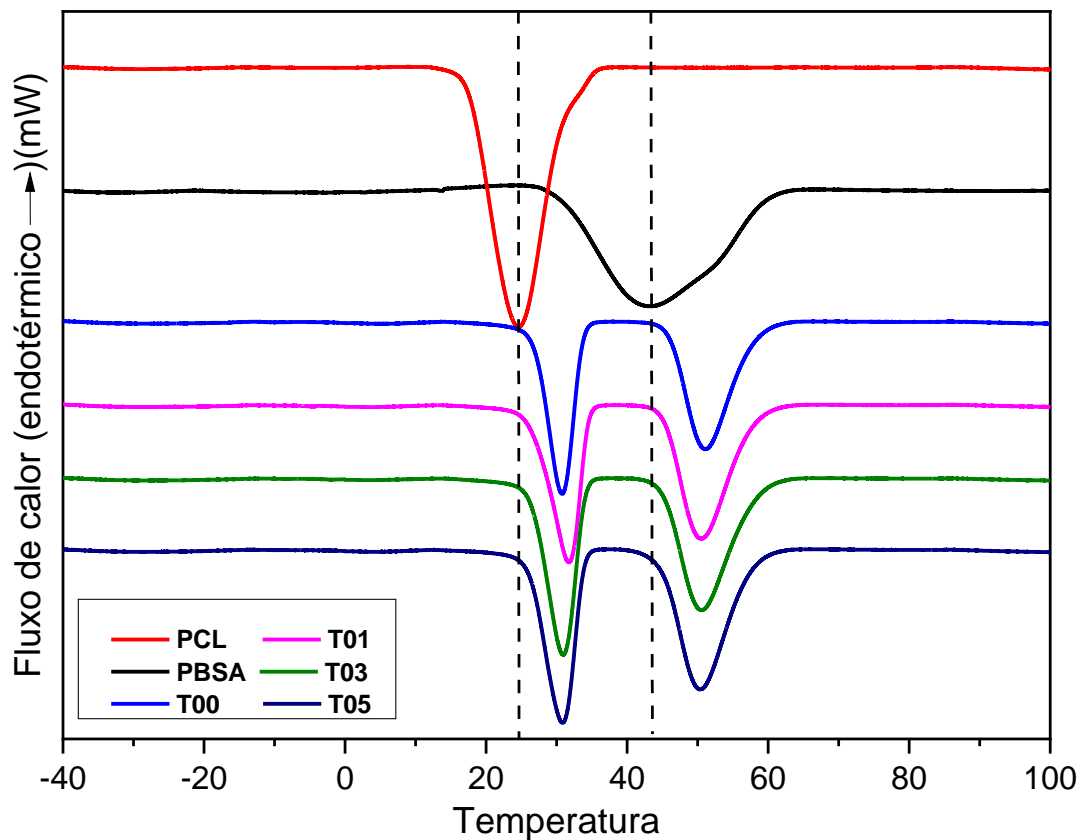
Analisando os valores de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) do PBSA nas blendas, nota-se que, este polímero tem sua entalpia de fusão aumentada com o acréscimo de TBT (formulações T01 e T03), porém é reduzida a seu menor valor na blenda T05. Smith, Barlow e Paul apontam no estudo de blendas de PC, poli (1,4-ciclohexileno-dimetileno tereftalato/ isoftalato) (KODAR) e TBT, que a queda do calor de fusão é evidência de reações de troca entre cadeias, e que a velocidade na geração de copolímeros é dependente da concentração de catalisador (SMITH; BARLOW; PAUL, 1981).

Com relação a cristalinidade do PBSA, a mesma tendência é apresentada. Ocorre uma queda de cristalinidade ao se comparar PBSA puro e blendas. A cristalinidade aumenta com a concentração de TBT e volta a apresentar valor inferior na blenda T05. Eguiazábal e colaboradores mostraram que a capacidade de cristalização diminui com a utilização de catalisadores, devido a geração de copolímeros (EGUIAZABAL et al., 1996). No caso da blenda T03, que apresenta a mais alta cristalinidade entre as blendas, sugere-se que o catalisador possa atuar também como um agente nucleante, como proposto por Pereira e colaboradores (PEREIRA et al., 2017). Sugere-se que na concentração T05, o mecanismo de nucleação e o de compatibilização por copolímeros formados possam estar competindo entre si.

A alta cristalinidade das amostras dificultou a detecção da Tg e por isso, esta transição não foi abordada nesta seção. Todavia, a Tg foi explorada na seção de DMTA, técnica capaz de detectar esta transição de forma mais precisa que o DSC.

A figura 22 apresenta as curvas de resfriamento obtidas na análise DSC e a tabela 7 resume as propriedades de temperatura de cristalização (Tc) e entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) extraídas destas curvas.

Figura 22- Curvas de fluxo de calor em função da temperatura para PBSA, PCL e blendas (1º resfriamento).



Fonte: próprio autor.

Tabela 7 - Temperaturas de cristalização (Tc) e entalpias de cristalização ( $\Delta H_c$ ) para PBSA, PCL e blendas.

Amostra	Tc PBSA (°C)	Tc PCL (°C)	$\Delta H_c$ PBSA (J/g)	$\Delta H_c$ PCL (J/g)
PBSA	43,1	-	51,4	-
PCL	-	24,6	-	58,0
T00	51,1	30,8	28,3	22,0
T01	50,6	31,8	28,8	20,9
T03	50,6	30,4	30,9	23,1
T05	50,4	30,9	27,8	20,5

Fonte: próprio autor.

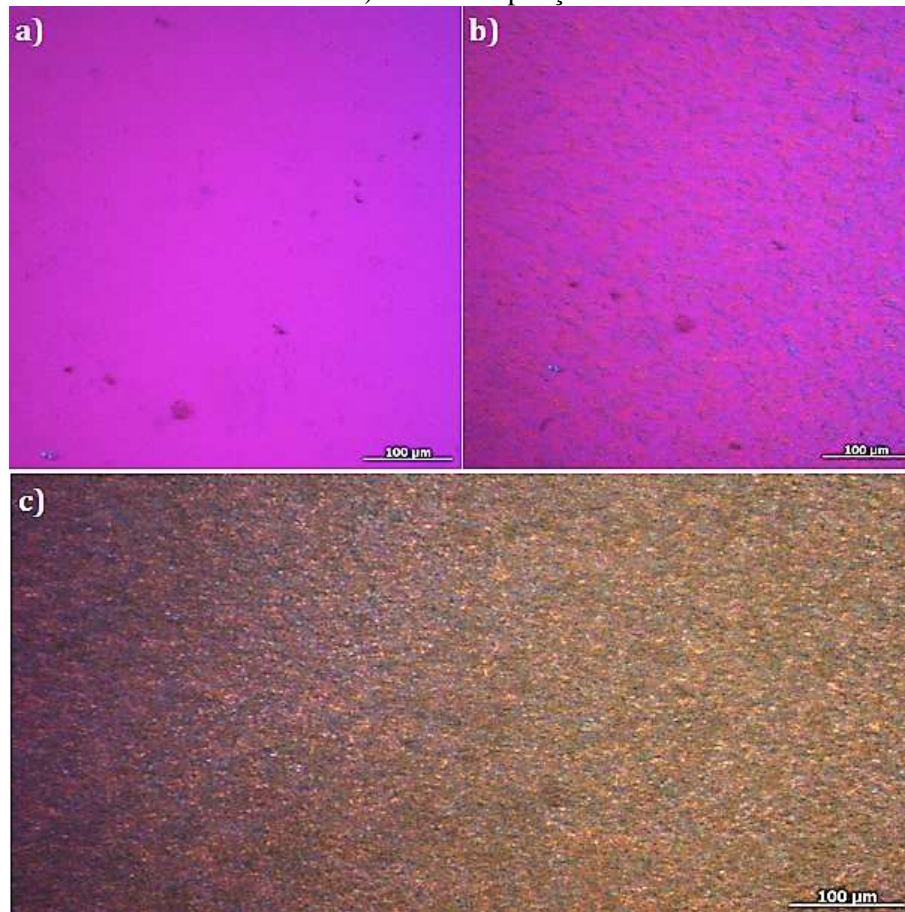
Observa-se na figura 22 e tabela 7 que a temperatura de cristalização do PBSA se elevou em quase 10 °C devido ao processo de extrusão com a PCL. A adição de TBT fez com que esta temperatura reduzisse ligeiramente, por volta de 0,5 °C até aproximadamente 50,5 °C. A PCL também teve sua  $T_c$  elevada enquanto blenda, sem relação linear com a concentração de TBT. As linhas tracejadas exibem a  $T_c$  dos polímeros puros, a citar 24,6 °C para PCL e 43,1 °C para PBSA, e evidenciam o deslocamento das  $T_c$ s para as blendas. Estes resultados mostram que ao misturar o PBSA e a PCL, um gera efeito positivo sobre a nucleação cristalina do outro (LIU; ZHOU, 2015). O decréscimo de 0,5 °C na  $T_c$  do PBSA com uso de TBT pode ser um indicativo de interação com a PCL, embora pouco significativo.

Tanto o PBSA quanto a PCL tiveram suas entalpias de cristalização ( $\Delta H_c$ ) reduzidas quando blendas. Para a PCL não se observa uma relação direta entre  $\Delta H_c$  e o uso de TBT, enquanto que para o PBSA, a  $\Delta H_c$  cresce com maior concentração de TBT até atingir a formulação T05, quando cai para o menor valor observado. Estas observações corroboram com as propriedades caracterizadas no segundo aquecimento.

### **5.7 Microscopia óptica por luz polarizada (MOLP)**

Nesta seção são apresentadas as micrografias MOLP dos polímeros puros e blendas, obtidas em diversas temperaturas durante o resfriamento das amostras. Nas imagens, as regiões escuras, de cor roxa, estão relacionadas à região amorfa, enquanto as claras se relacionam às cristalinas. A figura 23 apresenta algumas etapas de cristalização no resfriamento da PCL.

Figura 23 – Micrografias MOLP obtidas durante o resfriamento da PCL nas temperaturas a) 50 °C, b) 43 °C e c) 40 °C. Ampliação de 5x.

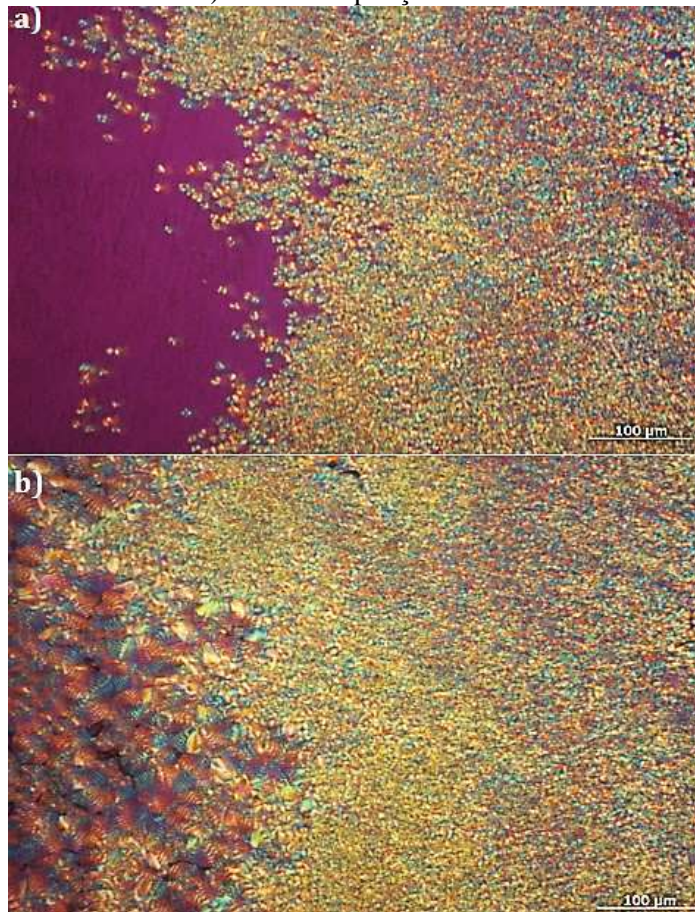


Fonte: próprio autor.

As micrografias apresentadas na figura 23 (a-c) foram obtidas nas temperaturas de 50 °C, estágio em que se verificou o início da cristalização da PCL pura, 43 °C e 40 °C, respectivamente. Ressalta-se que para todas as amostras, observou-se cristalização a temperaturas mais elevadas que àquelas obtidas na análise de DSC, provavelmente devido à fina espessura das amostras examinadas sob o MOLP. A PCL apresentou rápida cristalização, por todo o campo visível da amostra, com a nucleação de cristais mais favorecida que o crescimento destes.

A figura 24 apresenta micrografias MOLP obtidas durante o resfriamento do PBSA puro.

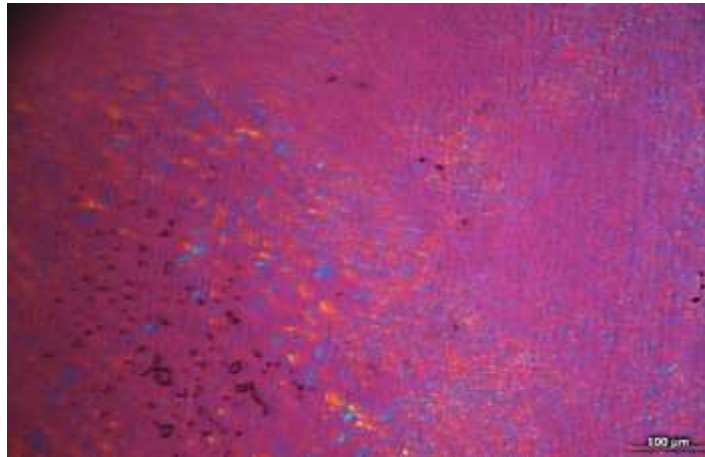
Figura 24 – Micrografias MOLP obtidas durante o resfriamento do PBSA nas temperaturas a) 65 °C e b) 45 °C. Ampliação de 5x.



Fonte: próprio autor.

Observando a figura 24, notam-se dois padrões distintos de esferulitos na microestrutura do PBSA puro. Ao se resfriar a amostra a partir dos 120 °C, esta apresenta os primeiros núcleos cristalinos entre 80 e 75 °C. À medida que se abaixa a temperatura, tais núcleos crescem pouco mais que aqueles visualizados para a PCL, e atuam como agentes nucleantes para núcleos secundários que se originam entre 65 e 60 °C (figura 24 a)). Os núcleos secundários, por sua vez, têm seu crescimento preservado enquanto a amostra é resfriada, apresentando diâmetros maiores que os primários (figura 24 b)). A figura 25 apresenta micrografia do PBSA durante o aquecimento, a 97 °C, na qual os núcleos primários se encontram, na maior parte fundidos, ao passo que os secundários ainda estão se fundindo. Tal comportamento explica o dublete observado para fusão na análise DSC. Não se observou o fenômeno de cristalização a frio durante o aquecimento das amostras no MOLP.

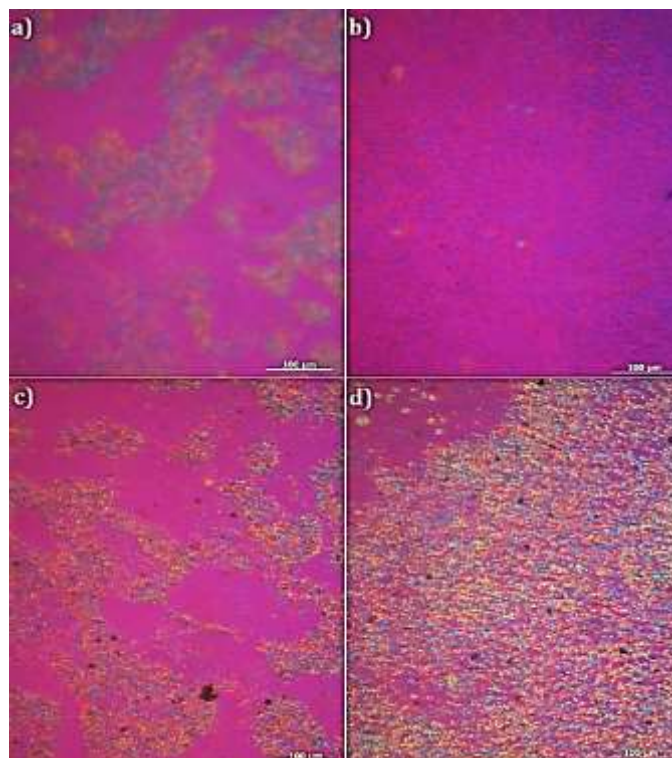
Figura 25 - Micrografia MOLP obtida durante o aquecimento do PBSA a 97 °C. Ampliação de 5x.



Fonte: próprio autor.

A seguir, são apresentadas as figuras 26, 27 e 28, as quais exibem 4 quadros indicados por a), b), c) e d), relacionados às amostras T00, T01, T03 e T05, respectivamente. Os quadros denotam a evolução de uma mesma região, à medida que as amostras são resfriadas. A figura 28 (a-d) apresenta o padrão de nucleação de cristais a 75 °C para as blendas T00, T01, T03 e T05, respectivamente.

Figura 26 - Micrografias MOLP obtidas a 75 °C durante o resfriamento das blendas a) T00, b) T01, c) T03 e d) T05. Ampliação de 5x.

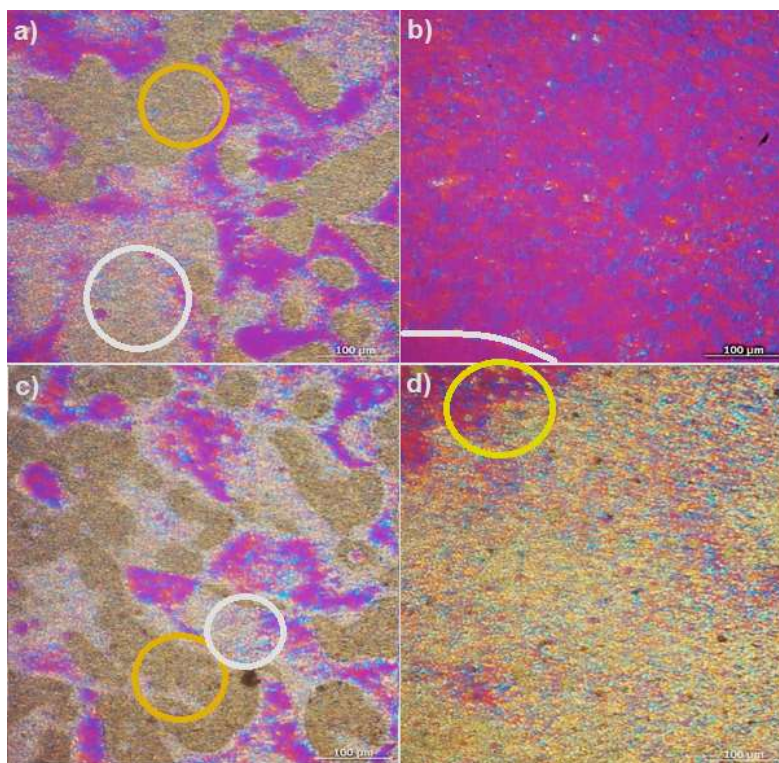


Fonte: próprio autor.

Na figura 26 observa-se a nucleação dos primeiros cristais formados pelo PBSA a 75 °C. Verifica-se que a blenda T05, figura 26 d), possui um padrão homogêneo de nucleação na extensão visualizada. As amostras T00 e T03, figuras 26 a) e c), respectivamente, mostram um padrão semelhante com regiões destacadas de PBSA e regiões amorfas (em roxo), que representam a PCL ainda fundida. Entretanto, a região de PBSA se apresenta mais compactada em T00 que em T03, esta última assemelhando-se mais a T05. A micrografia apresentada na figura 26 b), referente a amostra T01, mostra alguns pontos de nucleação da fase PBSA, porém de difícil visualização nas imagens.

A figura 27 exhibe micrografias MOLP retiradas a 50 °C, temperatura em que o PBSA se encontra cristalizado e a PCL fundida, para as amostras T00, T01, T03 e T05, respectivamente.

Figura 27 - Micrografias MOLP obtidas a 50 °C durante o resfriamento das blendas a) T00, b) T01, c) T03, d) T05. Ampliação de 5x.



Fonte: próprio autor.

Examinando inicialmente a figura 27 d), referente à blenda T05, encontra-se em destaque, no círculo amarelo, gotas de PBSA cercadas por regiões amorfas, o que pode ser indício de coalescência da fase PBSA na fase PCL. As blendas T00 e T03, figuras 27 a) e c),



respectivamente, apresentam novamente uma estrutura muito semelhante à representada na figura 26 a) e c), indicando um domínio de PBSA mais compacto, praticamente sem outra fase interna visível (destacado com círculos amarelos), e uma outra região mais espalhada, semelhante ao aspecto morfológico visualizado para T05 (figura 27 d)), provavelmente com PCL amorfa em meio aos cristais de PBSA (destacado com círculos brancos).

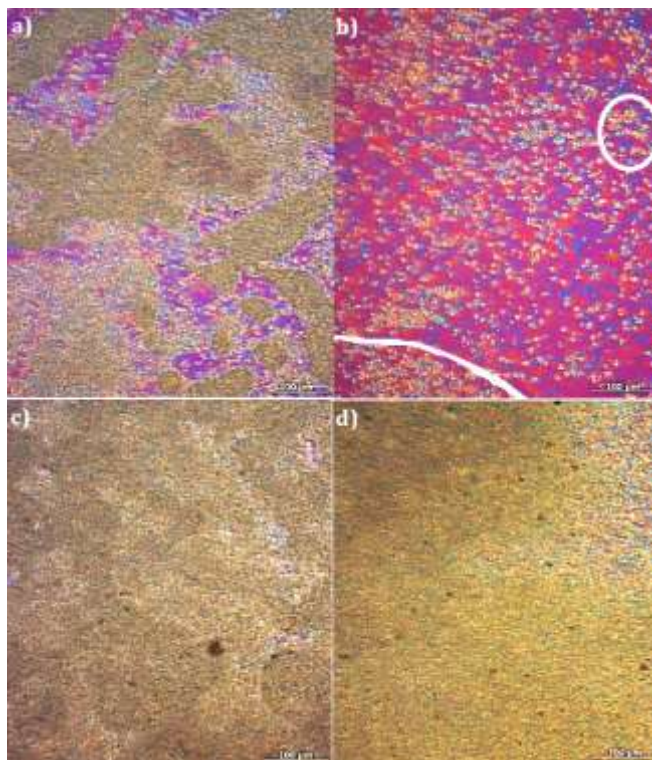
Com esta constatação, pode-se traçar um paralelo entre a microestrutura do PBSA observada em T05, melhor dispersa, com relação a T00, mais compacta, e os valores de desvio padrão obtidas no ensaio de tração e no MFI. Tipicamente, blendas de morfologia melhorada apresentam propriedades físicas macroscópicas mais uniformes, enquanto blendas com fases mais concentradas dos homopolímeros diferem em suas propriedades (RAMANATHAN E DARLING, 2015, p. 526). A partir disso, infere-se que a redução do desvio padrão para as amostras T03 e especialmente para T05, pode estar diretamente relacionada a microestrutura observada.

Com a cristalização do PBSA em T01, figura 27 b), percebe-se que a fase PBSA permeia toda a amostra, em regiões de maior e menor densidade dessa fase, a exemplo das blendas T00 e T03. Observa-se no canto inferior esquerdo, destaque em branco, uma região de alta concentração da PCL, provavelmente devido a coalescência. Esta região é melhor observada na figura 28 b), com a cristalização da PCL.

A figura 28 exibe micrografias obtidas a 37,5 °C, temperatura em que o processo de cristalização da PCL se encontra quase encerrado. Nota-se na figura 28 d), que houve rápida cristalização da PCL no entorno dos domínios esféricos de PBSA, bem como também apresenta cristalização da PCL em regiões internas do PSBA previamente cristalizado.

A 37,5 °C, as blendas T00 e T03, figuras 28 a) e c), respectivamente, exibem diferenciação; percebe-se que T03 tem a fase PCL cristalizada mais rapidamente que em T00. Esta observação somada à rápida cristalização da PCL em torno do PBSA na amostra T05 corroboram a hipótese de que a adição de TBT tenha um efeito nucleante. A blenda T01, figura 28 b), possui cristais de PCL concentrados na região demarcada por um traço branco no canto inferior esquerdo, onde outrora apresentava-se região fundida de PCL em roxo.

Figura 28 - Micrografias MOLP obtidas a 37,5 °C durante o resfriamento das blendas a) T00, b) T01, c) T03, d) T05. Ampliação de 5x.



Fonte: próprio autor.

A influência de compatibilizantes, adicionados ou gerados *in situ* (reativos), na cristalização de blendas não é bem entendido. A literatura destaca duas classes principais de efeito compatibilizante sobre a cristalização: A primeira delas, considera compatibilizantes que formam uma camada interfacial às duas fases poliméricas, como uma barreira física, prevenindo efeito nucleante de uma fase na outra. A segunda classe leva em conta compatibilizantes cuja estrutura química é análoga a pelo menos um dos componentes da blenda (GROENINCKX, et al, 2014). Este trabalho propõe a produção de compatibilizantes *in situ* durante a extrusão reativa, e, portanto, se encaixa na segunda classe mencionada, em que a cristalização se torna um fenômeno ainda mais complexo com diversas variáveis.

Em estudo anterior realizado pelo grupo de pesquisa, utilizou-se da técnica de MOLP para avaliação da microestrutura de filmes, produzidos por solução em solvente, de blendas PBSA/PCL com concentração 70 %/ 30 % em massa. As micrografias revelaram imiscibilidade da blenda, bem como domínios concentrados de PBSA, de formação semelhante àquela apresentada pela blenda T00 (NICOLINO; PASSOS; BRANCIFORTI, 2019). Avaliando as micrografias associadas a diferentes teores de agente catalisador, e o padrão de cristalização

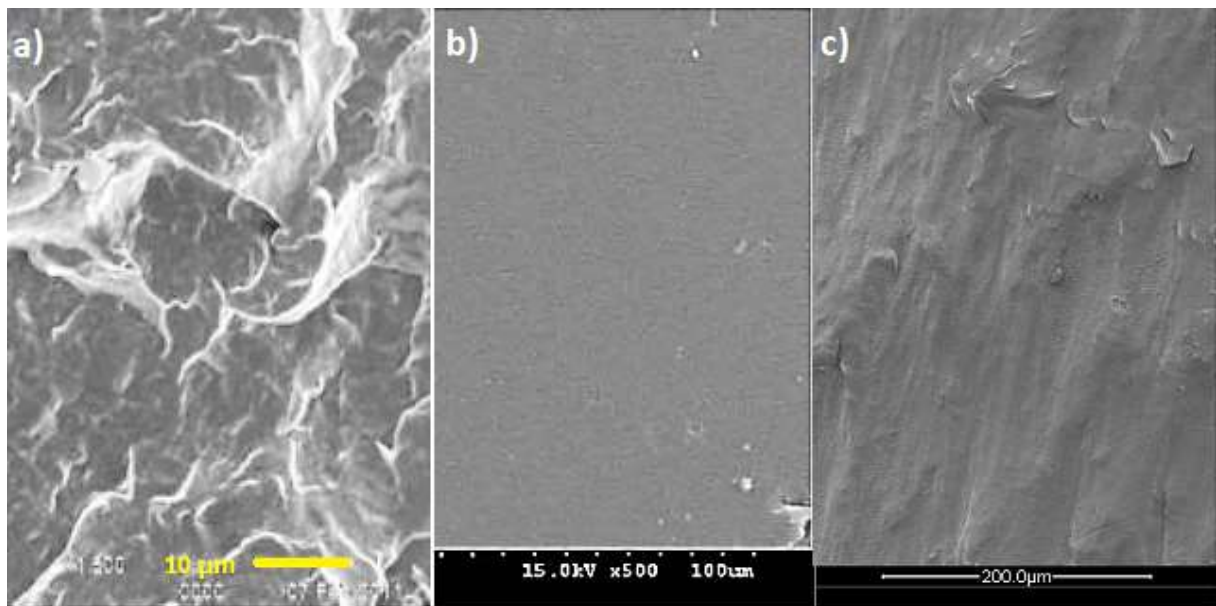
diferenciado entre elas, é plausível idealizar que houve variação nas regiões interfaciais entre as blendas, provavelmente devido a geração de copolímeros *in situ*.

### 5.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de imagens obtidas pela técnica de MEV é muito importante no estudo da morfologia de blendas poliméricas, uma vez que a microestrutura observada está diretamente relacionada a diversas propriedades do material, destacando-se as propriedades mecânicas. O presente estudo somente registrou micrografias das blendas processadas, cuja história de processamento se deu a partir da extrusão com e sem TBT e moldagem por injeção. Além disso, a dificuldade em se encontrar um solvente, que possibilitasse a solubilização de apenas um dos polímeros, não permitiu a avaliação da morfologia gerada para cada um separadamente.

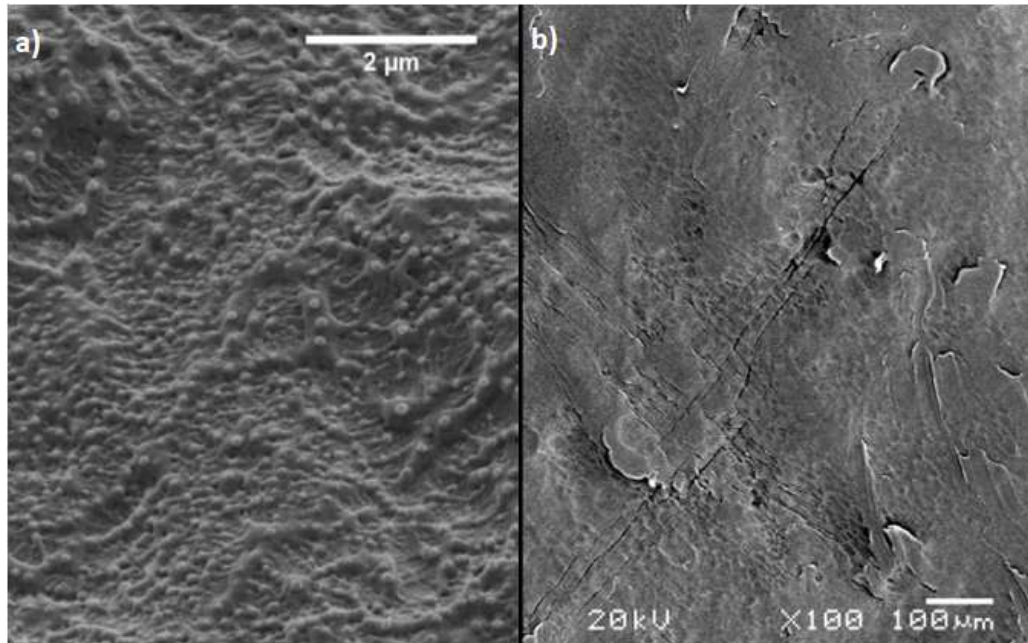
Dessa forma, as figuras 29 e 30 expõe micrografias geradas em outras pesquisas para os polímeros PBSA e PCL puros, respectivamente.

Figura 29 - Micrografias MEV do PBSA puro.



Fonte: a) Adaptações de (PIVSA-ART et al., 2011), b) (ZHAO et al., 2005), c) (LICHOCIK et al., 2012).

Figura 30 - Micrografias MEV da PCL pura.

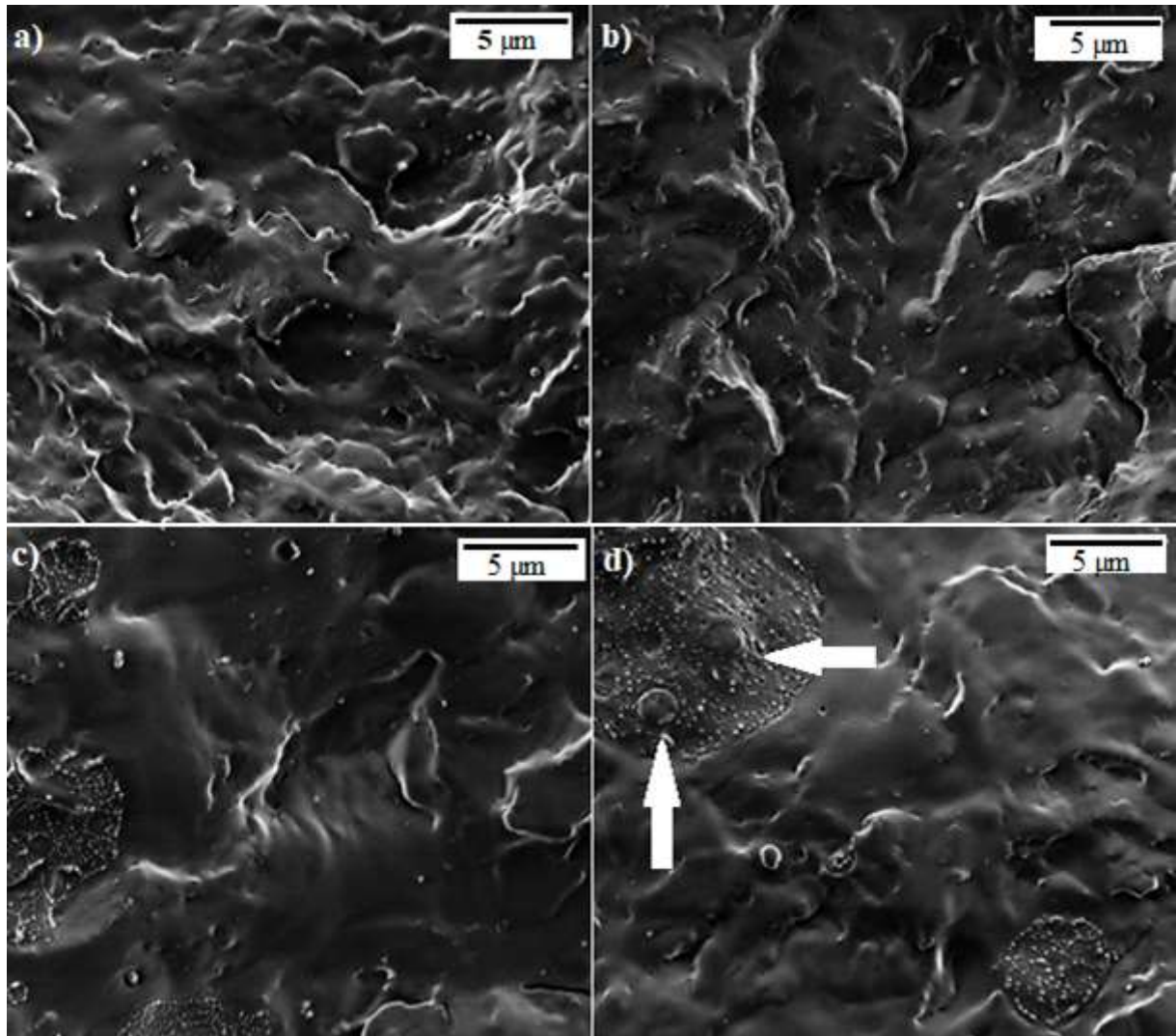


Fonte: Adaptações de a) (DIAS, 2016), b) (CORDI, 2008).

As figuras 29 e 30 são importantes para distinção das fases de polímeros nas micrografias obtidas neste estudo, pois apresenta indícios de quais polímeros podem ser observados nas micrografias a seguir. Enfatiza-se a superfície do PBSA mais uniforme, enquanto a superfície da PCL se apresenta mais rugosa.

A figura 31 reúne micrografias para cada uma das composições de blenda estudadas.

Figura 31 - Micrografias MEV das blendas a) T00; b) T01; c) T03 e d) T05.



Fonte: próprio autor.

As regiões de aparência heterogênea estão associadas a domínios de PCL, enquanto a região mais homogênea a de PBSA, esta separação de fases afirma a imiscibilidade da blenda. À primeira vista, observa-se uma evolução da morfologia quando a concentração de TBT passa de 0,1 % para 0,3 %. A literatura apresenta os principais tipos de morfologia como sendo matriz-partícula, matriz-fibra, lamelar e cocontínua (PÖTSCHKE; PAUL, 2003). As blendas T00 e T01 apresentam morfologia semelhante a cocontínua, embora seja difícil afirmar somente com a técnica de MEV, sem a solubilização de uma das fases. Por sua vez, as blendas T03 e T05 constituem uma morfologia intermediária entre a de domínios do tipo matriz-partícula e a cocontínua. Esta morfologia intermediária está relacionada a baixa temperatura de fusão da PCL, que se funde primeiro, formando a fase matriz da blenda durante a extrusão. A menor concentração de PCL, aliada a progressiva fusão do PBSA levam ao fenômeno de inversão de

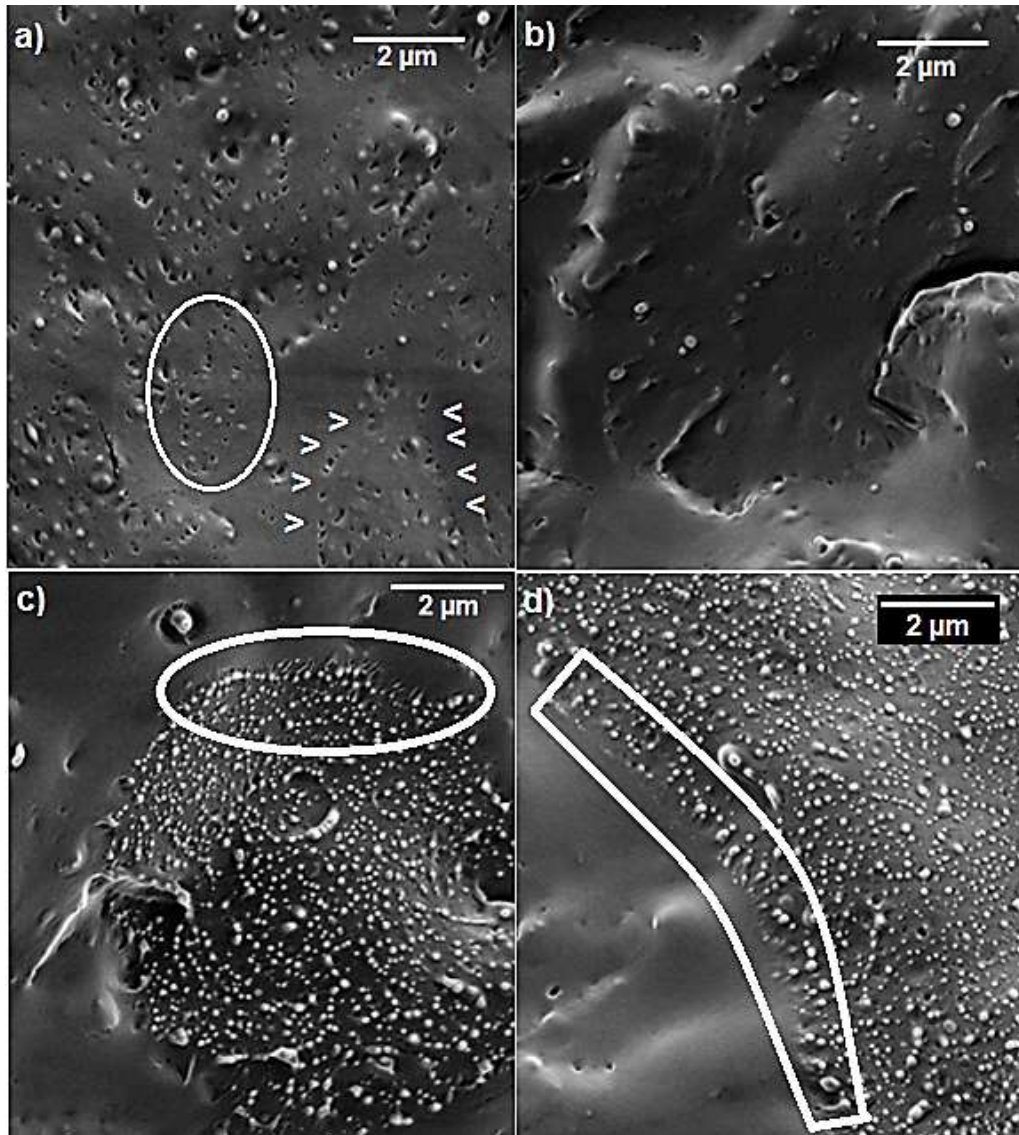
fase, momento em que o PBSA se torna a fase matriz. A este fenômeno, soma-se o fato de que, havendo a geração de copolímeros nas interfaces, estes irão prevenir a inversão de fase pelos mesmos mecanismos que promovem a estabilidade da morfologia, exigindo maior tempo e energia de mistura (GROENINCKX; THOMAS; HARRATS, 2005).

Assim, é provável que o tempo de residência na extrusora não foi suficiente para quebra dos domínios contínuos da PCL em gotas. Entretanto, os domínios de PCL, com vasta distribuição de tamanho (unidades até dezenas de micron), e cada vez mais presentes com aumento da concentração de catalisador, sugere que copolímeros tenham sido gerados *in situ*, já que a adição de compatibilizantes deste tipo reduz a extensão de morfologias cocontínuas (STARÝ, 2014).

Observando ainda a figura 31, as setas indicadas na figura 31 d) apontam gotas de PBSA presentes no domínio de PCL, que parece ser uma morfologia do tipo “*shell-core*”, em que a fase dispersa engloba domínios da matriz, como sugerido por Dell’erba e colaboradores em sua análise morfológica de blendas imiscíveis de PLA/PCL (DELL’ERBA et al., 2001). Neste estudo, os pesquisadores sugerem que este tipo de morfologia se desenvolve quando há uma boa interpenetração entre as cadeias dos componentes da blenda, que pode ser evidência de transesterificação e ou de compatibilidade (WANG et al., 2018b).

A figura 32 apresenta em maior detalhe a interface entre PBSA e PCL. Nestas micrografias, as regiões destacadas em branco revelam que nas blendas T00 e T01 prevalecem fendas entre os dois polímeros, enquanto que em T03 e T05 as fases são interligadas por microfibrilas. Ojijo, Ray e Sadiku utilizaram o TBT como agente promotor de transesterificação e compatibilização *in situ* de blendas de PLA e PBAT. Ao observar a morfologia de suas blendas, os pesquisadores encontraram estruturas semelhantes às observadas neste estudo nas interfaces, atribuindo tal fenômeno a extensões de cadeias de um polímero emaranhadas no outro, causadas pela geração de copolímeros, que atuam como compatibilizantes (OJJO; SINHA RAY; SADIKU, 2013). Em outro trabalho, Wang e colaboradores obtiveram resultados semelhantes ao promover a transesterificação em solução do poli (propileno carbonato) (PPC) e PLA na presença de TBT (WANG et al., 2018b). Ambos os estudos citados obtiveram resultados de maiores deformações na ruptura das blendas compatibilizadas. Os resultados apresentados na seção 5.3 de ensaios mecânicos em tração corroboram com estes estudos e são explicados pela morfologia interfacial das blendas T03 e T05, uma vez que os valores de deformação na ruptura destas blendas (por volta de 45 %) são duas vezes maiores que para as blendas T00 e T01 (aproximadamente 21 %).

Figura 32 - Micrografias MEV das blendas a) T00; b) T01; c) T03 e d) T05.



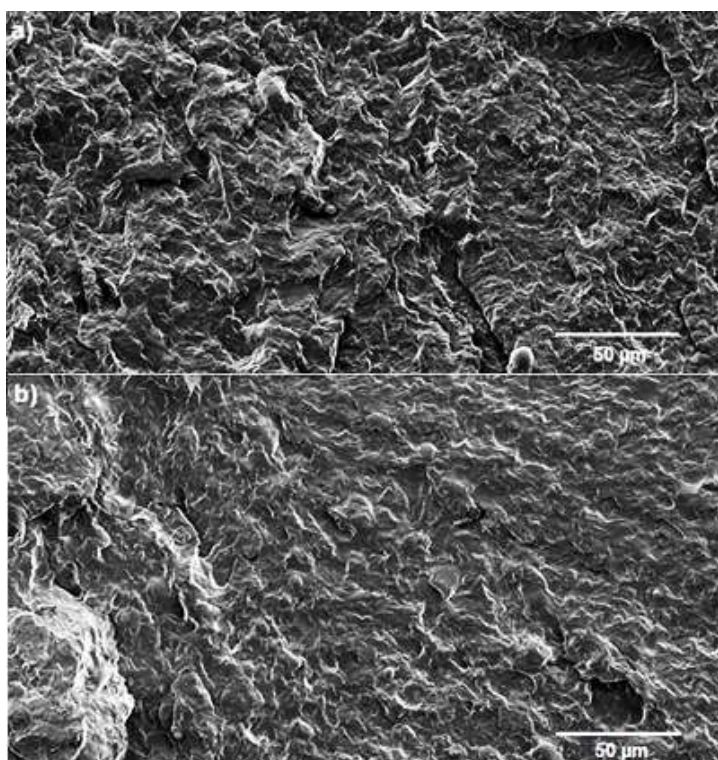
Fonte: próprio autor.

A figura 33 permite comparar duas micrografias que abrangem maiores regiões das blendas T00 (a) e T05 (b), destacando-se a discrepância de relevo formado pela fratura nas duas amostras; em a) o relevo se encontra mais nítido, com bordas afiadas, que em b), que possui desníveis mais suaves. Essa diferença está relacionada ao mecanismo de fratura. Starý explica que a fratura em blendas imiscíveis geralmente percorre o caminho de menor energia, que se dá através das interfaces da blenda (STARÝ, 2014). A compatibilização dificulta a propagação de trinca pelas interfaces, que oferecem maior resistência mecânica, neste caso provavelmente devido às estruturas fibrilares reveladas na figura 32.

Além disso, o relevo mais saliente em T00 está também relacionado à maior expulsão da fase PCL da matriz de PBSA no momento da fratura, comparado a blenda T05, o que seria

outra evidência de melhoria de adesão interfacial e consequentemente compatibilidade quando da adição a partir de 0,3 % de TBT. Spinella e colaboradores utilizaram o TBT em uma blenda de PLA e poli ( $\omega$ -ácido hidroxitetradecanoico) (PC14). Os autores observaram comportamento semelhante da morfologia quanto a menor saliência no relevo da blenda contendo TBT, atribuindo este comportamento a melhor adesão interfacial, que impediu a expulsão da fase dispersa. Os pesquisadores utilizaram técnicas complementares de espectroscopia e comprovaram a geração de copolímeros PLA-b-PC14 *in situ*, promovendo a compatibilização da blenda (SPINELLA et al., 2015). Sugere-se que o mesmo tenha ocorrido nas blendas PBSA/PCL estudadas, tendo em vista a variação da morfologia observada e os resultados de deformação na ruptura obtidos nos ensaios mecânicos para as blendas T03 e T05. As figuras 33 a) T00 e b) T05 também contribuem para esta observação, quando se compara as bordas geradas na fratura.

Figura 33 - Micrografia MEV das blendas a) T00 e b) T05.



Fonte: próprio autor.

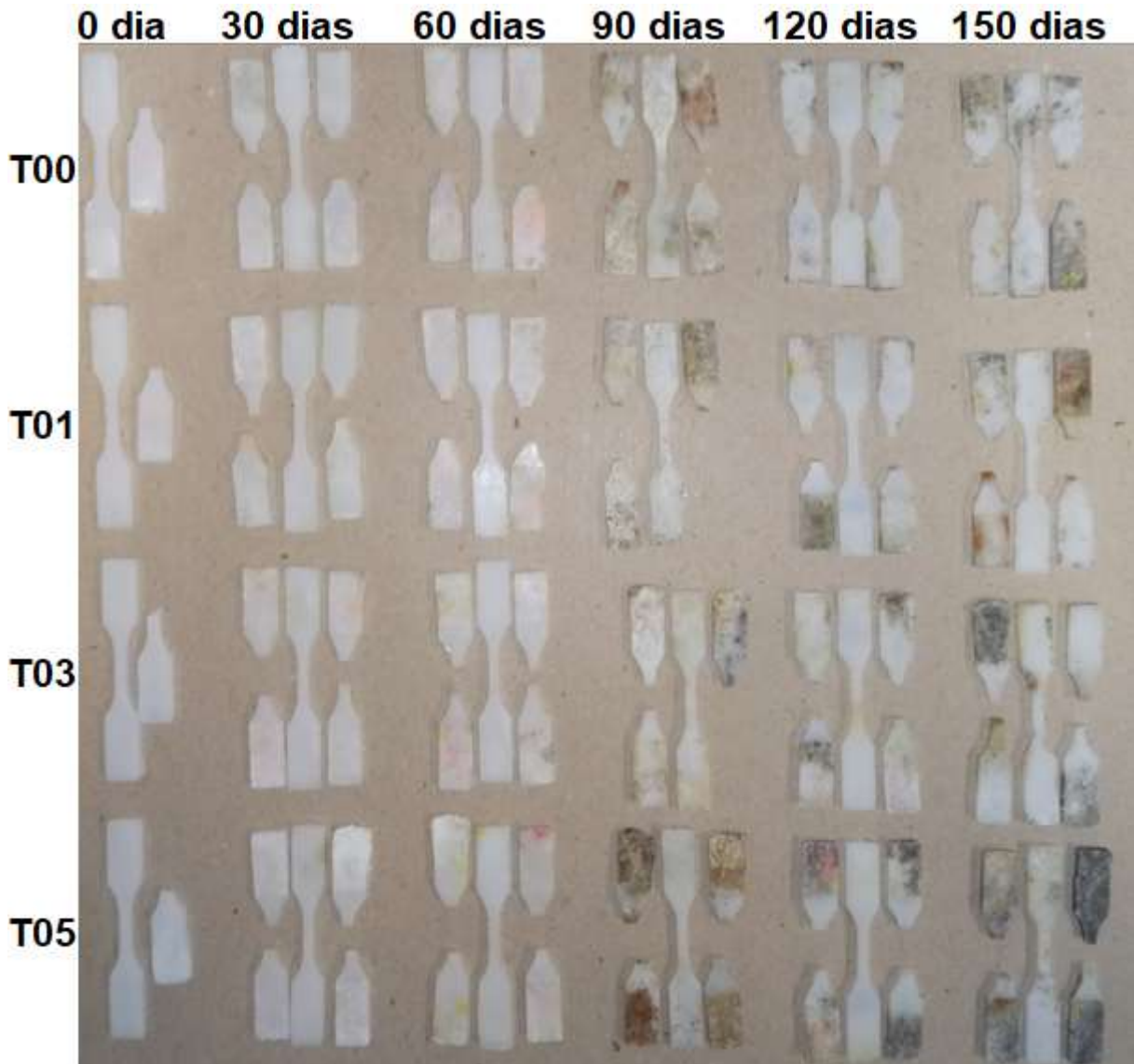
### 5.9 Ensaio de Suscetibilidade a Biodegradação

Conhecida a biodegradabilidade dos polímeros utilizados, bem como de suas blendas, o ensaio de biodegradação visou analisar a influência do tetrabutyl titanato na taxa de perda de



massa. A figura 34 apresenta fotografia das amostras antes e após o ensaio, verticalmente os espécimes dividem-se por tempo de ensaio, enquanto que horizontalmente por concentração de TBT.

Figura 34 - Fotografia dos corpos de prova das blendas após diferentes períodos de enterramento.

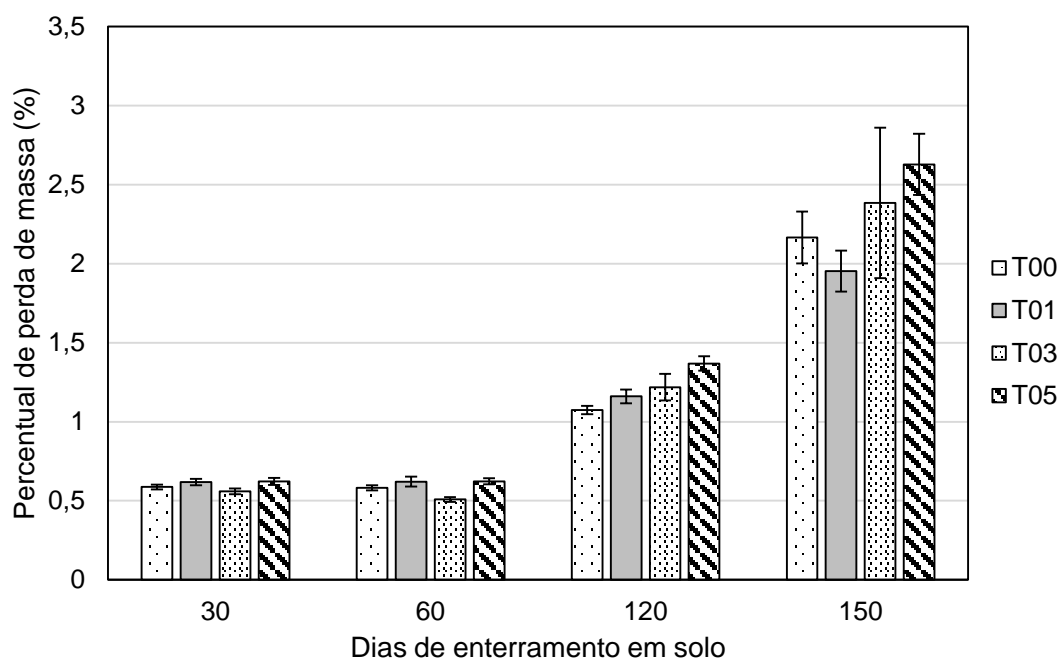


Fonte: próprio autor.

As amostras de 90 dias para T01 e T03 não apresentadas na figura 34 foram perdidas durante a extração e não foram consideradas nos cálculos da média da perda de massa. Pela figura 34, verifica-se que as amostras apresentaram mudança de coloração mais significativa somente a partir dos 90 dias, acompanhada de respectivas maiores perdas de massa. No ensaio em questão, os valores obtidos para perda de massa das amostras de 90 dias apresentaram valores muito mais altos que para as amostras de 120 e 150 dias (4 vezes maior). Este fenômeno

foi considerado como avaria experimental e não será apresentada na figura 35, que mostra um gráfico comparativo da perda de massa percentual média das composições em função dos períodos de enterramento ao qual foram expostas, obtida pela equação 7.

Figura 35 - Comparação do valor percentual médio de perda de massa, e desvio padrão, em função dos dias de enterramento para as blendas.



Fonte: próprio autor

Examinando a figura 35 confirma-se a biodegradação das amostras a partir da perda de massa gradual. Em publicação anterior do grupo de pesquisa, filmes de blendas PBSA/PCL em diversas concentrações apresentaram de 30 % a 40 % de perda de massa após 90 dias de ensaio (NICOLINO; PASSOS; BRANCIFORTI, 2019). Quando comparada a este estudo, a perda de massa sutil apresentada (entre 2 e 3 %) decorre da disponibilidade de área superficial da amostra ser menor que a dos filmes do estudo anterior, uma vez que o processo de biodegradação inicia-se na superfície da amostra, erodindo-a até as regiões internas (TOKIWA; CALABIA, 2007). Estudos semelhantes fazendo uso da norma ASTM G160 apontam perda de massa em torno de 8 % para amostras de PCL, preparadas por compressão com espessura de 3 mm, em um período de 150 dias (LEITE et al., 2010); e 20 % de perda de massa para uma blenda formada por 52 % em massa de PBAT e 48% de amido, também com espessura de 3 mm preparada por compressão, enterradas por 120 dias (AZEVEDO et al., 2016).

Além disso, Yang, Yoon e Kim apresentaram um estudo sobre a dependência da forma do corpo de prova em ensaios de biodegradabilidade em solo compostado (YANG; YOON;

KIM, 2005). Os pesquisadores concluíram que polímeros de rápida biodegradação, como o PBSA e a PCL, utilizados no formato de corpos de prova de menor área superficial apresentaram lentidão nas etapas iniciais comparados a corpos de maior área superficial. Porém, à medida que os corpos de menor área superficial se fragmentavam, a taxa de biodegradação se equiparou a dos corpos de maior área superficial.

Considerando os resultados de média e desvio padrão infere-se que o catalisador não influencia diretamente na biodegradação do material. Entretanto, T05 apresenta perda de massa pouco maior quando comparado às outras composições e com 120 e 150 dias de ensaio; paralelamente, a amostra T05 também revelou um menor teor de cristalinidade na análise DSC, o que implica na hipótese de o TBT influenciar indiretamente na biodegradabilidade da blenda devido à queda da cristalinidade. Szparaga et al. e Khatiwala et al. estudaram a biodegradabilidade do PBSA e da PCL, respectivamente, concluindo que a biodegradação ocorre preferencialmente na fase amorfa, o que sustenta a hipótese levantada (KHATIWALA et al., 2008; SZPARAGA et al., 2018).

Can e colaboradoras compatibilizaram blendas de PBS/PCL com copolímero em bloco baseado em poli (óxido de etileno) (PEO) e poli (óxido de propileno) (PPO), PEO-PPO-PEO, e avaliaram a degradação por hidrólise, concluindo que a degradação foi maior nas amostras de menor cristalinidade, independente da adição de compatibilizante (CAN et al., 2014). Suspeita-se que o mesmo efeito ocorra para biodegradação em solo, uma vez que a hidrólise é um dos processos englobados no ensaio (SHAH et al., 2014). Considerando que a composição T05 promoveu a geração de copolímeros compatibilizantes *in situ*, e que estes elementos reduzem a cristalinidade da blenda, pressupõe-se que esta seja a causa da maior perda de massa média. Por fim, salienta-se que é necessário realizar ensaios com maior tempo de enterramento e quantidade de corpos de prova para se confirmar esta hipótese. Não foi encontrada na literatura estudos que avaliassem a influência de compatibilizantes reativos na biodegradação.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi investigada a influência da adição do catalisador titanato de tetrabutila, TBT, na extrusão reativa de blendas de PBSA e PCL. O processamento de extrusão em equipamento duplarrosca ocorreu normalmente, sem apresentar sinais de degradação das blendas. As composições extrudadas foram então caracterizadas e avaliadas.

Em relação às propriedades reológicas, quanto maior a concentração de TBT na blenda, menor foi o índice de fluidez avaliado, indicando que o catalisador promoveu aumento da

viscosidade da blenda no estado fundido, provavelmente devido à geração de copolímeros nas interfaces entre PBSA e PCL ou emaranhamento de cadeias entre as fases destes polímeros. Estas hipóteses são corroboradas pelos resultados de FTIR, que apresentam variações de transmitância em torno dos comprimentos de onda atribuídos a ligações do tipo C = O e –(CH<sub>2</sub>)–, alimentando também a ideia de que houve geração de compatibilizantes *in situ* durante a extrusão reativa.

Em relação às propriedades mecânicas, observou-se que o processo de extrusão duplarrosca com ou sem catalisador já foi suficiente para promover maiores valores de módulo elástico nas blendas em comparação aos polímeros puros. Analisando o efeito do catalisador, verificou-se que o módulo elástico encontrado para as blendas T01, T03 e T05 foi menor que para T00, embora seu valor tenha apresentado tendência de crescimento quanto maior a concentração de TBT adicionada. Os valores de tensão máxima e deformação na ruptura apresentaram valores mais altos quanto maior a concentração de TBT utilizada. Os resultados de análise morfológica por MEV explicam este comportamento exibindo microestruturas semelhantes à microfibrilas na interface dos polímeros, bem como boa interpenetração das fases poliméricas na blenda T05.

A análise DMTA mostrou que a temperatura ambiente, o módulo de armazenamento da blenda T05 supera T00, este resultado levanta a hipótese de que as blendas com ou sem adição de catalisador podem apresentar valores de módulo elástico próximos entre as formulações, com diferenciação na tensão máxima e deformação na ruptura, implicando na possibilidade de se ajustar estas propriedades mecânicas a partir da utilização de TBT, sem influenciar diretamente no módulo.

A respeito das propriedades térmicas, não se observou variações significativas nas temperaturas de transição vítrea ou de fusão dos polímeros presentes nas blendas. Tal resultado mostra que não houve alteração da imiscibilidade entre PBSA e PCL. Os valores de entalpia de fusão e de percentual de cristalinidade calculados também não apresentaram modificações entre as composições, com exceção da blenda T05, que devido à menor cristalinidade, exibiu maior perda de massa no ensaio de biodegradação.

A análise de micrografias MOLP revelou microestrutura mais homogênea para a blenda T05, enquanto que as outras blendas apresentaram domínios com maior concentração de PBSA ou de PCL. A microestrutura de T05 provavelmente atribuiu a esta blenda os menores valores de desvio padrão em praticamente todos os ensaios.

Este estudo constatou que a adição de TBT à blenda formada por PBSA e PCL influenciou positivamente nas propriedades mecânicas e morfológicas, sem alterar

negativamente as propriedades térmicas e de biodegradação, principalmente no que diz respeito à maior concentração de TBT adicionada. Assim, este trabalho perpetua e abre novas portas de pesquisa com relação à extrusão reativa e ao uso de catalisadores de transesterificação como agentes promotores de compatibilidade em blendas de poliésteres biodegradáveis.

## **7 LIÇÕES APRENDIDAS E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

Nesta seção, busca-se comentar a respeito do aprendizado obtido neste projeto como aspirante a pesquisador na área de materiais poliméricos, bem como apontar sugestões para novas pesquisas envolvendo a extrusão reativa de blendas PBSA/PCL. O trabalho apresentado possibilita novos caminhos de pesquisa, os quais são elencados a seguir:

- Extrudar novamente as blendas a temperaturas mais altas, visando aumento de eficiência do catalisador empregado, bem como processar os polímeros individualmente com catalisador para análise de efeito sobre um único polímero. A elevação da temperatura na extrusão do sistema PBSA/PCL deve ser acompanhada de dispositivos que permitam melhor aproveitamento do extrudado, pois a alta temperatura dificulta o processamento, devido à queda elevada da viscosidade;
- Buscar ou desenvolver um método que rastreie o catalisador empregado, objetivando identificar em que local se concentra na morfologia e como ele age sobre a mesma;
- Realizar ensaios de impacto para identificar como o material desenvolvido se comporta sob este tipo de esforço e o quanto a morfologia observada pode promover a tenacificação da blenda;
- Reavaliar a morfologia por MEV promovendo a solubilização de uma das fases (dificuldade em selecionar solvente para uma única fase), para melhor entendimento da morfologia;
- Estudos de biodegradação da blenda com maior tempo de investigação, variações de formato de corpo de prova, outros meios de caracterização que forneçam maiores detalhes a respeito da degradação por micro-organismos;
- Buscar comparar as propriedades da blenda desenvolvida às propriedades de materiais tradicionais em aplicações alvo;
- Avaliar a blenda desenvolvida quanto ao potencial de aplicação biomédica.

Como lições aprendidas, destacam-se:

- Ter sempre em mente, na iniciação e durante todo o projeto, o tetraedro da ciência e engenharia de materiais (estrutura/ composição, processamento, propriedades e produto/ aplicação), de modo que o escopo do trabalho seja bem planejado e sofra o mínimo de modificações ao longo do projeto;
- Atribuir maior tempo e esforço no desenvolvimento da melhor metodologia de processamento e caracterização, tanto do ponto de vista teórico, com estudos, quanto do ponto de vista prático, com pré-testes e buscando colaborações para uso de equipamentos externos ao grupo de pesquisa;
- Sempre ter em mente que a pesquisa em novos materiais necessita de padrões de referência, sendo imprescindível que haja esforço em comparar o material estudado (blenda biodegradável) a seus predecessores (polímeros puros), ou mesmo a materiais tradicionais (materiais poliméricos não biodegradáveis), na maior quantidade de etapas possíveis do projeto.

## REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri – SP. Manole Ltda, 2007.
- AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 1898–1914, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028>>.
- AVALOS, A. S.; HAKKARAINEN, M.; ODELIUS, K. Superiorly Plasticized PVC / PBSA Blends through Crotonic and Acrylic Acid Functionalization of PVC. **Polymers**, p. 1–13, 2017.
- AVELLA, M. et al. Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites. **Polymer**, v. 41, n. 10, p. 3875–3881, 2000.
- AVÉROUS, L.; POLLET, E. Biodegradable Polymers. In: AVÉROUS, L.; POLLET, E. (Ed.). **Environmental Silicate Nano-Biocomposites**. 1. ed. London: Springer, 2012. 50p. 13–39.
- AZEVEDO, J. B. et al. Avaliação da Biodegradação em Compósitos com Fibras Naturais através de Perda de Massa e Produção de CO<sub>2</sub>. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 4, p. 115–1129, 2016.
- BANDYOPADHYAY, J. et al. Thermal and Rheological Properties of Biodegradable Poly[(butylene succinate)-co-adipate] Nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 7, p. 4184–4195, 1 jul. 2010. Disponível em: <<http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=1533-4880&volume=10&issue=7&spage=4184>>.
- BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.
- BUREEPUKDEE, C. et al. A study on reactive blending of (poly lactic acid) and poly (butylene succinate co adipate). **2015 Global Conference on Polymer and Composite Materials**, v. 87, 2015.
- CAN, E. et al. Polybutylene Succinate (PBS) – Polycaprolactone (PCL) Blends Compatibilized with Poly(ethylene oxide)- block -poly(propylene oxide)- block -poly(ethylene oxide) (PEO-PPO-PEO) Copolymer for Biomaterial Applications. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, n. July, p. 37–41, 2014.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- CHABERT, M. et al. Formation of new alkyl functionalized poly(ethylene terephthalate) oligomers through exchange reactions with titanium alkoxides in melt conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 102, n. 1, p. 122–131, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.030>>.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 97, p. 1273–1335, 1998.
- CHANG, R. et al. Development of poly(ε-caprolactone)/pine resin blends: Study of thermal, mechanical, and antimicrobial properties. **Polymer Engineering and Science**, 2018.
- CHEN, Q.; JIANG, X.; FENG, L. Experimental studies on preparation of the porous and small-diameter poly(ε-caprolactone) external vascular scaffold and its degradability and biocompatibility. **Regenerative Medicine Research**, v. 6, p. 2, 2018.
- CHEN, S.; MA, C.; ZHANG, G. Biodegradable polymers for marine antibiofouling: Poly(ε-caprolactone)/poly(butylene succinate) blend as controlled release system of organic antifoulant. **Polymer (United Kingdom)**, v. 90, p. 215–221, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.03.017>>.
- CHINAGLIA, S.; TOSIN, M.; DEGLI-INNOCENTI, F. Biodegradation rate of biodegradable plastics at molecular level. **Polymer Degradation and Stability**, v. 147, n. October 2017, p. 237–244, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.12.011>>.
- COLTELLI, M. B. et al. Compatible blends of biorelated polyesters through catalytic transesterification in the melt. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 5, p. 982–990, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.028>>.
- COLTELLI, M. B.; AGLIETTO, M.; CIARDELLI, F. Influence of the transesterification catalyst structure on the reactive compatibilization and properties of poly(ethylene terephthalate) (PET)/dibutyl succinate functionalized poly(ethylene) blends. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 5, p. 1512–1524, 2008.

- CORDI, L. **Estudo da Biodegradação dos filmes de Poli (ε-caprolactona), da Blenda Poli (ε-caprolactona)/Amido e do Compósito Poli (ε-caprolactona)/Amido/Pó de Fibra de Coco por Fungos e Bactérias**. 2008. Universidade Estadual de Campinas, 2008. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/267251>>.
- DEBUISSY, T. et al. Study on the structure-properties relationship of biodegradable and biobased aliphatic copolyesters based on 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, succinic and adipic acids. **Polymer (United Kingdom)**, v. 122, p. 105–116, 2017.
- DELL'ERBA, R. et al. Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: Thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends. **Polymer**, v. 42, n. 18, p. 7831–7840, 2001.
- DIAS, P. do P. **Blendas biodegradáveis de Poli(ácido láctico) e Poli(ε-caprolactona) tenacificadas por compatibilização não-reativa – influência do teor de compatibilizante**. 2016. Universidade de São Paulo, 2016.
- EGUIAZABAL, J. I. et al. PBT / PAr Mixtures : Influence of Interchange Reaction on Mechanical and Thermal Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, p. 329–337, 1996.
- EMADIAN, S. M.; ONAY, T. T.; DEMIREL, B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. **Waste Management**, v. 59, p. 526–536, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.006>>.
- FAN, J. B. et al. Tetrabutyl titanate-controlled polymerization of ε-caprolactone at ambient temperature. **Chemical Communications**, v. 46, n. 31, p. 5805–5807, 2010.
- FINOTTI, P. F. M.; COSTA, L. C.; CHINELATTO, M. A. Effect of the Chemical Structure of Compatibilizers on the Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Immiscible PLA/PCL Blends. **Macromolecular Symposia**, v. 368, n. 1, p. 24–29, 2016.
- FIORINI, M. et al. New catalysts for poly(ethylene terephthalate)-bisphenol a polycarbonate reactive blending. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 55, n. 8, p. 1157–1163, 22 fev. 1995. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.1995.070550802>>.
- FORMELA, K. et al. Reactive extrusion of bio-based polymer blends and composites – Current trends and future developments. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 12, n. 1, p. 24, 2018. Disponível em: <[file:///C:/Users/thequ/Downloads/EPL-0008550\\_article.pdf](file:///C:/Users/thequ/Downloads/EPL-0008550_article.pdf)>.
- FUJIMAKI, T. Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, n. 1–3, p. 209–214, 1998.
- GARCIA-CAMPO, M. J. et al. High toughness poly(lactic acid) (PLA) formulations obtained by ternary blends with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and flexible polyesters from succinic acid. **Polymer Bulletin**, v. 76, n. 4, p. 1839–1859, 3 abr. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00289-018-2475-y>>.
- GARCIA-GARCIA, D. et al. Improvement of the compatibility between poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ε-caprolactone) by reactive extrusion with dicumyl peroxide. **European Polymer Journal**, v. 86, p. 41–57, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.018>>.
- GASSNER, F.; OWEN, A. J. Physical properties of poly(β -hydroxybutyrate)-poly(ε-caprolactone) blends. **Polymer**, v. 35, n. 10, p. 2233–2236, 1994.
- GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H. Biodegradable Polymers. In: CHAMY, R. (Ed.). **Biodegradation - Life of Science**. 1. ed. [s.l.] InTech, 2013. p. 141–185.
- GIGLI, M. et al. Novel eco-friendly random copolyesters of poly(butylene succinate) containing ether-linkages. **Reactive and Functional Polymers**, v. 72, n. 5, p. 303–310, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.02.013>>.
- GIGLI, M. et al. Poly(butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: A review. **European Polymer Journal**, v. 75, p. 431–460, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.016>>.
- GOONOO, N.; BHAW-LUXIMON, A.; JHURRY, D. Biodegradable polymer blends: Miscibility, physicochemical properties and biological response of scaffolds. **Polymer International**, v. 64, n. 10, p. 1289–1302, 2015.
- GROENINCKX, G.; THOMAS, S.; HARRATS, C. **Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems**. [s.l.] CRC Press, 2005.
- GU, S. Y. et al. Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 1, p. 79–85, 2008.



- GUI, Z.; LU, C.; CHENG, S. Comparison of the effects of commercial nucleation agents on the crystallization and melting behaviour of polylactide. **Polymer Testing**, v. 32, n. 1, p. 15–21, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.08.011>>.
- IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1215–1233, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.01.019>>.
- JACQUEL, N. et al. Synthesis and properties of poly(butylene succinate): Efficiency of different transesterification catalysts. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 49, n. 24, p. 5301–5312, 2011.
- JACQUES, B. et al. NMR study of ester-interchange reactions during melt mixing of poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) blends. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 34, n. 7, p. 1189–1194, 1996.
- JOHN, J.; MANI, R.; BHATTACHARYA, M. Evaluation of compatibility and properties of biodegradable polyester blends. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, n. 12, p. 2003–2014, 2002.
- KHATIWALA, V. K. et al. Biodegradation of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) Film by *Alcaligenes faecalis*. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 16, n. 1, p. 61–67, 2008.
- KOTLIAR, A. M. Interchange reactions involving condensation polymers. **Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews**, v. 16, n. 1, p. 367–395, 1981. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1981.230160106>>.
- KRIEG, H. et al. Bio-based plastics - A review of environmental, social and economic impact assessments. **Journal of Cleaner Production**, v. 185, p. 476–491, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.014>>.
- KUMAR, P.; MADRAS, G.; BOSE, S. PVDF / PBSA membranes with strongly coupled phosphonium derivatives and graphene oxide on the surface towards antibacterial and antifouling activities. **Journal of Membrane Science**, v. 548, n. November 2017, p. 203–214, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.018>>.
- LAI, W.; WU, G. Reactive blending and transesterification-induced degradation of isosorbide-based polycarbonate blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 162, p. 201–212, abr. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.02.020>>.
- LAYCOCK, B. et al. Lifetime prediction of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 71, p. 144–189, ago. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.02.004>>.
- LEITE, M. C. A. M. et al. Avaliação da Biodegradação de Compósitos de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona)/Fibra de Coco Verde. **Polímeros**, v. 20, n. especial, p. 339-344, 2010.
- LICHOCIK, M. et al. Impact of PBSA (Bionolle) biodegradation products on the soil microbiological structure. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 96, n. 6 B, p. 179–185, 2012.
- LIN, S. et al. Mechanical properties and morphology of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification. **Materials and Design**, v. 36, p. 604–608, 2012.
- LIU, C. et al. Influence of catalyst on transesterification between poly(lactic acid) and polycarbonate under flow field. **Polymer (United Kingdom)**, v. 54, n. 1, p. 310–319, 2013.
- LIU, Q.; ZHOU, X. M. Preparation of Poly(butylene succinate)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) Blends Compatibilized With Poly(butylene succinate-co- $\epsilon$ -caprolactone) Copolymer. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 52, n. 8, p. 625–629, 2015.
- LIU, X. et al. Thermal and mechanical properties of poly(lactic Acid) and poly(ethylene/butylene Succinate) blends. **Journal of environmental polymer degradation**, v. 5, n. 4, p. 225–235, 1997. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/BF02763666>>.
- LUCAS, N. et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 429–442, 2008.
- MBAREK, S. et al. Thermomechanical properties of a polymer blend: Investigation of a third phase. **Mechanics of Materials**, v. 52, p. 78–86, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mechmat.2012.04.012>>.
- MESSIN, T. et al. Structure and Barrier Properties of Multinanolayered Biodegradable PLA/PBSA Films: Confinement Effect via Forced Assembly Coextrusion. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 34, p. 29101–29112, 2017.

- MONTEIRO, M. S. de S. d. B. et al. Development of Polycaprolactone/Poly(Vinyl Alcohol)/Clay Microparticles by Spray Drying. **Materials Sciences and Applications**, v. 07, n. 10, p. 575–592, 2016. Disponível em: <<http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/msa.2016.710048>>.
- MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Biodegradable Poly(butylene succinate) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends: Reactive Extrusion and Performance Evaluation. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 22, n. 3, p. 336–349, 2014.
- MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 27, p. 45726, out. 2017.
- NICOLINO, M. V. B.; BRANCIFORTI, M. C. Evaluation of a titanium butoxide transesterification catalyst effect in a biodegradable polyester blend. **XX Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais**, n. June, p. 2016–2018, 2018.
- NICOLINO, M. V. B.; PASSOS, M. A. O.; BRANCIFORTI, M. C. Study of Miscibility, Crystallization, and Biodegradation of Casting Films of Poly(butylene succinate-co-adipate) and Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) Blends. **Macromolecular Symposia**, v. 383, n. 1, p. 1800041, fev. 2019. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/masy.201800041>>.
- NIKOLIC, M. S.; DJONLAGIC, J. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 2, p. 263–270, 2001.
- NOFAR, M.; OGUZ, H.; OVALI, D. Effects of the matrix crystallinity, dispersed phase, and processing type on the morphological, thermal, and mechanical properties of polylactide-based binary blends with poly[(butylene adipate)-co-terephthalate] and poly[(butylene succinate)-co-adipa. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 47636, p. 47636, 27 fev. 2019. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.47636>>.
- OJJO, V.; SINHA RAY, S.; SADIKU, R. Toughening of biodegradable polylactide/poly(butylene succinate-co-adipate) blends via in situ reactive compatibilization. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 10, p. 4266–4276, 2013.
- PAOLI, M. De. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2. ed. [s.l.] Artliber, 2008.
- PEREIRA, E. C. L. et al. Bronsted acidic ionic liquids: New transesterification agents for the compatibilization of polylactide/ethylene-co-vinyl acetate blends. **European Polymer Journal**, v. 97, n. October, p. 104–111, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.10.003>>.
- PILATI, F.; FIORINI, M.; BERTI, C. Effects of Catalysts in the Reactive Blending of Bisphenol A Polycarbonate with Poly(alkylene terephthalate)s. In: FAKIROV, S. (Ed.). **Transreactions in Condensation Polymers**. 1. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999. p. 79–124.
- PILATI, F.; MARIANUCCI, E.; BERTI, C. Study of the reactions occurring during melt mixing of poly(ethylene terephthalate) and polycarbonate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 30, n. 3, p. 1267–1275, 1985.
- PIVSA-ART, W. et al. Preparation of polymer blends between poly (L-lactic acid), poly (butylene succinate-co-adipate) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) for blow film industrial application. **Energy Procedia**, v. 9, p. 581–588, 2011.
- PORTER, R. S.; WANG, L. H. Compatibility and transesterification in binary polymer blends. **Polymer**, v. 33, n. 10, p. 2019–2030, 1992.
- PÖTSCHKE, P.; PAUL, D. R. Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends. **Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews**, v. 43, n. 1, p. 87–141, 2003.
- PRADEEP, S. A. et al. Investigation of thermal and thermomechanical properties of biodegradable PLA/PBSA composites processed via supercritical fluid-assisted foam injection molding. **Polymers**, v. 9, n. 1, 2017.
- PRZYBYSZ, M. et al. Structure-property relationships in peroxide-assisted blends of poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(3-hydroxybutyrate). **Reactive and Functional Polymers**, v. 127, n. March, p. 113–122, 2018a.
- PRZYBYSZ, M. et al. Structural, mechanical and thermal behavior assessments of PCL/PHB blends reactively compatibilized with organic peroxides. **Polymer Testing**, v. 67, n. March, p. 513–521, 2018b.
- PUGLISI, C.; SAMPERI, F. Exchange Reaction Mechanisms in the Reactive Extrusion of Condensation Polymers. In: BEYER, G.; HOPMANN, C. (Ed.). **Reactive Extrusion: Principles and Applications**. 1. ed. Catania: Wiley VCH, 2017. p. 135–177.
- RAY, S. S.; BOUSMINA, M.; OKAMOTO, K. Structure and properties of nanocomposites based on

- poly(butylene succinate-co-adipate) and organically modified montmorillonite. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 290, n. 8, p. 759–768, 2005.
- SHAH, A. A. et al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246–265, 2008.
- SHAH, A. A. et al. Microbial degradation of aliphatic and aliphatic-aromatic co-polyesters. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 98, n. 8, p. 3437–3447, 2014.
- SHEN, L.; HAUFE, J.; PATEL, M. K. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. **Group Science, Technology and Society**, n. June, p. 41, 2009.
- SIMÃO, J. A.; BELLANI, C. F.; BRANCIFORTI, M. C. Thermal properties and crystallinity of PCL/PBSA/cellulose nanocrystals grafted with PCL chains. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 8, 2017.
- SIRACUSA, V. et al. Poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications: Gas barrier properties after stressed treatments. **Polymer Degradation and Stability**, v. 119, p. 35–45, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.026>>.
- SMITH, W. A.; BARLOW, J. W.; PAUL, D. R. Chemistry of miscible polycarbonate-copolyester blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 26, n. 12, p. 4233–4245, 1981.
- SOCCIO, M. et al. Molecular architecture and solid-state properties of novel biocompatible PBS-based copolyesters containing sulphur atoms. **Reactive and Functional Polymers**, v. 72, n. 11, p. 856–867, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.08.002>>.
- SPINELLA, S. et al. Polylactide/poly( $\omega$ -hydroxytetradecanoic acid) reactive blending: A green renewable approach to improving polylactide properties. **Biomacromolecules**, v. 16, n. 6, p. 1818–1826, 2015.
- STARÝ, Z. Thermodynamics and Morphology and Compatibilization of Polymer Blends. In: THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. (Ed.). **Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. p. 93–132.
- SZPARAGA, G. et al. Molecular and Supramolecular Changes in Polybutylene Succinate (PBS) and Polybutylene Succinate Adipate (PBSA) Copolymer during Degradation in Various Environmental Conditions. **Polymers**, v. 10, n. 3, p. 251, 2018.
- THIRUNAVUKARASU, K. et al. Degradation of poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-butylene adipate) by a lipase from yeast *Cryptococcus* sp. grown on agro-industrial residues. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 110, p. 99–107, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.03.005>>.
- THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. **Characterization of Polymer Blends**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. v. 9783527331
- TOKIWA, Y. et al. Biodegradability of plastics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, n. 9, p. 3722–3742, 2009.
- TOKIWA, Y.; CALABIA, B. P. Biodegradability and biodegradation of polyesters. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 4, p. 259–267, 2007.
- TSERKI, V. et al. Biodegradable aliphatic polyesters. Part II. Synthesis and characterization of chain extended poly(butylene succinate-co-butylene adipate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 2, p. 377–384, 2006.
- UTRACKI, L. A. Compatibilization of polymer blends. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 80, n. 6, p. 1008–1016, 2002. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0038376073&partnerID=tZOtx3y1>>.
- UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook**. 2. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003.
- UTRACKI, L. A.; WILKIE, C. A. **Polymer Blends Handbook**. 2. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.
- VARGHA, V.; TRUTER, P. Biodegradable polymers by reactive blending trans-esterification of thermoplastic starch with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate). **European Polymer Journal**, v. 41, n. 4, p. 715–726, 2005.
- VYTEJCKOVA, S. et al. Testing of polybutylene succinate based films for poultry meat packaging. **Polymer Testing**, v. 60, p. 357–364, 2017.
- WANG, H. et al. Epitaxial crystallization behavior of poly(butylene adipate) on orientated poly(butylene

- succinate) substrate. **Polymers**, v. 10, n. 2, 2018a.
- WANG, Z. et al. Compatibilization of the poly(lactic acid)/poly(propylene carbonate) blends through in situ formation of poly(lactic acid)-b-poly(propylene carbonate) copolymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 11, p. 1–15, 2018b.
- XANTHOS, M.; WARTH, H. Effects of Transreactions on the Compatibility and Miscibility of Blends of Condensation Polymers. In: FAKIROV, S. (Ed.). **Transreactions in Condensation Polymers**. 1. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1999. p. 411–427.
- YANG, F.; QIU, Z.; YANG, W. Miscibility and crystallization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)/poly(vinyl phenol) blends. **Polymer**, v. 50, n. 10, p. 2328–2333, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.03.029>>.
- YANG, H. S.; YOON, J. S.; KIM, M. N. Dependence of biodegradability of plastics in compost on the shape of specimens. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 1, p. 131–135, 2005.
- YUAN, H.; LIU, Z.; REN, J. Preparation, Characterization, and Foaming Behavior of Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) Blend. **Polymer Engineering and Science**, v. 49, n. 5, p. 1004–1012, 2009. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.21287/abstract>>.
- ZENG, J.-B.; LI, K.-A.; DU, A.-K. Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends. **RSC Adv.**, v. 5, n. 41, p. 32546–32565, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA01655J>>.
- ZHANG, N. et al. Preparation and properties of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend with glycidyl methacrylate as reactive processing agent. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 1, p. 250–256, 2009.
- ZHAO, J. H. et al. Biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) by *Aspergillus versicolor*. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 1, p. 173–179, 2005.
- ZHOU, L.; ZHAO, G.; JIANG, W. Effects of Catalytic Transesterification and Composition on the Toughness of Poly (lactic acid)/ Poly (propylene carbonate) Blends. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 19, p. 5565–5573, 2016.

## Apêndice A – Valores obtidos no ensaio de MFI

O apêndice A apresenta uma tabela com todos os dados obtidos no equipamento de MFI. Estes dados foram coletados em mais de uma aferição por formulação de blenda. Os valores destacados em vermelho não foram utilizados na composição da média e desvio padrão apresentados na seção de resultados e discussão.

Concentrações	T00	T01	T03	T05
	14,03	65,52	11,57	31,72
	14,59	87,80	23,05	38,04
	15,66	97,78	25,43	39,55
	41,91	404,56	32,85	40,70
	70,04	663,73	34,28	42,52
Medidas	91,30	-	34,84	47,31
	101,64	-	41,69	48,30
	109,34	-	45,94	48,47
	113,05	-	49,93	49,05
	119,58	-	54,73	52,74
	122,87	-	55,77	55,11
	149,96	-	57,49	55,38

180,80	-	60,04	55,82
189,40	-	63,73	56,50
-	-	78,24	59,37
-	-	84,91	63,56
-	-	94,88	74,95
-	-	105,27	85,20
-	-	111,75	92,77
-	-	114,52	116,71
-	-	117,07	116,94
-	-	151,33	-
-	-	168,81	-
-	-	219,64	-
<hr/>			
Média	95,30	263,88	76,57 60,51
<hr/>			
Desvio padrão	58,19	263,45	51,01 23,93
<hr/>			