UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS (P^2CEM)

Liliane Cardoso Arruda

Efeito do Extensor de Cadeia na Morfologia, Propriedades Reológicas e Mecânicas de Filme Tubular de Blendas de Poli(ácido láctico) PLA com Poli(butileno-adipato-co-tereftalato) PBAT

Orientador: Dr. MARCELO MASSAYOSHI UEKI

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

MARÇO DE 2015

Efeito do Extensor de Cadeia na Morfologia, Propriedades Reológicas e Mecânicas de Filme Tubular de Blendas de Poli(ácido láctico) PLA com Poli(butileno-adipato-co-tereftalato) PBAT

Liliane Cardoso Arruda

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTORA EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr. MARCELO MASSAYOSHI UEKI

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

MARÇO DE 2015

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

A779e

Arruda, Liliane Cardoso
Efeito do extensor de cadeia na morfologia, propriedades reológicas e mecânicas de filme tubular de blendas de poli(ácido láctico) PLA com poli(butileno-adipato-co-tereftalato) PBAT / Liliane Cardoso Arruda ; orientador Marcelo Massayoshi Ueki. – São Cristóvão, 2015.
102 f. : il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2015.

1. Materiais. 2. Embalagens. 3. Plásticos. 4. Polimerização. 5. Reações químicas. I. Ueki, Marcelo Massayoshi, orient. II. Título.

CDU 66.017::621.798-036.5

"EFEITO DO EXTENSOR DE CADEIA NA MORFOLOGIA, PROPRIEDADES REOLÓGICAS E MECÂNICAS DE FILME TUBULAR DE BLENDAS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) PLA COM POLI(BUTILENO-ADIPATO-CO-TEREFTALATO) PBAT"

Liliane Cardoso Arruda

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Marcelo Massayoshi Ueki

Zaine Teixeira Camargo

Wilton Walter Batista

Nádia Mamede José

Gisélia Cardoso

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Março/2015

Dedico este trabalho aos meus filhos, por toda paciência e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me conduzir até aqui, sem Ele nada seria possível

Ao Professor Marcelo Ueki pela orientação, ensinamentos, conselhos e paciência.

A todas as pessoas que me ajudaram nessa caminhada, torceram pelo meu sucesso e tornaram esses dias mais fáceis e alegres.

A minha família, que sempre me incentivou, meus filhos Laís, Marina e João Pedro, minha mãe Linisia, João e Marquinhos. A vocês minha gratidão e admiração.

Um agradecimento especial ao casal Andrea e Dárcio pela amizade e "constante" incentivo.

As "garotas" Angélica, Michella, Andrea (você novamente!), Gracy, Jamilly e Viviana pela amizade, conselhos e companheirismo. Apesar de todo "sofrimento" a gente ria muito...

Não poderia deixar de agradecer a Carlos, Daniel, Elton Charlene, Genelane, Cristiano, Mirna, Cochiran, Anderson, Carla, Ana Patrícia e Bertilia por todo o apoio.

A professora Zora pela ajuda, compreensão e paciência. A todos os professores do P^2CEM, em especial aos professores Luis Eduardo e Euler.

A BASF pelo fornecimento do JONCRYL ADR® 4368.

Ao SENAI CIMATEC/BA pela utilização do Laboratório de Transformação de Polímeros para a preparação dos filmes tubulares.

A professora. Rósario Bretas (DEMa/UFSCar) por disponibilizar o reômetro de torque HAAKE, e a sua aluna Marina Magaton pela ajuda.

A CAPES e ao CNPq Processo número 558320/2010-4 pela bolsa e auxílio financeiro.

A todos que contribuíram para que este trabalho fosse possível.

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o efeito do aditivo extensor de cadeia à base de epóxi, Joncryl ADR 4368, nas propriedades reológicas, térmicas e mecânicas de filmes tubulares de blendas de poli(ácido láctico) com poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PLA/PBAT). Composições com 40% e 60% em peso de PLA foram selecionadas para produção destes filmes tubulares. Estes teores de fase dispersa foram escolhidos pelo fato da literatura não apresentar estudos de comportamento mecânico de filmes tubulares de blendas com alta concentração da fase dispersa. Análises reológicas em regime dinâmico oscilatório evidenciaram a reação do grupo epóxi com finais de cadeia de ambos os polímeros, e evidenciaram uma maior reatividade do extensor com o PLA. Os filmes produzidos apresentaram diferentes morfologias de acordo com a composição da blenda e o teor de extensor de cadeia adicionado. Filmes contendo 40% de PLA apresentaram uma morfologia da fase dispersa na forma fibrilar; já na presença do extensor, a fase dispersa se apresentou na forma de elipsóides. Esta mudança na morfologia acarretou em uma redução nas propriedades mecânicas destes filmes em ensaios de tração. Filmes contendo 60% de PLA apresentaram uma morfologia grosseira com a fase dispersa na forma de fitas. A adição do extensor proporcionou um refinamento na morfologia da fase dispersa com formação de fibrilas alongadas, responsável pelo ganho nas propriedades mecânicas destes filmes. Apesar da baixa adesão entre matriz e fase dispersa, o ajuste apropriado da morfologia das blendas, em função do teor de aditivo, possibilitou produzir filmes com propriedades mecânicas bastante diferenciadas entre si.

Palavras Chaves: PLA, PBAT, Extensor de Cadeia, Blendas Poliméricas, Filme Tubular.

ABSTRACT

This study investigated the effect of chain extender epoxy based additive, Joncryl ADR 4368, on the rheological, thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) with poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PLA/PBAT) blends in the blown films form. Compositions with 40% and 60% by weight PLA were selected for production of such blown films. These dispersed phase content was chosen because the literature does not present mechanical behavior studies of tubular film blends with high concentration of the dispersed phase. Rheological analysis in dynamic oscillatory regime showed the reaction of epoxy group with end chain in both polymers, and a higher reactivity of the chain extender with PLA. The films produced exhibited different morphologies according to the blend composition and chain extender content. Films containing 40% PLA presented the dispersed phase morphology in a fibrillar form; however in the presence of chain extender, the dispersed phase is presented as ellipsoids. This change in morphology resulted in a reduction in the mechanical properties of these films in tensile tests. Films containing 60% PLA had a coarse morphology with dispersed phase in the ribbons-like form. The addition of extender yielded a refinement of the dispersed phase morphology from ribbon to elongated fibril form, which is responsible for the mechanical properties improvement of these films. Despite the low adhesion between matrix and dispersed phase, the proper setting of the morphology of the blends as a function of additive content, allowed to produce films with mechanical properties quite different from each other.

Key words: PLA, PBAT, Chain Extender, Polymer Blends, Blown Film.

SUMÁRIO

RESUMO v
ABSTRACT vi
LISTA DE FIGURAS ix
LISTA DE TABELAS xii
1 INTRODUÇÃO 1
2 OBJETIVOS 4
2.1 Objetivo Geral 4
2.2 Objetivos Específicos 4
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 5
3.1 Poli(ácido láctico) 5
3.2 Poli(butileno-adipato-co-tereftalato) 8
3.3 Blendas Poliméricas 9
3.4 Microrreologia versus Morfologia de Blendas Imiscíveis 10
3.5 Compatibilização de Blendas Poliméricas 14
3.6 Extensores de Cadeia 17
3.7 Extrusão de Filmes Tubulares 18
4 REVISÃO DA LITERATURA 22
4.1 Blendas de Polímeros Biodegradáveis 22
4.2 Blendas de PLA e PBAT 23
4.2.1 Blendas de PLA/PBAT na Forma de Filmes Tubulares 27
PARTE 1 29
5 MATERIAIS E MÉTODOS 29
5.1 Materiais 29
5.2 Métodos 30
5.2.1 Preparação das amostras com CESA Extend 30
5.2.1.1 Incorporação do CESA Extend ao PBAT 30
5.2.1.2 Avaliação do tempo de reação do CESA Extend com o PBAT e PLA através de reometria de torque 30
5.2.2 Caracterizações das formulações com CESA Extend 31
5.2.2.1 Medida de índice de fluidez 31
5.2.2.2 Avaliação da reação do extensor de cadeia com o PBAT através de espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier 31

5.2.2.3 Determinação das propriedades térmicas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) 31
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO (PARTE 1). 32
6.1 Índice de fluidez 32
6.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 33
6.3 Reometria de Torque 34
6.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 36
PARTE 2 40
7 MATERIAIS E MÉTODOS 40
7.1 Materiais 40
7.2 Métodos 41
7.2.1 Preparação das amostras com Joncryl 41
7.2.1.1 Preparação das blendas por extrusão 41
7.2.1.2 Preparação dos filmes tubulares 42
7.2.2 Caracterizações das formulações com Joncryl 44
7.2.2.1 Caracterização reológica 44
7.2.2.2 Medida de índice de fluidez 46
7.2.2.3 Avaliação da cristalinidade por difração de raio X (DRX) 46
7.2.2.4 Caracterização térmica por calorimetria exploratória de varredura (DSC) 47
7.2.2.5 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) 47
7.2.2.6 Caracterização das propriedades mecânicas por ensaios de tração 48
8 RESULTADOS E DISCUSSÕES (PARTE 2) 49
8.1 Caracterização Reológica dos Polímeros com e sem Extensor 49
8.2 Caracterização Reológica das Blendas 61
8.3 Caracterização dos Filmes 74
8.3.1 Difração de Raios X 75
8.3.2 Propriedades Térmicas 77
8.3.3 Caracterização Morfológica 80
8.3.4 Propriedades Mecânicas 84
9 CONCLUSÕES 93
10 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 95
11 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura química do PLA [14]. 5
Figura 2 - Representação da estrutura química do PBAT [32]..... 8
Figura 3 - Mecanismo proposto para o desenvolvimento inicial da morfologia em blendas poliméricas, adaptado de [42]..... 11
Figura 4 - Relação entre a razão de viscosidade e o número capilar nos diferentes modos de deformação e quebra da gota em fluxo cisalhante, adaptado de [41]. 12
Figura 5 - Ilustração do tempo de relaxação interfacial ($\lambda_{ß}$) em blendas compatibilizadas, adaptado de [51]. 17
Figura 6 - Extrusora de filme tubular, adaptado de [55]. 19
Figura 7 - Matriz anelar alimentada lateralmente, adaptado de [53]. 20
Figura 8 - FTIR dos compostos de PBAT: (a) PBAT sem extensor, (b) PBAT/1% CE e (c) PBAT/2% CE. 34
Figura 9 - Curvas de torque: a) PLA e PLA/CE, b) PLA sem secar e PLA/CE sem secar, c) PBAT e PBAT/CE. 36
Figura 10 - Curvas DSC referentes ao segundo aquecimento: a) PLA e PLA/CE; b) PBAT e PBAT/CE. 38
Figura 11 - Extrusora monorrosca utilizada para o processamento. 42
Figura 12 - Extrusora de filme tubular utilizada no processamento dos filmes. 44
Figura 13 - Misturador interno HAAKE (Rheomix 600p). 45
Figura 14 - Reômetro de cisalhamento oscilatório ANTON PAAR (MCR302)..... 46
Figura 15 - Representação das direções e superfícies de análise (MD e TD) da morfologia por MEV. 48
Figura 16 - Reometria de torque em função do tempo (a) PBAT puro e com extensor; (b) PLA puro e com extensor. 49
Figura 17 - Representação esquemática da estrutura química do Joncryl, onde R_1 a R_5 = H, CH_3 ou um grupo alquil, R_6 = grupo alquil, x e y = 1 a 20, adaptado de [14]. 51
Figura 18 - Representação esquemática da reação entre o Joncryl e o PLA, adaptado de [14]. 51
Figura 19 - Representação esquemática da reação entre o Joncryl e o PBAT, adaptado de [14]. 51
Figura 20 - Viscosidade complexa do PBAT a diferentes temperaturas. 52

Figura 21 - Viscosidade complexa do PBAT com e sem extensor a 170 °C. 53
Figura 22 - Viscosidade complexa do PBAT com e sem extensor a 180 °C. 53
Figura 23 - Viscosidade complexa do PBAT com e sem extensor a190 °C. 54
Figura 24 - Viscosidade complexa do PBAT com e sem extensor em várias corridas a 170 °C. 55
Figura 25 - Viscosidade complexa do PBAT com e sem extensor em várias corridas a 180 °C. 55
Figura 26 - Viscosidade complexa do PBAT com e sem extensor em várias corridas a 190 °C. 56
Figura 27 - Viscosidade Complexa do PLA com e sem extensor a 170 °C. 57
Figura 28 - Estabilidade térmica dos polímeros com e sem extensor. 58
Figura 29 -Curvas Log G' versus log G" para o PBAT com e sem extensor. 60
Figura 30 - Curvas Log G' versus log G" para o PLA com e sem extensor. 60
Figura 31 - Curvas de torque: a) 20PLA/JC, b) 40PLA/JC, c) 60PLA/JC, d) 80PL/JC. 62
Figura 32 - Valores de torque em 15 minutos para o PLA, PBAT e suas blendas com e sem extensor de cadeia. 63
Figura 33 - Gráfico Cole-cole do PLA e blendas 60PLA e 80PLA sem extensor 64
Figura 34 - Gráfico Cole-cole do PBAT e blendas 40PLA e 20PLA sem extensor. 64
Figura 35 - Gráfico Cole-Cole η' x η" [68]. 65
Figura 36 - Viscosidade complexa em função da frequência para as blendas 20PLA com e sem extensor. 66
Figura 37 - Viscosidade complexa em função da frequência para as blendas 40PLA com e sem extensor. 66
Figura 38 - Viscosidade complexa em função da frequência para as blendas 60PLA com e sem extensor. 67
Figura 39 - Viscosidade complexa em função da frequência para as blendas 80PLA com e sem extensor. 67
Figura 40 - Módulo de armazenamento das blendas e dos polímeros sem extensor em função da frequência angular. 70
Figura 41- G' e G" em função da frequência para as blendas 20PLA com e sem extensor. 71
Figura 42- G' e G" em função da frequência para as blendas 40PLA com e sem extensor. 72

Figura 43- G’ e G” em função da frequência para as blendas 60PLA com e sem extensor. 72
Figura 44- G’ e G” em função da frequência para as blendas 80PLA com e sem extensor. 73
Figura 45 - Filme PLA/0.6JC 75
Figura 46 - Filme 40PLA/0.6JC 75
Figura 47 - Filme 60PLA/0.6JC 75
Figura 48 - Difratogramas de raios-X dos filmes de PLA, PBAT e suas blendas..... 76
Figura 49 - Curvas DSC dos filmes dos polímeros e de suas blendas com e sem extensor. 78
Figura 50 - Micrografias dos filmes 40PLA (MD e TD). 81
Figura 51 - Micrografias dos filmes 40PLA/0.3JC (MD e TD). 82
Figura 52 - Micrografias dos filmes 40PLA/0.6JC (MD e TD). 82
Figura 53 - Micrografias dos filmes 60PLA: 60PLA (MD e TD). 83
Figura 54 - Micrografias dos filmes 60PLA: 60PLA/0.3JC (MD e TD). 84
Figura 55 - Micrografias dos filmes 60PLA: 60PLA/0.6JC (MD e TD). 84
Figura 56 - Módulo de Elasticidade para os filmes de PLA, PBAT e suas blendas..... 85
Figura 57 - Tensão na Ruptura para o PLA, PBAT, Blendas PLA/PBAT. 85
Figura 58 - Deformação na ruptura para o PLA, PBAT e Blendas PLA/PBAT. 86
Figura 59 - Curvas tensão-deformação para o PLA e PBAT com e sem extensor..... 90
Figura 60 - Curvas tensão-deformação para blendas PLA/PBAT com e sem extensor. 90
Figura 61 - Módulo de Elasticidade para os filmes de PLA, PBAT e suas blendas na direção TD. 92
Figura 62 - Deformação na ruptura para o PLA, PBAT e Blendas PLA/PBAT na direção TD. 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Índice de Fluidez do PBAT e PBAT/CE após ciclos de extrusão. 32
Tabela 2 - Parâmetros térmicos obtidos das curvas DSC referentes ao segundo aquecimento do PLA com e sem extensor. 38
Tabela 3 - Parâmetros térmicos obtidos das curvas DSC referentes ao segundo aquecimento do PBAT com e sem extensor. 38
Tabela 4 - Composição das amostras processadas por extrusão. 41
Tabela 5 - valores da inclinação das curvas Log G' versus log G" para o PBAT e o PLA com e sem extensor. 61
Tabela 6 - Índice de Fluidez das blendas PLA/PBAT com 0,6% de extensor. 61
Tabela 7 - viscosidade complexa das blendas em função do teor de extensor de cadeia 69
Tabela 8 - Comportamento de fusão e cristalização dos filmes de PLA, PBAT e suas blendas. 78
Tabela 9 - Valores do módulo obtidos experimentalmente e calculados pela regra da mistura para as blendas de PLA/PBAT. 87

1 INTRODUÇÃO

Devido ao grande uso de plásticos na área de embalagens, é crescente o interesse na utilização de polímeros biodegradáveis em substituição aos polímeros convencionais para reduzir o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado deste tipo de material [1].

O poli(ácido láctico) – PLA é um polímero termoplástico, biodegradável e biocompatível que pode ser produzido a partir de recursos renováveis [2]. É conhecido que o PLA possui baixa tenacidade na temperatura ambiente e uma baixa resistência do fundido quando comparado aos polímeros convencionais, limitando sua aplicação em larga escala em processos como extrusão de filme tubular, moldagem por sopro e formação de espuma, processos em que a estabilidade do fundido é uma característica importante [3,4]. Para ampliar a sua janela de processamento e consequentemente seu campo de aplicação, a resistência do fundido do PLA precisa ser melhorada. Algumas das principais formas relatadas para obtenção de melhorias nas propriedades do PLA no estado fundido é através da promoção de copolimerização, adição de plastificantes e blendas com outros polímeros[5]. Blendas de PLA com polímeros flexíveis, tais como poli(butileno-succinato-co-adipato) (PBSA) [6], poli(butileno succinato) (PBS) [7], poli(butil acrilato) (PBA) [8] e poli(butileno-adipato-co-tereftalato) (PBAT) [9] têm sido estudadas para melhorar as propriedades mecânicas do PLA, visando principalmente o aumento na tenacidade.

O poli(butileno-adipato-co-tereftalato) - PBAT é um copolímero alifático aromático produzido a partir de recursos derivados do petróleo [10]. É um polímero com elevada deformação na ruptura e baixo módulo com comportamento mecânico semelhante a um elastômero termoplástico, e por este fato, o PBAT tem sido considerado um bom candidato para tenacificar o PLA, sendo o par PLA/PBAT

considerado como complementares um do outro [4,11,12]. Entretanto a blenda PLA/PBAT é considerada imiscível, desta forma uma boa compatibilização da interface entre o PLA e o PBAT é essencial para que se obtenha uma blenda com propriedades satisfatórias [13].

Recentemente aditivos denominados extensores de cadeia têm sido desenvolvidos com o objetivo de melhorar a resistência do fundido, a estabilidade térmica e também atuar como compatibilizante de blendas poliméricas. O uso de extensores de cadeia em blendas de PLA/PBAT tem sido reportado em diversos trabalhos [3,14,15].

A extrusão de filmes tubulares é um dos processos mais importantes para produção de filmes poliméricos em escala industrial, especialmente na área de embalagens [16].

A combinação da elevada tenacidade do PBAT com a alta rigidez do PLA pode resultar em equilibradas propriedades para a produção de filmes soprados destes polímeros, entretanto, existem poucos trabalhos relatados na literatura sobre a preparação de filmes tubulares de blendas de PLA/PBAT.

Neste trabalho foram produzidos filmes tubulares de blendas de PLA/PBAT em composições contendo 40% e 60% de PLA utilizando um extensor de cadeia multi funcional a base de estireno acrílico epóxi, de nome comercial Joncryl ADR 4368. O trabalho se divide em duas partes. Na primeira parte foi estudada a interação do concentrado CESA Extend, cujo princípio ativo é o Joncryl ADR 4368, com os polímeros PLA e PBAT. Na segunda parte foram preparadas blendas de PLA/PBAT e foi estudado o efeito do extensor de cadeia Joncryl nas propriedades reológicas das blendas e dos polímeros. Destas blendas, foram produzidos filmes tubulares e foi estudado o efeito do extensor de cadeia Joncryl nas propriedades térmicas e mecânicas e

na morfologia destes filmes. Os métodos utilizados para preparação das amostras, as caracterizações realizadas e os resultados obtidos são apresentados para cada etapa separadamente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar o efeito do extensor de cadeia na morfologia, e nas propriedades reológicas e mecânicas de filmes tubulares de blendas de poli(ácido láctico) PLA com poli(butileno-adipato-co-tereftalato) PBAT.

2.2 Objetivos Específicos

A seguintes metas foram traçadas para alcançar o objetivo deste trabalho:

- Preparar blendas de PLA/PBAT com e sem extensor de cadeia em extrusora monorrosca.
- Avaliar o efeito do extensor de cadeia e composição nas propriedades reológicas das blendas e dos polímeros em regime dinâmico oscilatório.
- Preparar o filme tubular das blendas e dos polímeros com e sem extensor de cadeia em extrusora de rosca simples.
- Avaliar o efeito do extensor de cadeia e composição nas propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas dos filmes produzidos.
- Desenvolver as correlações entre composição, morfologia e as propriedades mecânicas destas blendas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Poli(ácido láctico)

O poli(ácido láctico) – PLA é um poliéster termoplástico linear alifático, biodegradável, compostável, biocompatível, produzido a partir de recursos renováveis como milho, batata, cana de açúcar e açúcar de beterraba [11,13,17].

O ácido láctico, unidade básica do PLA, pode ser produzido através da fermentação de carboidratos ou através da síntese química. Atualmente, a maior parte da produção de ácido láctico é obtida pela rota de fermentação [18]. O ácido láctico produzido pela síntese bacteriana é obtido na forma de dois enantiômeros, o L-ácido láctico e o D-ácido láctico [19].

O PLA pode ser produzido por três principais técnicas: polimerização por condensação direta, condensação por desidratação azeotrópica e polimerização através da abertura de anel do lactídeo. De um modo geral, resinas de PLA com alta massa molar disponíveis comercialmente são produzidas pela rota de polimerização através da abertura de anel do lactídeo [18]. O lactídeo é um dímero cíclico derivado do ácido láctico [20]. Devido a atividade óptica do ácido láctico, o lactídeo é encontrado em três diferentes formas: L-lactídeo, D-lactídeo e D,L-lactídeo. O PLA comercial é um copolímero de poli(L-ácido láctico) e poli(D,L-ácido láctico), que são produzidos a partir do L-lactídeo e do D,L-lactídeo, respectivamente [18,21].

A Figura 1 apresenta a representação da estrutura química do PLA.

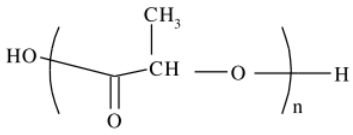

Figura 1 - Representação da estrutura química do PLA [14].

Inicialmente, devido ao seu alto custo de produção, o PLA era utilizado somente em aplicações na área biomédica, novas tecnologias diminuíram seu custo de produção e aumentaram sua faixa de aplicação, especialmente na área de embalagens [22].

O PLA apresenta propriedades comparadas a alguns polímeros *commodities* [23] sendo comparado ao poli(tereftalato de etileno) (PET) em termos da sua resistência à tração e módulo de elasticidade [24]. É um polímero que apresenta alto módulo, alta resistência à tração, e propriedades biodegradáveis, entretanto, o PLA apresenta algumas desvantagens que limitam seu uso em aplicações em larga escala. Sua baixa tenacidade na temperatura ambiente e sua baixa resistência do fundido, quando comparado aos polímeros convencionais, limitam sua aplicação em processos como extrusão de filme tubular, moldagem por sopro e formação de espuma, processos em que a estabilidade do fundido é uma característica importante [3,4]. Outras desvantagens que limitam sua aplicação são sua alta dureza, baixa resistência ao impacto, baixa temperatura de fusão, baixa estabilidade térmica, baixa taxa de cristalização, estreita janela de processamento, baixa viscosidade do fundido, baixa elasticidade do fundido e não possuir comportamento strain hardening (aumento da viscosidade com a deformação sob extensão) [14,19,24–27].

O poli(L-ácido láctico) possui uma temperatura de transição vítrea e uma temperatura de fusão de aproximadamente 55°C e 175°C, respectivamente [19]. A temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão do PLA dependem da massa molar e da pureza óptica do polímero [18]. O PLA apresenta uma estreita janela de processamento, devido a sua baixa estabilidade térmica, requerendo uma temperatura máxima de processamento em torno de 185°C a 190°C para que não ocorra uma degradação térmica [28]. A degradação térmica do PLA sob processamento ocorre predominantemente por cisão aleatória da cadeia principal e reação de

despolimerização. A reação de degradação aleatória envolve a hidrólise, degradação oxidativa, eliminação cis, e transesterificação inter e intramolecular molecular [14,18,28]. Dependendo das condições de processamento, uma destas várias reações indesejadas é dominante levando a mudanças nas propriedades físicas, tais como redução da viscosidade e elasticidade do fundido e perdas nas propriedades térmicas e mecânicas [28]. A presença de impurezas, tais como, resíduos de catalisadores e monômeros aumentam a degradação térmica do PLA. Reações de despolimerização podem provocar uma alteração nas propriedades físicas, tais como redução da viscosidade e elasticidade do fundido, e redução nas propriedades mecânicas e térmicas do polímero. Como consequência desses processos de degradação, ocorre uma redução na massa molar do polímero em temperaturas a partir de 180 °C a 220 °C. Desta forma é necessário que a massa molar do PLA seja mantida ou aumentada durante o processamento [14,28]. Algumas das principais formas relatadas para obtenção de melhorias nas propriedades do PLA no estado fundido é através da promoção de copolimerização, adição de plastificantes, promoção de blendas com outros polímeros e a adição de extensores de cadeia [5,14]. O uso de extensores de cadeia tem sido reportado como um método eficaz para controlar a degradação do PLA que ocorre durante o processamento e aumentar a resistência do fundido tornando o PLA um candidato para aplicação em processos de filmes tubulares [14,29]. A promoção de blendas de PLA com polímeros elastoméricos tais como, poli (ε-caprolactona), poli (butileno succinato), e poli (butileno adipato-co-tereftalato), tem sido proposta como uma alternativa para melhorar o comportamento mecânico do PLA sem afetar a sua biodegradabilidade [30].

3.2 Poli(butileno-adipato-co-tereftalato)

O poli (butileno adipato-co-tereftalato) - PBAT é um copoliéster alifático-aromático, biodegradável, compostável, produzido a partir de recursos derivados do petróleo [9,10].

Ele é obtido pela policondensação de 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico [31]. É constituído por dois tipos de comonômeros, um segmento rígido BT (tereftalato de butileno) que consiste em monômeros de 1,4-butanodiol e ácido tereftálico, enquanto a seção BA flexível (adipato de butileno) consiste em monômeros de 1,4-butanodiol e ácido adípico [10]. A Figura 2 mostra a representação da estrutura química do PBAT.

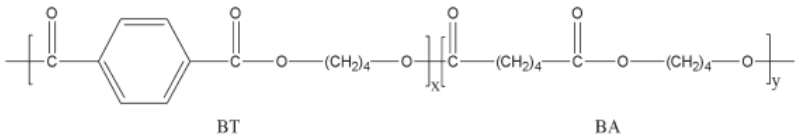

Figura 2 - Representação da estrutura química do PBAT [32].

O PBAT é caracterizado por ser um copolímero aleatório com 44%/mol de unidade de BT. Tem sido relatado que um copoliéster alifático/aromático com unidades aromáticas na faixa de 35-55%/mol apresenta um equilíbrio entre as propriedades físicas e biodegradabilidade [33].

O PBAT é um plástico biodegradável flexível, com propriedades mecânicas semelhantes às do polietileno de baixa densidade. Suas propriedades mecânicas o tornam adequado para aplicações em embalagens de alimentos e em filmes agrícolas. No entanto, o custo relativamente alto de produção e sua baixa resistência à tração limitam sua aplicação em grande escala comercial [34].

O PBAT possui uma excelente tenacidade sendo usado principalmente para extrusão de filmes tubulares. Devido a sua alta tenacidade, ele é considerado um material promissor para melhorar a tenacidade de polímeros frágeis como poli (ácido láctico), policarbonato, e poli(hidroxibutirato-co-valerato), através da mistura do PBAT com estes polímeros [35].

3.3 Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas são definidas como a mistura de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, onde a composição da menor fase deve ser superior a 2% [36].

A mistura de polímeros sob certas condições de temperatura, pressão e composição é capaz de gerar misturas termodinamicamente miscíveis ou imiscíveis.

Uma blenda polimérica é um caso particular de solução polimérica, desta forma, um tratamento termodinâmico para sistemas multicomponentes pode ser aplicado a blendas poliméricas. A miscibilidade entre dois polímeros é determinada pelo balanço das contribuições entrópicas e entálpicas da energia livre da mistura, que de uma forma resumida, pode ser expressa através da Equação de Energia de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{(Eq. 1)}$$

Onde, ΔH_m é a variação da entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação da entropia de mistura. Quando a variação da energia de Gibbs é negativa a mistura é considerada termodinamicamente miscível.

$$\Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad \text{(Eq. 2)}$$

A energia de Gibbs para uma mistura de uma unidade de volume de polímeros monodispersos A e B é dada pela seguinte equação:

$$\Delta G_m = B\emptyset_A\emptyset_B + RT\left[\frac{\rho_A\emptyset_A\, ln\emptyset_A}{M_A} + \frac{\rho_B\emptyset_B\, ln\emptyset_B}{M_B}\right] \quad \text{(Eq. 3)}$$

Onde, B é a energia de interação entre os dois polímeros, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta e ρ_i, ϕ_i, e M_i são a densidade, a fração volumétrica e a massa molar do componente i respectivamente.

Porém para garantir a estabilidade de uma blenda miscível, é necessário que a segunda derivada em relação a composição seja positiva.

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \emptyset_i^2} > 0 \quad \text{(Eq. 4)}$$

Obedecendo o raciocínio acima, quando a variação da energia de Gibbs da mistura é positiva, a blenda é considerada termodinamicamente imiscível [36–38].

3.4 Microrreologia versus Morfologia de Blendas Imiscíveis

As propriedades finais das blendas poliméricas estão diretamente relacionadas com a morfologia formada, que por sua vez depende das propriedades reológicas dos polímeros que formam a blenda, da composição e das condições de processamento da blenda e da compatibilidade entre os polímeros que formam a mistura [39].

Em alta diluição e em baixas taxas de fluxo, a morfologia de blendas poliméricas é controlada por parâmetros microrreológicos como: i) razão de viscosidade, $\lambda = \eta_d/\eta_m$, onde η_d é a viscosidade do líquido disperso, η_m é a viscosidade da matriz; ii) número de Capilar, $Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma}}{2\sigma/D}$ onde $\dot{\gamma}$, σ, D são respectivamente a taxa de cisalhamento, tensão interfacial e diâmetro da gota; iii) tempo reduzido, t* = γ/Ca, onde γ é a deformação gerada [40]. A tensão interfacial, σ, é intrinsecamente positiva e pode ser definida como a mudança na energia de Gibbs quando a área interfacial, A, é aumenta reversivelmente à temperatura e pressão constantes em um sistema fechado [41].

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P} \quad \text{(Eq. 5)}$$

As propriedades interfaciais e reológicas são de fundamental importância para o desenvolvimento da morfologia em misturas de polímeros, que por sua vez vão determinar as propriedades finais do produto [40].

A formação da morfologia no estágio inicial de fusão em uma blenda imiscível sob fluxo foi investigada por Scott e Macosko [42], representada na Figura 3. Eles observaram que a deformação da partícula começa primeiramente a partir da formação de uma folha ou fita da fase dispersa. Devido às forças interfaciais e de fluxo, buracos são formados na folha. Os buracos crescem até que uma estrutura semelhante a uma renda é formada. Esta renda é então dividida em partículas de forma irregular e finalmente em partículas praticamente esféricas.

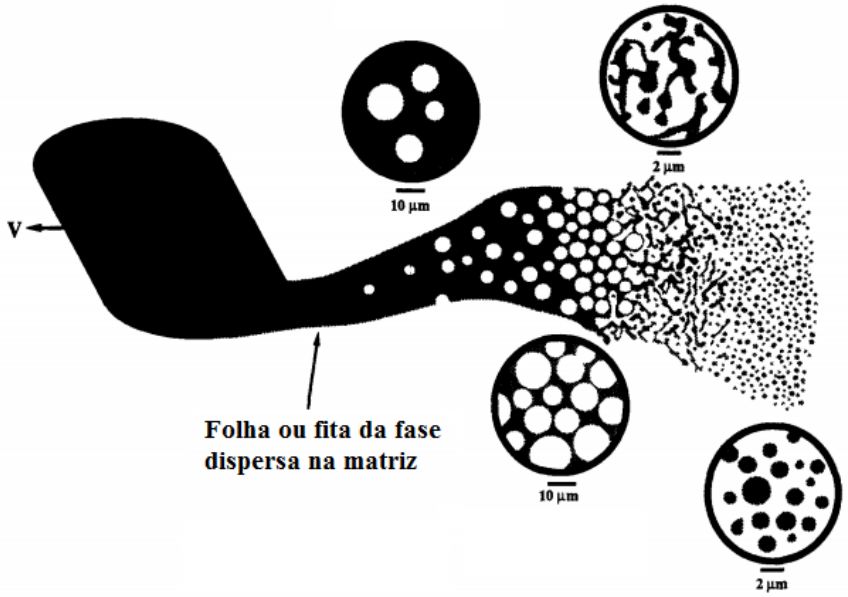

Figura 3 - Mecanismo proposto para o desenvolvimento inicial da morfologia em blendas poliméricas, adaptado de [42].

A morfologia final de uma blenda é o resultado da competição entre processos de deformação e quebra da gota e processos de recuperação e coalescência da gota. Estes

processos que ocorrem no estado fundido são fortemente influenciados pelas condições de processamento e pelas propriedades dos componentes puros [37].

Com relação à ruptura da gota, os fatores que a governam são a razão de viscosidade, o tipo de fluxo e o número de Capilar. O número de Capilar expressa a razão entre a tensão gerada ($\eta_m\dot{\gamma}$) pela deformação durante o fluxo (forças viscosas) que conduz até a ruptura da gota e forças interfaciais elásticas (σ/R) que conduzem à recuperação do estado de menor energia, ou seja, para a forma esférica. Quando o Ca é pequeno as forças interfaciais dominam e uma forma da gota estável é desenvolvida, quando o número de Capilar excede um valor crítico (Ca_{crit}) $Ca > Ca_{crit}$,o efeito viscoso compensa as forças interfaciais e a gota torna-se instável, deforma-se em filamento e em seguida quebra formando domínios menores [37]. A Figura 4 mostra a relação entre a razão de viscosidade e o número Capilar nos diferentes modos de deformação e quebra da gota em fluxo cisalhante.

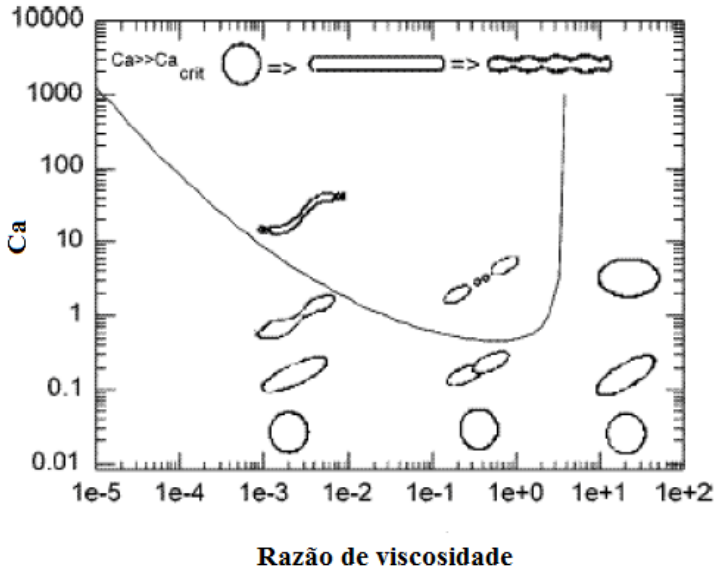

Figura 4 - Relação entre a razão de viscosidade e o número capilar nos diferentes modos de deformação e quebra da gota em fluxo cisalhante, adaptado de [41].

Para gotas de fluidos Newtonianos dispersas em uma matriz de fluido Newtoniano, o número de Capilar crítico, Ca_c, é função da razão de viscosidade ($\lambda = \eta_d/\eta_m$); entretanto, para misturas com componentes viscoelásticas, Ca_c é também função dos seus parâmetros de elasticidade. Um menor número de Capilar crítico é atribuído para $0,1 < \lambda < 1$ em fluxo cisalhante, desta forma uma menor força viscosa é necessária para romper a gota. Em fluxo cisalhante, Ca_c aumenta gradualmente com a diminuição da λ para $\lambda < 0,1$ e aumenta bruscamente para $\lambda > 1$, sendo necessárias forças viscosas maiores para romper a gota. Em sistemas com $\lambda \approx 3\text{-}4$ o número de Capilar crítico, Ca_c, aumenta para o infinito [41].

A coalescência das gotas da blenda ocorre devido às colisões que são induzidas pela aplicação de um fluxo externo ou, sob condições de repouso, pelas atrações de Van der Waals [43].

Em blendas de polímeros imiscíveis no estado fundido e sob fluxo, as forças viscosas podem superar a tensão interfacial deformando a gota. A tensão interfacial tende a restaurar a forma esférica da gota enquanto que a viscosidade do fluido ao redor retarda esse movimento. Este processo apresenta um tempo de relaxamento que é característico da fase dispersa [44].

Palierne propôs um modelo capaz de determinar a tensão interfacial entre os componentes de uma blenda a partir de experimentos obtidos em regime de viscoelasticidade linear. O modelo de Palierne é uma extensão do modelo de emulsões proposto por Oldroyd. O modelo de Oldroyd é restrito a emulsões Newtonianas diluídas, enquanto o modelo de Palierne é formulado para suspensões não diluídas de gotas viscoelásticas em um fluido viscoelástico [45]. O modelo de Palierne prevê a existência de um tempo de relaxação da gota, que em experimentos em regime dinâmico

oscilatório, aparece como um ombro de relaxação na curva do módulo de armazenamento (G') pela frequência (ω) em regiões de baixa frequência, localizada entre a zona terminal e o platô (considerando o modelo de Maxwell). Este modo de relaxação é regido pelo raio da gota (R) e pela tensão interfacial (σ) de acordo com a seguinte equação:

$$\lambda_1 = \frac{R\eta_m}{4a}\frac{(19\rho+16)\big(2\rho+3-2\emptyset(\rho-1)\big)}{10(\rho+1)-2\emptyset(5\rho+2)} \qquad \text{(Eq. 6)}$$

Onde ϕ é a fração volumétrica de inclusões de raio R_i e ρ é a razão de viscosidade ($\rho = \eta_d/\eta_m$). O tempo de relaxação, λ_1, corresponde ao tempo requerido para a gota deformada recuperar sua forma esférica de equilíbrio [46].

3.5 Compatibilização de Blendas Poliméricas

As misturas de polímeros podem gerar blendas poliméricas miscíveis ou imiscíveis. As blendas miscíveis são termodinamicamente solúveis e são caracterizados pela presença de uma única fase e de uma única temperatura de transição vítrea. As suas propriedades podem ser frequentemente previstas a partir da média das propriedades de cada polímero da composição. Blendas imiscíveis apresentam uma separação de fases, e possuem temperaturas de transição vítrea e temperaturas de fusão distintas para cada componente da mistura. Seu desempenho global depende das propriedades dos componentes individuais, mas também depende da morfologia da blenda formada e das propriedades interfaciais entre as fases da mistura, seu desempenho não é facilmente previsível [47].

A mistura de dois ou mais polímeros geralmente resulta em um sistema imiscível contendo grandes domínios da fase dispersa e uma pobre adesão entre as fases. Para melhorar as propriedades de blendas imiscíveis é necessário o uso de compatibilizantes,

que atuam promovendo uma redução da tensão interfacial, estabilizando a morfologia e melhorando a adesão entra as fases no estado sólido [36]. Blendas de polímeros imiscíveis permitem a formação de uma vasta gama de morfologia, algumas dessas estruturas, se estabilizadas, podem fornecer um material com excelentes propriedades finais [41]. Blendas compatibilizadas são denominadas “blendas compatíveis” e são caracterizadas pela presença de uma fase finamente dispersa, boa adesão entre as fases da mistura, forte resistência à coalescência da fase dispersa, e propriedades tecnologicamente desejáveis. As blendas compatíveis constituem a maioria das blendas de importância comercial [47].

Compatibilizantes são espécies macromoleculares que exibem atividade interfacial em misturas heterogêneas de polímeros. Normalmente, as cadeias de um compatibilizante têm uma estrutura em blocos (copolímeros em bloco ou grafitizado), onde um bloco é miscível em um dos componentes da mistura e um segundo bloco é miscível no outro componente da mistura. Estas estruturas em blocos, podem ser pré-fabricadas e adicionadas à mistura de polímeros imiscíveis (compatibilização física), ou podem ser geradas *in situ* durante o processo de mistura (compatibilização reativa). Na compatibilização reativa, é necessário que o compatibilizante apresente reatividade mútua em ambos os componentes da mistura que leva à formação de um copolímero em bloco ou enxertado [48]. Neste processo, os copolímeros são formados diretamente nas interfaces, ligando as fases imiscíveis através de ligações covalentes ou iônicas. As reações entre os grupos funcionais devem sem rápidas e seletivas, para promover uma eficiente compatibilização [41].

Seja qual for o método de compatibilização empregado, o compatibilizante atua reduzindo a tensão interfacial (que facilita a quebra da gota) e minimizando ou inibindo a coalescência da fase dispersa.

Diversos mecanismos têm sido propostos para explicar a inibição da coalescência da gota pela ação do compatibilizante. Uma das explicações propostas é devido a forças estéricas repulsivas entre as gotas como resultado da compressão das cadeias do copolímero em bloco na superfície de aproximação das gotas [49], uma outra explicação é a estabilização da interface induzida pelo gradiente de concentração do compatibilizante [50].

A presença de um compatibilizante na interface promove uma complexa reologia interfacial que não pode ser descrita apenas pela tensão interfacial. O modelo completo de Palierne fornece uma explicação para a um processo de relaxação adicional em regiões de baixas frequências (anterior a zona terminal) que tem sido observado em blendas poliméricas compatibilizadas. Este modelo completo prevê um processo de relaxação duplo, presente na curva do módulo de armazenamento (G') pela frequência (ω) em experimentos em regime de viscoelasticidade linear, fornecendo valores para tempo de relaxação da gota e também para tempo de relaxação interfacial (λ_{β}) [51].

A Figura 5 mostra uma ilustração dos módulos de armazenamento para blendas compatibilizadas com vários teores de compatibilizantes. As blendas sem compatibilização (linhas pontilhadas) mostram apenas um ombro (λ_1), que reflete a modo de relaxação das gotas. Um segundo mecanismo de relaxação (λ_β) aparece nas blendas compatibilizadas em frequências mais baixas.

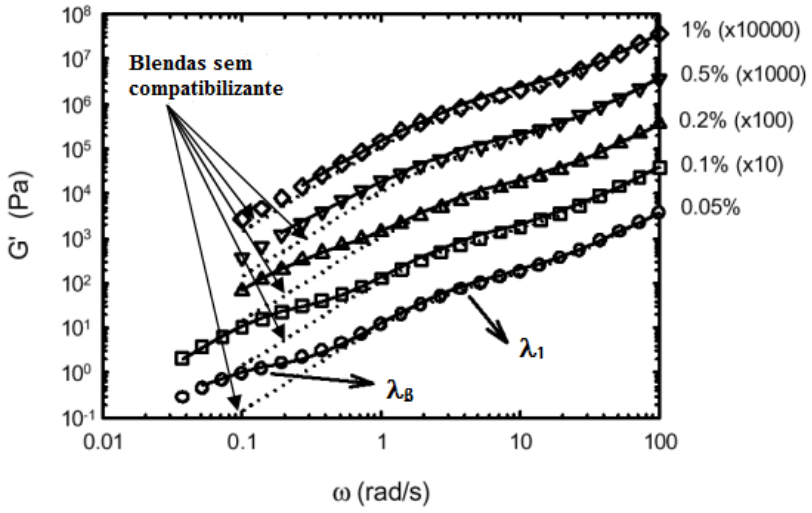

Figura 5 - Ilustração do tempo de relaxação interfacial (λ_{β}) em blendas compatibilizadas, adaptado de [51].

Uma possível hipótese aceita para explicar a presença da relaxação interfacial (λ_{β}) em sistemas de blendas compatibilizadas é que quando uma deformação cisalhante é aplicada em uma blenda compatibilizada, os copolímeros presentes na interface podem ser redistribuídos ao longo da mesma, ocasionando o surgimento de gradientes de concentração do copolímero. A relaxação desses gradientes por difusão dos copolímeros de zonas com elevada concentração para zonas com uma concentração mais baixa dá origem a relaxação interfacial [52].

3.6 Extensores de Cadeia

Recentemente aditivos denominados extensores de cadeia têm sido desenvolvidos com o objetivo de melhorar a resistência do fundido, a estabilidade térmica e também atuar como um compatibilizante de blendas poliméricas. Os extensores de cadeia promovem modificações no polímero sendo capazes de reconectar cadeias quebradas e assim aumentar a massa molar do polímero [2,15]. A depender da funcionalidade do extensor utilizado e sua concentração no polímero, cadeias ramificadas podem ser

obtidas [16]. Extensores de cadeia multifuncionais contendo grupos epóxis têm sido bastante usados como extensor de cadeia para poliésteres [15]. Os grupos epóxis presentes no extensor podem reagir com os grupos hidroxila e carboxila presentes nos finais de cadeia dos poliésteres. Isto ocorre através de reações envolvendo a abertura de anel do grupo epóxi e a criação de ligações covalentes, com formação de hidroxila [16]. Seu uso em blendas propicia a formação de copolímeros entres os componentes durante sua mistura no estado fundido, que atuam como compatibilizante reduzindo o tamanho da fase dispersa [11,17].

3.7 Extrusão de Filmes Tubulares

A extrusão de filme soprado (ou tubular) é um dos processos mais utilizados na produção de filmes [53]. Neste processo, o filme é produzido pela extrusão do polímero fundido através de uma matriz anelar, no centro da qual é injetado ar. Pela injeção do ar, o balão de polímero fundido é inflado até este atingir um diâmetro pré-estabelecido. A bolha ou balão formado é estirado na circunferência (pelo ar aprisionado em seu interior) e na vertical por rolos puxadores, ao mesmo tempo em que a bolha é resfriada por um anel de ar externo [53,54]. Antes de atingir os rolos puxadores, o filme (na forma de tubo inflado) é colapsado (fechado) por um par de guias (ou colapsadores). A Figura 6 ilustra uma extrusora de filme tubular, mostrando os principais componentes deste equipamento.

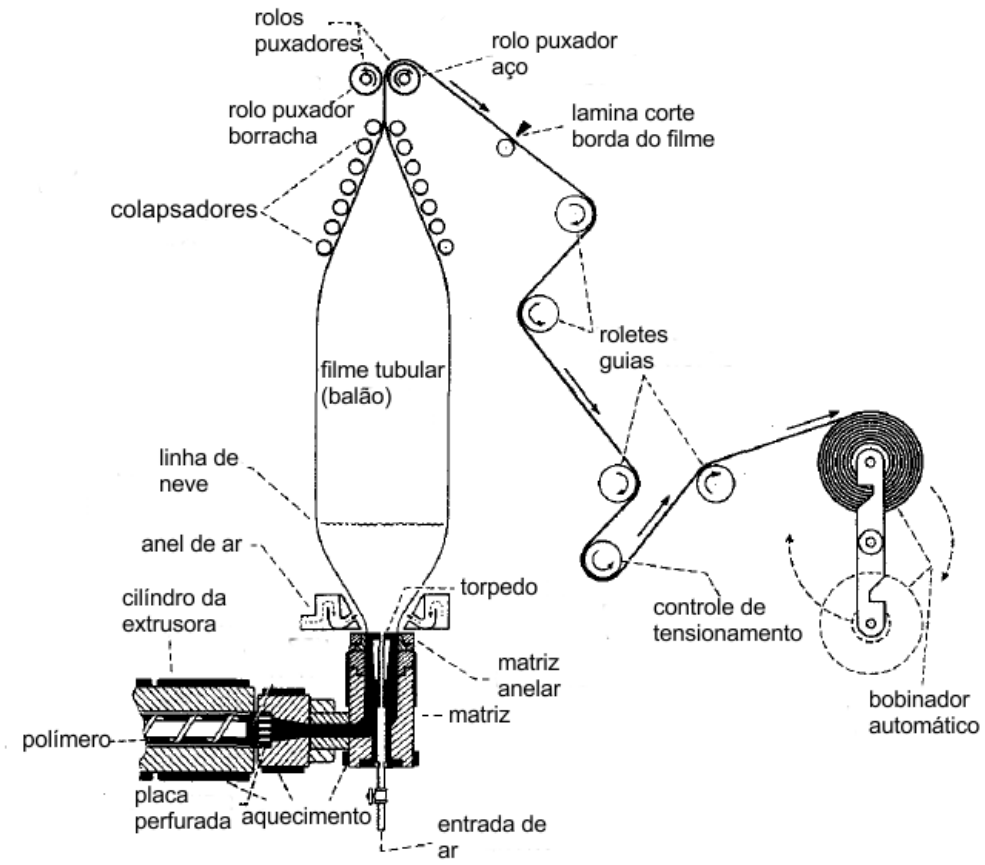

Figura 6 - Extrusora de filme tubular, adaptado de [55].

Uma característica importante deste processamento é a capacidade de conferir uma orientação biaxial [53,54]. Isto significa que as cadeias poliméricas são alinhadas no plano do filme, isto é, na direção da máquina (MD, ao longo do balão) e na direção transversal (TD, ao longo da circunferência do balão). Uma adequada orientação molecular no filme é um dos objetivos mais importantes deste processo. Se essa orientação molecular é congelada, esta estrutura morfológica produz um filme de resistência ao rasgo similar em ambas as direções, transversal e longitudinal à direção de puxamento do filme. Portanto, a geometria do balão e as condições de processo são cruciais para definir uma orientação molecular apropriada ao produto desejado.

A matriz para produção do filme tem a função de receber o polímero fundido da extrusora e conduzi-lo até a saída para formar um anel (ou tubo) de material fundido. Entre os vários tipos de matrizes existentes o mais simples e barato é o alimentado lateralmente, como o mostrado na Figura 7. Neste tipo de matriz, o fundido é alimentado lateralmente e o escoamento se divide em dois percursos que circunda o torpedo e se encontram na parte posterior deste, formando uma linha de solda. Uma dificuldade deste tipo de matriz é manter o torpedo centralizado e assim manter a espessura homogênea do tubo, e consequentemente do filme. Além disso, por ter diferentes comprimentos de fluxo, do ponto de entrada até os diversos pontos na circunferência da saída da matriz, o polímero fundido pode ter diferentes velocidades de saída.

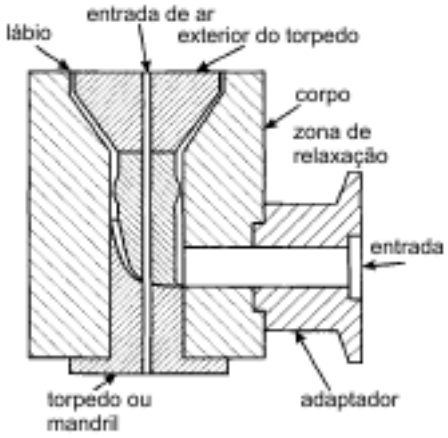

Figura 7 - Matriz anelar alimentada lateralmente, adaptado de [53].

A forma específica do balão depende de vários parâmetros do processo, como diâmetro da matriz, abertura da matriz, altura da linha de congelamento, perfil do pescoço (tipo "*high stalk*" ou tipo "*in the pocket*"), diâmetro do balão (BD), espessura do filme e largura do balão achatado (*lay-flat width*, LF). Em geral, o balão tem um pequeno diâmetro e grande espessura na saída da matriz. O diâmetro da matriz

representa o diâmetro inicial do balão que sai da matriz e a abertura da matriz determina a espessura inicial da parede do balão. A transição para um diâmetro maior e uma menor espessura ocorre à medida em que o balão sobe. Enquanto o balão se desloca para cima a partir da saída da matriz este é resfriado e atinge uma temperatura na qual se torna um sólido, onde sua geometria é "congelada" e permanece praticamente constante. A distância entre a saída da matriz para onde a solidificação se realiza, é chamada de altura da linha de congelamento (ou altura da linha de névoa). Esse termo é derivado de operações em que o filme aparenta estar opticamente congelado, pois torna-se turvo devido à cristalização do polímero. Convencionalmente, a linha de congelamento é definida como o ponto mais baixo em que a bolha está no seu diâmetro máximo. A região do balão abaixo da linha de congelamento é conhecida como haste ou pescoço (quando é relativamente longo).

Alguns parâmetros importantes da extrusão de sopro são: a razão de sopro, a razão de estiramento e altura da linha de névoa.

- Razão de sopro (Blow up ratio) BUR = raio final do balão/raio inicial do balão.
- Razão de estiramento (Drawdown ratio) DDR = abertura da matriz/ espessura do filme x BUR.
- Linha de névoa (linha de congelamento Z) na região acima da linha de congelamento o polímero está solidificado.

Esses parâmetros estão relacionados às condições de processamento e às propriedades reológicas do polímero. Na matriz anelar e na região compreendida entre a matriz e o início da bolha, o fluxo é predominantemente cisalhante, onde propriedades reológicas como o módulo de armazenamento (G´) e a primeira diferença de tensões normais (N_1) determinam a extensibilidade (*drawdown*) do fundido. Na região

compreendida após a saída da matriz e a linha de névoa (haste) o fluxo é predominantemente elongacional, onde o conhecimento do comportamento da viscosidade elongacional é de fundamental importância para prever a estabilidade do balão. As condições de processo estão relacionadas às propriedades reológicas, ficando evidente a necessidade de entender o comportamento reológico do polímero para o seu processamento.

A orientação molecular do polímero e a morfologia final do filme são resultados de uma interação complexa entre a reologia do polímero e os parâmetros do processo [53,56].

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 Blendas de Polímeros Biodegradáveis

Nos últimos anos, pesquisas com polímeros biodegradáveis têm recebido uma grande atenção, devido à crescente preocupação em reduzir o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado dos polímeros convencionais. Dentre os polímeros biodegradáveis disponíveis comercialmente no mercado, podemos destacar o poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), os polihidroxialcanoatos (PHAs), a policaprolactona (PCL), o poli(carbonato de propileno) (PPC), o poli(butileno succinato) (PBS), o poli(ácido láctico) (PLA), e o amido termoplástico. Os polímeros biodegradáveis ainda não são amplamente utilizados devido a algumas limitações, tais como, alto custo de produção, propriedades mecânicas inadequadas e baixa estabilidade térmica [35]. Pesquisas com blendas de polímeros biodegradáveis vêm sendo desenvolvidas para obter materiais com propriedades equilibradas.

Muthuraj e colaboradores [35] prepararam blendas de PBS e PBAT utilizando uma micro extrusora operando a uma temperatura de 140 °C a 100 rpm em composições

contendo um teor de PBS de 50, 60 e 70%. As blendas PBS/PBAT apresentaram uma boa compatibilização em virtude da formação de reações de transesterificação entre o PBS e o PBAT. As reações de transesterificação acarretaram uma melhoria nas propriedades de resistência à tração e deformação na ruptura, e promoveram um aumento da viscosidade complexa (η*) e dos módulos de perda (G") e armazenamento (G'). Análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) mostraram que essas reações diminuíram gradualmente com o aumento do conteúdo de PBAT na blenda.

Lee e Lee [6] estudaram as propriedades térmicas e mecânicas de blendas de PLA e PBSA. As blendas foram preparadas em uma extrusora dupla rosca utilizando um perfil de temperatura de 90 a 180 °C a 30 rpm, em composições de 0, 10, 20, 40, 60, 80 e 100% de PBSA em peso. O estudo das propriedades térmicas revelou uma ligeira redução da T_g do PLA nas blendas com o aumento do teor de PBSA, indicando que as blendas são parcialmente miscíveis. Eles observaram uma diminuição no módulo de elasticidade e na resistência à tração das blendas com a adição do PBSA.

4.2 Blendas de PLA e PBAT

O PLA e o PBAT são dois típicos poliésteres termoplásticos biodegradáveis. Blendas de PLA e PBAT têm despertado grande interesse devido às suas propriedades únicas, o que pode estender suas aplicações em diversas áreas.

Chiu e colaboradores [12] estudaram blendas de PLA/PBAT e observaram melhorias nas propriedades de deformação na ruptura e resistência ao impacto com o aumento do teor de PBAT na blenda.

Jiang e colaboradores [57] prepararam blendas de PBAT/PLA em extrusora dupla rosca (150-180 °C, 60 rpm) em composições contendo 5%, 10%, 15% e 20% de PBAT.

Eles reportaram que a incorporação do PBAT acarretou em um aumento na tenacidade do PLA sem muito prejuízo na resistência à tração e no módulo de elasticidade, e também obtiveram um aumento na resistência ao impacto com a adição do PBAT.

Signori e colaboradores [30] estudaram o efeito da temperatura e das condições de processamento (ausência ou presença de umidade e oxigênio) nas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas de blendas de PLA e PBAT. As blendas foram preparadas em um misturador interno nas temperaturas de 150 °C e 200 °C, a 50 rpm por 10 min, em composições contendo 75% em peso de PLA. Eles verificaram a formação de copolímeros PLA-PBAT. Blendas contendo altas frações de copolímeros apresentaram uma redução no tamanho da fase dispersa. A formação de copolímeros durante o processamento foi favorecida pela presença de oligômeros de PLA (devido a processos de degradação) e pela razão de viscosidade de fusão entre os polímeros. As blendas produzidas sob altas condições de degradação do PLA, que favoreceram a formação de copolímeros, apresentaram os melhores resultados nas propriedades analisadas. Ensaios de tração mostraram um aumento na deformação na ruptura com a incorporação do PBAT, que passou de 2,4% do PLA para 47% nas blendas.

Como a blenda destes polímeros resulta em uma mistura imiscível, é necessário o uso de compatibilizantes para que melhores propriedades finais sejam alcançadas. A principal finalidade de um compatibilizante, em uma blenda polimérica, é diminuir a tensão interfacial entre as duas fases e melhorar a estabilidade e a dispersão da menor fase na matriz, tornando a mistura polimérica compatível. Muitos agentes reativos têm sido investigados para promover a compatibilização de blendas de PLA/PBAT.

Coltelli e colaboradores [58] estudaram blendas de PLA/PBAT (75/25) na presença de diferentes conteúdos de 2,5 dimetil-2,5 di (tert butil/peróxido)hexano como agente compatibilizante. As blendas foram preparadas num misturador interno a uma

temperatura de 200 °C a 50 rpm, durante 10 min, sob fluxo de nitrogênio. Em concentrações de 0,2% de peróxido verificaram uma diminuição no tamanho da fase dispersa; este refinamento na morfologia ocasionou aumento da deformação na ruptura das blendas. Eles observaram também a formação de um copolímero PLA-PBAT na presença deste agente compatibilizante.

Ma e colaboradores [59] prepararam blendas de PLA/PBAT através de compatibilização reativa na presença de peróxido de dicumila, em um misturador interno a temperatura de 170 °C, a 50 rpm por 4 min, em composições contendo 80% de PLA. Eles obtiveram a formação de um copolímero PLA-g-PBAT na interface que agiu como compatibilizante, evidenciado pela redução da fase dispersa do PBAT na blenda. Estudos reológicos mostraram um aumento em G' e η^*. Os resultados mostraram a formação de estruturas ramificadas e reticuladas. Eles obtiveram uma melhoria nas propriedades mecânicas. A deformação na ruptura aumentou de 200% (em blendas sem compatibilizante) para 300% em blendas compatibilizadas. Testes de impacto IZOD mostraram um aumento na tenacidade de 80% nas blendas PLA/PBAT contendo 0,5% de peróxido de dicumila.

Algumas blendas de PLA/PBAT têm sido estudadas utilizando extensor de cadeia como compatibilizante. Al-Itry e colaboradores [14] estudaram a compatibilização de blendas de PLA/PBAT usando um multifuncional epóxi (Joncryl), como extensor de cadeia. Eles avaliaram o efeito do extensor nos polímeros e nas blendas PLA/PBAT em composições contendo 80% de PLA. As composições foram preparadas em uma extrusora dupla rosca utilizando um perfil de temperatura de 140 °C a 180 °C a 40 rpm. A estabilidade térmica, as propriedades reológicas, mecânicas e morfológicas das blendas foram investigadas. Eles observaram que a presença do extensor aumentou a estabilidade térmica dos polímeros. Esta propriedade foi fortemente influenciada pelo

teor de extensor adicionado, devido à competição das reações de degradação e ramificação ocorridas. Eles também verificaram um aumento na viscosidade complexa e no módulo de armazenamento das blendas compatibilizadas. A presença do extensor proporcionou um aumento na deformação na ruptura das blendas, que aumentou de 50% para as blendas sem compatibilizante para 135% nas blendas compatibilizadas e também proporcionou um aumento no módulo que passou de 820 MPa para as blendas sem extensor para 1095 MPa para as blendas com extensor.

Blendas de PLA/PBAT foram preparadas por Zhang e colaboradores [15], utilizando Joncryl como agente reativo para promover a compatibilização. As blendas foram preparadas em uma extrusora dupla rosca e moldadas por injeção em composições de 70%, 85% e 95% de PLA. Os resultados mostraram que o extensor de cadeia não foi reativo com o PBAT. As blendas PLA/PBAT apresentaram um aumento nas propriedades de tensão de estiramento e deformação na ruptura para conteúdos de extensor menores que 0,5%. A blendas compatibilizadas apresentaram uma melhor compatibilidade e adesão entre as fases, evidenciada por microscopia eletrônica de varredura e pela redução da inclinação da zona terminal dos módulos de perda (G”) e armazenamento (G´). A adição do extensor aumentou G´, G" e a viscosidade complexa (η*) das blendas em quase todas as frequências analisadas. A resistência do fundido e a elasticidade do fundido das blendas foi melhorada pela adição do extensor.

Estes estudos mostram uma melhoria nas propriedades térmicas, morfológicas, reológicas e principalmente mecânicas das blendas de PLA/PBAT na presença de um compatibilizante.

4.2.1 Blendas de PLA/PBAT na Forma de Filmes Tubulares

A extrusão de filme tubular é um importante método de processamento amplamente utilizado na produção de filmes para embalagem. Os polímeros adequados para a produção de filmes tubulares devem apresentar características como elevada resistência do fundido, boa estabilidade térmica e alta taxa de cristalização. O polietileno (PE) é um dos polímeros ideais para a produção de filmes tubulares, várias toneladas de filme de PE para embalagem são produzidas anualmente. Nos últimos anos, com o crescimento da consciência ambiental, uma grande ênfase tem sido dada ao desenvolvimento de embalagens biodegradáveis [60].

O Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) é um poliéster biodegradável disponível comercialmente e produzido a partir de recursos fósseis. Ele possui uma elevada flexibilidade e tenacidade, sendo um bom candidato para a produção de embalagens biodegradáveis. No entanto, seu baixo módulo e seu alto custo de produção limitam sua aplicação. O PLA é um poliéster biodegradável disponível comercialmente e derivado de recursos renováveis. Comparado com PBAT, o PLA possui maior módulo e resistência à tração e menor custo de produção, porém apresenta um baixo alongamento na ruptura, baixa resistência do fundido e baixa estabilidade térmica. A combinação da elevada tenacidade do PBAT com a alta rigidez do PLA pode superar algumas das limitações de cada polímero e resultar em blendas biodegradáveis com propriedades equilibradas para a produção de filmes tubulares. Entretanto, poucas pesquisas têm sido realizadas na produção de filmes tubulares de blendas produzidas por estes dois polímeros [60].

Sirisinha e Somboon [60] investigaram o efeito da incorporação de peróxido de dicumila em blendas de PLA/PBAT para a produção de filmes tubulares. As blendas foram produzidas em uma extrusora dupla rosca com perfil de temperatura de 135°C,

180 °C, 160 °C, 160 °C e 150 °C, a 60 rpm, a percentagem de PLA nas blendas foi fixada em 70%. Os filmes foram preparados em uma extrusora de filmes tubulares com a temperatura de processamento na faixa de 135 °C a 155 °C, a 40 rpm. A razão de sopro do balão foi de 3:1 e a espessura dos filmes foi de 0,06 mm. Eles avaliaram as propriedades reológicas, térmicas e mecânicas dos filmes. Eles observaram a formação de gel nas blendas com concentrações de DCP maior que 0,7%. A temperatura de fusão das blendas diminuiu com o aumento do teor de DCP nas blendas (esse efeito foi atribuído à presença de ramificações que dificultaram a cristalização das cadeias poliméricas, formando cristais menores e menos perfeitos). Ensaios reológicos revelaram um aumento na viscosidade, elasticidade e resistência do fundido com a adição do DCP. As propriedades de módulo e resistência à tração aumentaram enquanto o alongamento na ruptura diminuiu com o aumento do teor de DCP nas blendas.

Girdthep e colaboradores [61] prepararam filmes tubulares de nanocompósitos de blendas de PLA/PBAT com caulinita carregada com nanopartículas de prata. Eles prepararam blendas contendo 70% de PLA e um conteúdo de argila/nanopartículas de prata de 0,5 e 4% utilizando tetrabutil titanato (TBT) como compatibilizante, em uma extrusora dupla rosca com um perfil de temperatura de 165 °C a 180 °C, a 60 – 70 rpm. Posteriormente estas blendas foram em uma extrusora de sopro, obtendo filmes com uma espessura de 50 – 55 μm. Os filmes preparados com o compatibilizante apresentaram significantes melhorias nas propriedades mecânicas (alongamento na ruptura, resistência a tração e módulo de elasticidade) quando comparados aos filmes sem compatibilizante e aos filmes dos polímeros puros. A presença da argila/nanopartículas de prata não acarretou em perda nas propriedades mecânicas.

PARTE 1

Nesta primeira parte foi estudada a interação do concentrado CESA Extend, cujo princípio ativo é o Joncryl ADR 4368, com os polímeros PLA e PBAT e seu efeito na estabilidade e propriedades térmicas.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

- PLA – O PLA utilizado neste trabalho é um polímero comercial com aproximadamente 96% por mol de isômero L-ácido láctico e 4% de isômero D-ácido láctico [62], de nome comercial Ingeo™ 2003D, fabricado e fornecido pela, NatureWorks, EUA. Apresenta densidade específica de 1,24 g/cm^3, índice de fluidez de 6 g/10 min (210 °C, 2.16 Kg), temperatura de transição vítrea entre 55 e 60 °C e temperatura de fusão entre 145 e 170 °C. Dados fornecidos pelo fabricante.
- PBAT – Ecoflex® F BLEND C1200. Fabricado pela BASF e fornecido pela Bevi Plastic com densidade de 1,24- 1,25 g/cm^3, índice de fluidez de 2,5 – 4,5 g/10 min (190 °C, 2.16 Kg) e temperatura de fusão entre 110 e 120 °C. Dados fornecidos pelo fabricante.
- Aditivo CESA Extend, fornecido e fabricado pela Clariant, sendo um concentrado contendo 30% de princípio ativo (JONCRYL ADR4368) e o veículo um PLA.

5.2 Métodos

5.2.1 Preparação das amostras com CESA Extend

5.2.1.1 Incorporação do CESA Extend ao PBAT

Nas formulações desenvolvidas nesta etapa foram realizadas pré misturas de PBAT e CESA Extend (CE) contendo 0%, 1% e 2% em peso de extensor de cadeia. Pellets de PBAT foram previamente secos em estufa a uma temperatura de 80°C durante 4 horas antes da incorporação do extensor de cadeia. As misturas foram realizadas em uma extrusora monorrosca, diâmetro da rosca de 30 mm, L/D = 34, marca Wortex, utilizando uma rosca com geometria de mistura tipo Maddock para aumentar a eficiência da mistura. O perfil de temperatura utilizado foi de 155 ºC a 190 ºC, e rotação da rosca de 60 rpm. Todas as formulações de PBAT foram processadas duas vezes na extrusora.

5.2.1.2 Avaliação do tempo de reação do CESA Extend com o PBAT e PLA através de reometria de torque

Foi utilizado um misturador interno Haake, modelo Rheomix 600p, rotores tipo Rooler, operando a uma temperatura de 190 °C a 60 rpm para avaliar o tempo de reação do extensor de cadeia presente no CESA Extend com o PBAT e PLA, em formulações contendo 0%, 1% e 3% de extensor. Formulações de blendas de PLA/PBAT, sem extensor, contendo 20%, 40%, 60% e 80% de PLA foram também misturadas nas mesmas condições.

O PBAT e o PLA foram previamente secos em estufa a vácuo a uma temperatura de 80°C durante 6 horas. Também foram testadas amostras de PLA sem prévia secagem em formulações de 0% e 3% de extensor de cadeia nas mesmas condições descritas acima.

5.2.2 Caracterizações das formulações com CESA Extend

5.2.2.1 Medida de índice de fluidez

O índice de fluidez, das amostras obtidas através da mistura em extrusora monrrosca foi determinado em um plastômetro DSM, modelo M-1, de acordo com a norma ASTM D 1238 (190 °C/2,16 kg).

5.2.2.2 Avaliação da reação do extensor de cadeia com o PBAT através de espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier

As amostras de PBAT e PBAT com CESA Extend (PBAT/CE), processadas na extrusora monorrosca, foram analisadas na forma de filme em espectrômetro com Transformada de Fourier na região do Infravermelho (FTIR), VARIAN 640 IR. Foi utilizado um acessório atenuador de reflectância total (ATR). A análise das amostras foi realizada sob as seguintes condições operacionais: Resolução: 2 cm^{-1}, número de varreduras: 32; faixa de número de onda: 5000 – 600 cm^{-1}. Os filmes foram obtidos por prensagem a quente a uma temperatura de 190 °C.

5.2.2.3 Determinação das propriedades térmicas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O experimento de DSC foi realizado em um NETZSCH DSC 200 F3. O nitrogênio foi usado como gás de purga a um fluxo de 50 mL/min. Amostras com cerca de 10 mg foram seladas em panela de alumínio. Foi realizado um primeiro aquecimento da temperatura ambiente até 200 °C, a uma taxa de 10 °C/min e mantida esta temperatura por um período de 5 minutos, para eliminar a história térmica da amostra. Após esse período as amostras foram resfriadas a uma taxa de resfriamento de 10°C/min, para -80 °C e mantida uma isoterma de 5 minutos. Um segundo aquecimento foi realizado até a temperatura de 200 °C sob uma taxa de 10 °C/min. A partir desta

segunda curva de aquecimento, foram obtidas as temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão (T_m) e de cristalização (T_c). O experimento foi realizado em duplicata e os valores apresentados na Tabela 2 e na Tabela 3 correspondem às médias obtidas. As amostras caracterizadas foram as misturas obtidas no reômetro de torque.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO (PARTE 1).

6.1 Índice de fluidez

O efeito do extensor de cadeia sobre o índice de fluidez do PBAT foi avaliado nas misturas preparadas na extrusora monorrosca. A primeira extrusão foi realizada para simular a preparação das blendas e a segunda extrusão para simular o processamento dos filmes tubulares. Desta forma foi também possível avaliar se a reação entre o extensor e o polímero prosseguia no segundo processamento.

A Tabela 1 apresenta o índice de fluidez para o PBAT em diferentes conteúdos de extensor de cadeia.

Tabela 1 - Índice de Fluidez do PBAT e PBAT/CE após ciclos de extrusão.

Amostra	**Índice de Fluidez (g/10min) 1º processamento**	**Índice de Fluidez (g/10min) 2º processamento**
PBAT	3,74 ±0,04	3,74±0,04
PBAT/1%CE	3,40 ±0,02	3,54±0,05
PBAT/2%CE	3,30±0,03	3,29±0,03

A incorporação do CE ao PBAT promoveu uma pequena diminuição do índice de fluidez do polímero em relação ao polímero sem extensor, observando-se que um maior conteúdo de extensor adicionado acarretou em um efeito maior na diminuição do índice de fluidez. Esses valores permaneceram inalterados para o segundo processamento, com exceção da mistura com 1% de extensor, onde a quantidade de extensor utilizada não foi

suficiente para suportar um segundo ciclo térmico e manter a estabilidade da cadeia do polímero.

6.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 8 mostra os espectros do PBAT com e sem o extensor de cadeia. No espectro de infravermelho do PBAT os estiramentos vibracionais dos grupos C-H correspondem à banda presente em 2954 cm^{-1}. A banda característica de estiramento vibracional C–O está presente em 1270 cm^{-1}. Observam-se bandas características do estiramento C=O do grupo éster presentes em 1710 cm^{-1}, enquanto a banda em 728 cm^{-1} corresponde às vibrações do grupo CH_2 [63]. A banda em 3442 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional do grupo O-H [64].

Os espectros das amostras PBAT/CE apresentaram as mesmas bandas características do PBAT, observando-se uma diminuição da intensidade da banda em 3442 cm^{-1} referente ao grupo O-H. Foi observado o surgimento da banda referente ao grupo epóxi em 916 cm^{-1} [65] nas amostras PBAT/CE referente ao resíduo do extensor de cadeia que permaneceu sem reagir. Uma diminuição da intensidade da banda em 3442 cm^{-1} está relacionada a reação do grupo epóxi, presente no extensor, com o grupo OH dos finais de cadeia do polímero.

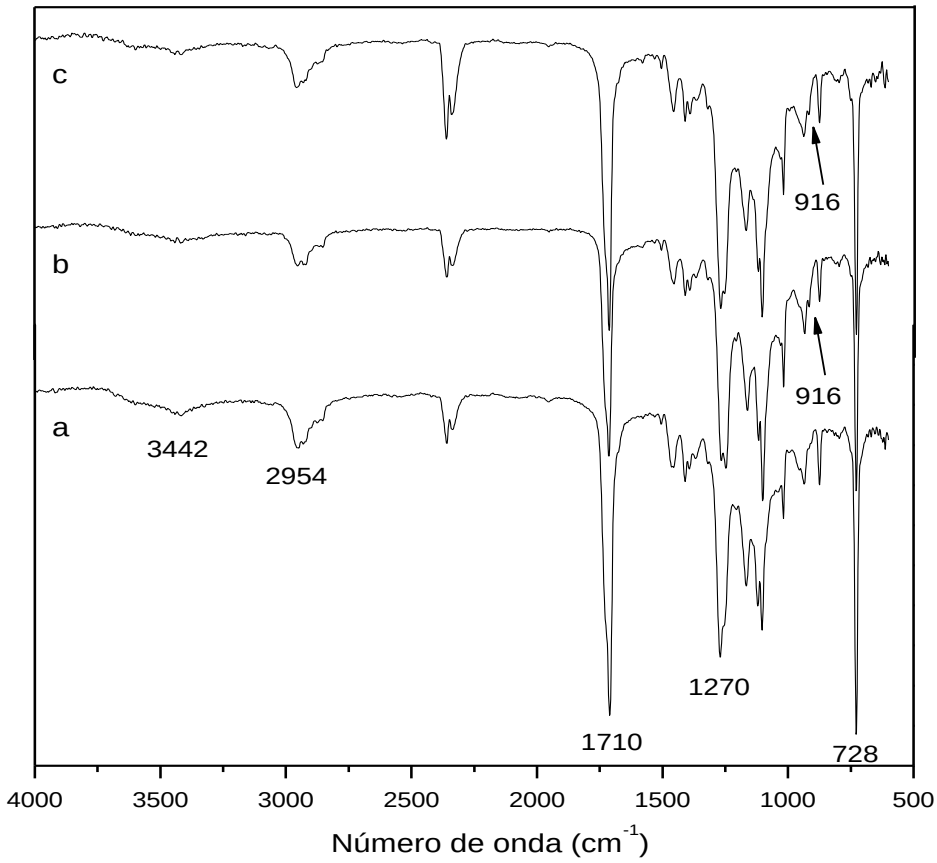

Figura 8 - FTIR dos compostos de PBAT: (a) PBAT sem extensor, (b) PBAT/1% CE e (c) PBAT/2% CE.

6.3 Reometria de Torque

Ensaios de estabilidade térmica e reatividade realizados através da reometria de torque para os polímeros PLA e PBAT com e sem extensor de cadeia, e para suas blendas, são apresentados na Figura 9. O experimento foi realizado para avaliar a evolução da reação do CE com os polímeros. Na Figura 9a são apresentadas as curvas de torque do PLA com e sem extensor de cadeia. O PLA sem extensor apresenta uma diminuição do torque com o tempo evidenciando sua degradação. Observa-se um aumento nos valores do torque em função do tempo para as curvas PLA/CE em virtude

da adição do extensor de cadeia. Este aumento foi mais pronunciado para a mistura contendo 3% de CE e está relacionado a um aumento da viscosidade, devido ao aumento da massa molar das cadeias poliméricas do PLA, sinalizando a reação do grupo epóxi do extensor de cadeia com os finais de cadeia do PLA. O PLA sofre degradação hidrolítica por cisão de cadeia tornando-se necessária uma etapa de secagem antes de seu processamento [18]. A fim de avaliar a ação do extensor de cadeia sobre a degradação do PLA, foi realizado o monitoramento do torque no polímero sem a etapa de secagem preliminar, os resultados são mostrados na Figura 9b. Observa-se que o PLA sem secar apresentou uma queda contínua e acentuada do torque característica da redução de massa molar, sendo o mecanismo mais provável a ocorrência de cisão de cadeias causada pela hidrólise do polímero, enquanto que o PLA sem secar contendo 3% de extensor apresentou uma estabilidade dos valores de torque. A Figura 9c apresenta as curvas de torque para o PBAT, onde se pode observar que o sistema PBAT/CE apresentou um discreto aumento de torque em relação ao PBAT sem extensor. Analisando os resultados apresentados pelas Figura 9a e 9c pode ser observado que o extensor de cadeia apresenta uma maior reatividade com o PLA em relação ao PBAT. É conhecido que o PLA apresenta degradação durante o processamento, desta forma uma maior quantidade de finais de cadeia fica disponível para reagir com o grupo epóxi do extensor.

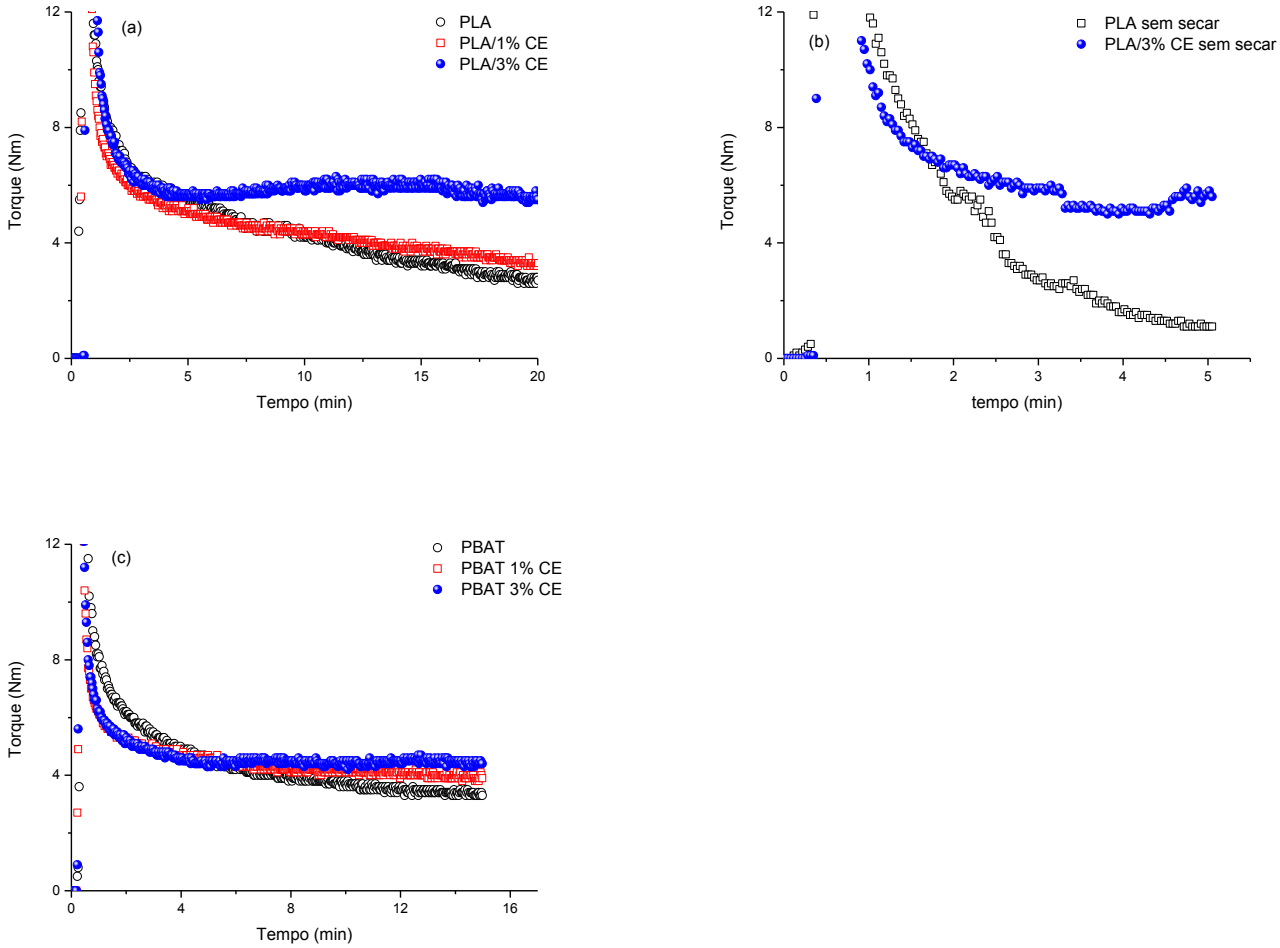

Figura 9 - Curvas de torque: a) PLA e PLA/CE, b) PLA sem secar e PLA/CE sem secar, c) PBAT e PBAT/CE.

6.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Análises de DSC foram realizadas para avaliar o efeito do aditivo CESA Extend nas propriedades térmicas do PLA e do PBAT. As curvas DSC referentes ao segundo aquecimento do PLA e do PBAT com e sem extensor são mostradas na Figura 10.

A Tabela 2 e a Tabela 3 apresentam as temperaturas de transição vítrea (T_g), temperaturas de cristalização a frio (T_{cc}), temperaturas de fusão (T_m), grau de

cristalinidade (X_c), entalpias de fusão (ΔH_f) e entalpias de cristalização (ΔH_c) das amostras de PLA e PBAT com e sem extensor de cadeia.

O grau de cristalinidade (X_c) do PLA foi determinado pela Equação 7:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H^\circ_m} \times 100\% \quad \text{(Eq. 7)}$$

Onde ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra, ΔH_{cc} é a entalpia de cristalização e ΔH°_m é a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino. O valor de ΔH°_m usado para o PLA foi 93,7 J g^{-1}[19]

Devido a incorporação do extensor de cadeia, ocorreu uma diminuição no grau de cristalinidade do PLA em todos os teores de extensor, esse resultado também foi observado por Mallet et al em filmes de PLA na presença de Joncryl como extensor de cadeia [66]. Observou-se que a adição de 3% de extensor de cadeia ocasionou uma diminuição na temperatura de transição vítrea e na temperatura de cristalização a frio do PLA. Observou-se que não houve variações significativas na temperatura de transição vítrea e na temperatura de fusão do PBAT pela incorporação do extensor de cadeia, mesmo em conteúdos maiores de extensor.

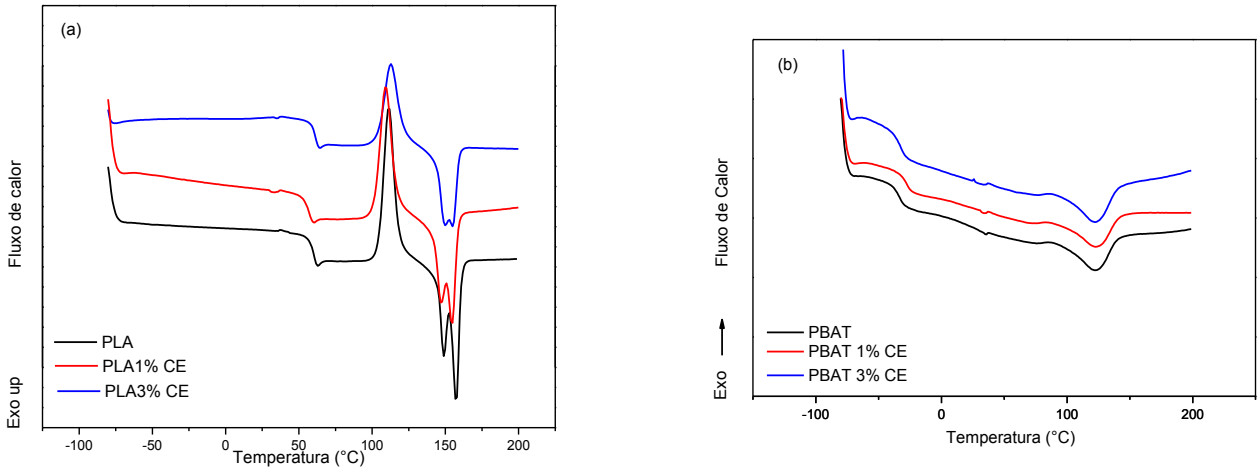

Figura 10 - Curvas DSC referentes ao segundo aquecimento: a) PLA e PLA/CE; b) PBAT e PBAT/CE.

Tabela 2 - Parâmetros térmicos obtidos das curvas DSC referentes ao segundo aquecimento do PLA com e sem extensor.

Amostras	**T_g (°C)**	**T_{cc} (°C)**	**1°T_f (°C)**	**2°T_f (°C)**	**ΔH_c (J/g)**	**ΔH_f (J/g)**	**X_c (%)**
PLA	**60,5**	**111,6**	**153,2**	**152,7**	29,7	31,5	1,92%
	± 0,2	±0,3	±5,9	±5,3	±0,6	±0,07	
PLA	**59,0**	**109,7**	**148,1**	**155,0**	27,4	27,6	0,21%
1%CE	±3,8	±4,5	±2,8	±0,1	±7,9	±8,7	
PLA	**56,3**	**108,7**	**146,75**	**154,3**	28,3	29,6	1,38%
3%CE	±0,9	±0,8	±0,8	±0,3	±0,4	±0,7	

Tabela 3 - Parâmetros térmicos obtidos das curvas DSC referentes ao segundo aquecimento do PBAT com e sem extensor.

Amostras	**T_g (°C)**	**T_c (°C)**	**T_f (°C)**	**ΔH_f (J/g)**
PBAT	-30,9	72,0	122,0	11,6
	±3,3	±1,5	±0,0	±2,7
PBAT1%CE	-30,4	72,1	122,6	11,9
	±3,6	±1,4	±0,8	±0,6
PBAT3%CE	-30,6	69,0	122,4	12,6
	±3,6	±0,5	±0,6	±0,4

A temperatura de cristalização (T_c) do PBAT foi obtida da curva de resfriamento.

Os resultados obtidos na primeira etapa do trabalho são referentes ao estudo da ação do extensor de cadeia, CESA Extend com os polímeros PLA e PBAT. As análises reológicas evidenciaram a reação do grupo epóxi com finais de cadeia de ambos os polímeros, entretanto o extensor de cadeia apresentou uma maior reatividade com o PLA sendo capaz de manter a massa molar do polímero mesmo sem a etapa preliminar de secagem.

Devido a reduzida quantidade do Cesa Extend disponível para a continuidade da pesquisa, a partir desta etapa, os trabalhos foram conduzidos com o extensor de cadeia Joncryl, princípio ativo do Cesar Extend.

PARTE 2

Nesta parte foram preparadas blendas de PLA/PBAT e foi estudado o efeito do extensor de cadeia Joncryl nas propriedades reológicas das blendas e dos polímeros. Foram produzidos filmes tubulares e o efeito do extensor de cadeia Joncryl nas propriedades térmicas, mecânicas e na morfologia destes filmes também foram estudados.

7 MATERIAIS E MÉTODOS

7.1 Materiais

- PLA – O PLA utilizado neste trabalho é um polímero comercial com aproximadamente 96% por mol de isômero L-ácido láctico e 4% de isômero D-ácido láctico de nome comercial Ingeo™ 2003D, fabricado e fornecido pela, NatureWorks, EUA. Apresenta densidade específica de 1,24 g/cm^3, índice de fluidez de 6 g/10 min (210 °C, 2.16 Kg), temperatura de transição vítrea entre 55 e 60 °C e temperatura de fusão entre 145 e 170 °C. Dados fornecidos pelo fabricante.
- PBAT – Ecoflex® F BLEND C1200. Fabricado pela BASF e fornecido pela Bevi Plastic com densidade de 1,24- 1,25 g/cm^3, índice de fluidez de 2,5 – 4,5 g/10 min (190 °C, 2.16 Kg) e temperatura de fusão entre 110 e 120 °C. Dados fornecidos pelo fabricante.
- Extensor de cadeia - Joncryl ADR®4368. Fabricado e fornecido pela BASF com densidade específica de 1,08 g/cm^3, temperatura de transição vítrea de 54 °C e com uma massa de epóxi equivalente a 285 g/mol. Dados fornecidos pelo fabricante.

7.2 Métodos

7.2.1 Preparação das amostras com Joncryl

7.2.1.1 Preparação das blendas por extrusão

Foram estudadas composições contendo 0%, 20%, 40%, 60%, 80% e 100% de PLA em peso, nomeadas como: PBAT, 20PLA. 40PLA, 60PLA, 80PLA e PLA, respectivamente, em formulações sem extensor. Para as formulações com extensor de cadeia, a notação foi X/0.3JC e X/0.6JC indicando as formulações com 0,3% e 0,6% em peso, respectivamente. Foram realizadas pré misturas de PLA, PBAT e Joncryl (JC) antes do processamento, conforme descrito na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição das amostras processadas por extrusão.

Formulações	Composição em massa (%)		
	PLA	PBAT	Joncryl
PLA	100	0	0
PLA/0.3JC	100	0	0,3
PLA/0.6JC	100	0	0,6
PBAT	0	100	0
PBAT/0.3JC	0	100	0,3
PBAT/0.6JC	0	100	0,6
20PLA	20	80	0
20PLA/0.3JC	20	80	0,3
20PLA/0.6JC	20	80	0,6
40PLA	40	60	0
40PLA/0.3JC	40	60	0,3
40PLA/0.6JC	40	60	0,6
60PLA	60	40	0
60PLA/0.3JC	60	40	0,3
60PLA/0.6JC	60	40	0,6
80PLA	80	20	0
80PLA/0.3JC	80	20	0,3
80PLA/0.6JC	80	20	0,6

Os polímeros, PBAT e PLA, foram previamente secos em estufa a vácuo a uma temperatura de 80 °C durante 4 horas antes do processamento para evitar a degradação por hidrólise do material. O Joncryl foi usado como recebido.

Todas as formulações foram processadas em uma extrusora monorrosca (Wortex), diâmetro da rosca 30 mm e L/D 34. A rosca utilizada neste estudo foi a MADDOCK com elementos de mistura localizados no final da zona de medição. A temperatura do fundido nas diferentes zonas foi independentemente controlada na faixa de 155 -170 °C. A velocidade da rosca foi de 60 rpm. O material processado foi resfriado em banho de água fria e em seguida passado por um granulador. O material obtido foi seco em estufa com circulação de ar, a uma temperatura de 40 °C durante 1 hora. Na Figura 11uma foto da extrusora monorrosca utilizada para o processamento.

Figura 11 - Extrusora monorrosca utilizada para o processamento.

7.2.1.2 Preparação dos filmes tubulares

A partir das formulações PBAT, 40PLA, 60PLA, e PLA com e sem extensor, foram preparados filmes tubulares em uma extrusora monorrosca (IMACON) com diâmetro da rosca de 25 mm e L/D = 22. O diâmetro da matriz anelar foi de 50 mm de diâmetro com uma abertura do lábio de 0,85 mm. A temperatura de processamento nas

diferentes zonas variou de 160 °C a 190 °C para o PLA, de 160 °C a 190 °C para as blendas 40PLA e 60PLA e de 140 °C a 150 °C para o PBAT. A velocidade da rosca na extrusora de filme foi de 20 rpm para as formulações com PLA e 35 rpm para as blendas e o PBAT. A velocidade de puxamento foi de 2.8 m/min. As temperaturas utilizadas foram ajustadas para permitir uma melhor estabilidade do balão e principalmente para evitar o rasgamento do filme na linha de solda durante a insuflação. A linha de solda é formada pela junção das frentes de fluxo do polímero fundido, devido a geometria da matriz que possui uma alimentação lateral. O ajuste da temperatura é importante para que ocorra a formação de uma boa linha de solda. Os filmes foram processados no Laboratório de Transformação de Polímeros do SENAI CIMATEC/BA. Na Figura 12 uma foto do equipamento utilizado para o processamento dos filmes.

Figura 12 - Extrusora de filme tubular utilizada no processamento dos filmes.

7.2.2 Caracterizações das formulações com Joncryl

7.2.2.1 Caracterização reológica

Para avaliar a reação entre o extensor de cadeia e os polímeros puros e as blendas, medidas de torque versus tempo foram conduzidas em um misturador interno HAAKE, modelo Rheomix 600p, com motor tipo Roller (Figura 13) a uma temperatura de 170 °C e velocidade do motor de 60 rpm. Pellets de PLA e PBAT foram previamente secos em estufa a vácuo a uma temperatura de 80 °C durante 6 horas.

Figura 13 - Misturador interno HAAKE (Rheomix 600p).

As propriedades reológicas em regime dinâmico oscilatório do PLA, PBAT e suas blendas, com e sem extensor de cadeia, foram avaliadas em um reômetro de cisalhamento oscilatório ANTON PAAR, modelo MCR302 (Figura 14). As amostras foram ensaiadas usando uma geometria de placas paralelas (d=25 mm) a temperaturas de 170 ºC e distância entre as placas de 1 mm. Os ensaios foram conduzidos no modo oscilatório com frequência angular de 10 rad/s e amplitude de deformação de 1% e as propriedades reológicas; viscosidade complexa (η*), módulo de perda (G") e armazenamento (G´) medidas em função do tempo e assim avaliar a estabilidade térmica das amostras com e sem extensor de cadeia. Ensaios na forma dinâmica oscilatória com varredura de frequência também foram conduzidos utilizando intervalo de frequência angular de 600 a 0,1 rad/s e amplitude de deformação constante de 1%. Foram determinadas a viscosidade complexa (η*), e os módulos de perda (G") e armazenamento (G´) das amostras com e sem extensor. Todas as medidas foram realizadas dentro do intervalo de viscoelasticidade linear.

Figura 14 - Reômetro de cisalhamento oscilatório ANTON PAAR (MCR302).

7.2.2.2 Medida de índice de fluidez

O índice de fluidez das blendas sem extensor e com 0,6% de extensor foi determinado em um plastômetro DSM, modelo M-1, de acordo com a norma ASTM D 1238 (190 °C/2,16 kg).

7.2.2.3 Avaliação da cristalinidade por difração de raio X (DRX)

Para avaliar qualitativamente a cristalinidade dos filmes, medidas de difração de raio X foram realizadas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando em modo de varredura, com radiação CuKα, filtro de níquel com voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de 2 °/min (5-30 °).

7.2.2.4 Caracterização térmica por calorimetria exploratória de varredura (DSC)

As propriedades térmicas dos filmes de PLA, PBAT e suas blendas foram investigadas por calorímetro diferencial de varredura através de um equipamento de análise térmica DSC da NETZSCH, modelo 200F3 Maia. O nitrogênio foi usado como gás de purga a um fluxo de 50 mL/min. Aproximadamente 8-9 mg de amostra foram seladas em panelas de alumínio. A programação de temperatura consistiu de duas etapas. Foi realizado um primeiro aquecimento a uma taxa de 10 °C/min, de -50 °C até 200 °C e mantida nesta temperatura por um período de 2 minutos para eliminar a história térmica da amostra. Após esse período as amostras foram resfriadas numa taxa de resfriamento de 10 °C/min, para -50 °C e mantida uma isoterma de 2 minutos. Um segundo aquecimento foi realizado até a temperatura de 200 °C sob uma taxa de 10 °C/min. O experimento foi realizado em duplicata e os valores apresentados na Tabela 8 correspondem às médias obtidas.

7.2.2.5 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos filmes tubulares foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. A superfície de análise foi a espessura do filme e foi obtida por fratura criogênica dos filmes em nitrogênio líquido e depois recoberta com uma fina camada de ouro. As superfícies foram analisadas na direção paralela a direção de puxamento do filme (direção da máquina - MD) e na direção perpendicular ao puxamento do filme (direção transversal à direção da máquina - TD), conforme indicado na Figura 15. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um JEOL modelo JSM-5700 com uma aceleração de voltagem de 5 kV.

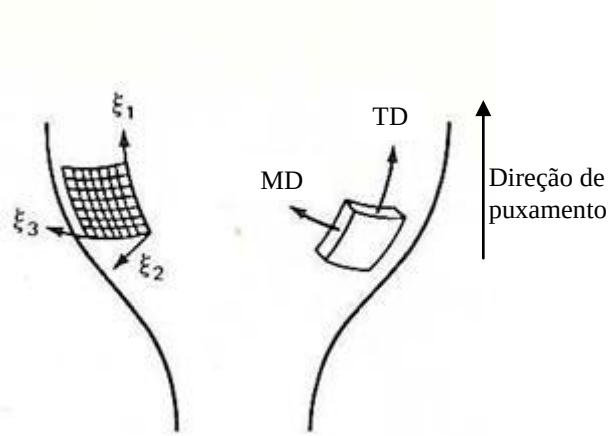

Figura 15 - Representação das direções e superfícies de análise (MD e TD) da morfologia por MEV.

7.2.2.6 Caracterização das propriedades mecânicas por ensaios de tração

A caracterização das propriedades mecânicas dos filmes tubulares foi realizada através de testes de tração segundo a norma ASTM D-882. Os testes foram realizados usando uma máquina de ensaio universal INSTRON modelo 3367, com célula de carga de 100 N e velocidade do travessão de 50 mm/mim. Amostras retangulares foram cortadas com o comprimento paralelo a direção de puxamento do filme (MD) e perpendicular a direção de puxamento do filme (TD).

8 RESULTADOS E DISCUSSÕES (PARTE 2)

8.1 Caracterização Reológica dos Polímeros com e sem Extensor

Ensaios reológicos realizados através da reometria de torque para o PBAT e o PLA com e sem extensor de cadeia são apresentados na Figura 16.

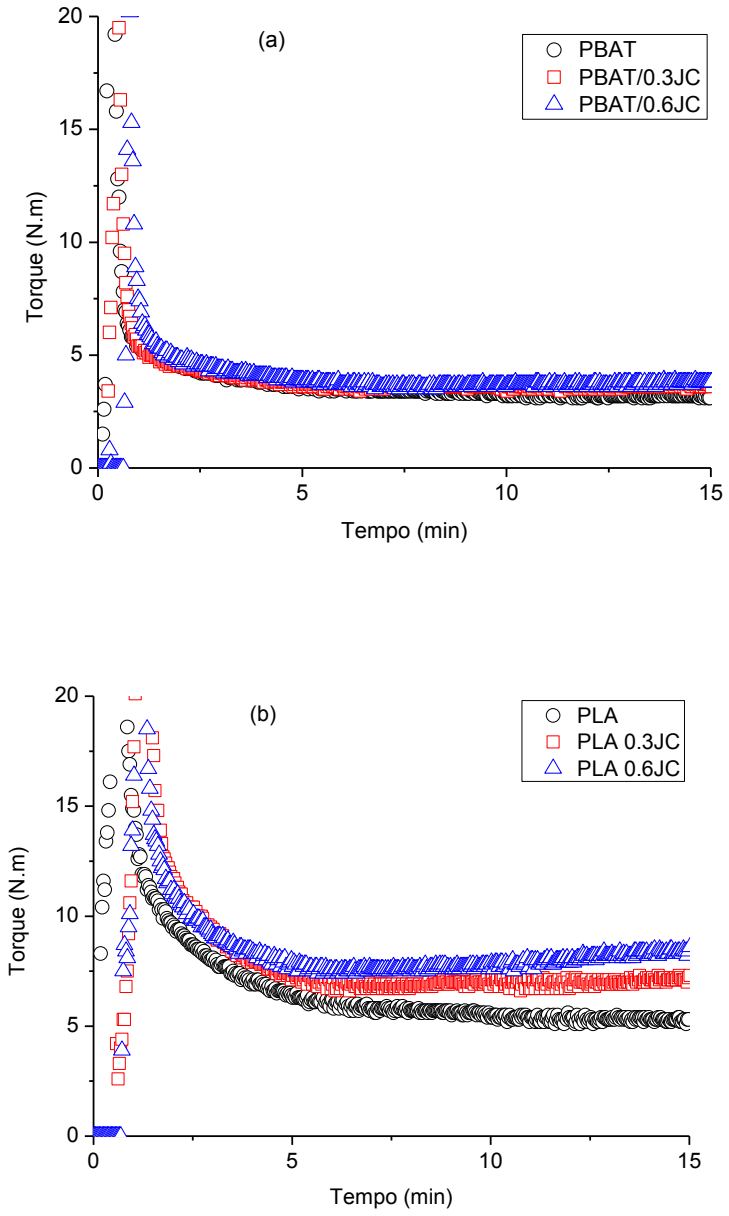

Figura 16 - Reometria de torque em função do tempo (a) PBAT puro e com extensor; (b) PLA puro e com extensor.

O experimento foi realizado para avaliar a evolução da reação do extensor com o polímero ao longo do tempo de mistura no estado fundido. É conhecido que um aumento do torque está relacionado a um aumento da viscosidade do polímero, sendo um indício da reação entre o grupo epóxi do Joncryl com os finais de cadeia dos polímeros.

Observou-se que o sistema PBAT/JC apresentou uma discreta variação do torque em função da composição do extensor adicionado, exibindo valores de torque ligeiramente superiores ao do PBAT sem extensor, onde o PBAT contendo 0,3% e 0,6% de extensor apresentou um aumento de torque de 19,3% e 22,6% respectivamente, em relação ao PBAT sem extensor, quando medidos após 15 minutos de experimento.

O sistema PLA/JC apresentou um aumento de torque de 35,8% e 58,5% para amostras contendo um conteúdo de extensor de 0,3% e 0,6% respectivamente, em relação ao PLA sem extensor, quando medidos após 15 minutos de experimento. Como foi mencionado anteriormente, para misturas dos polímeros com o CESA Extend, devido a degradação que o PLA sofre durante o processamento, uma maior quantidade de finais de cadeia fica disponível para reagir com o grupo epóxi do extensor, desta forma o extensor de cadeia apresenta uma maior reatividade com o PLA quando comparado ao PBAT.

A Figura 17 apresenta de forma esquemática a estrutura química do extensor de cadeia Joncryl. As reações entre o extensor de cadeia e os polímeros PLA e PBAT estão representadas de forma esquemática na Figura 18 e na Figura 19 respectivamente.

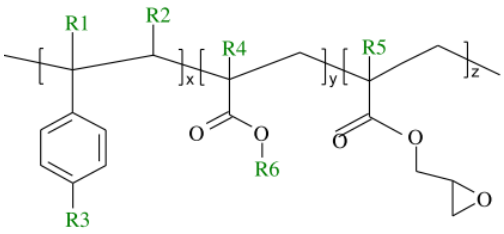

Figura 17 - Representação esquemática da estrutura química do Joncryl, onde R_1 a R_5 = H, CH_3 ou um grupo alquil, R_6 = grupo alquil, x e y = 1 a 20, adaptado de [14].

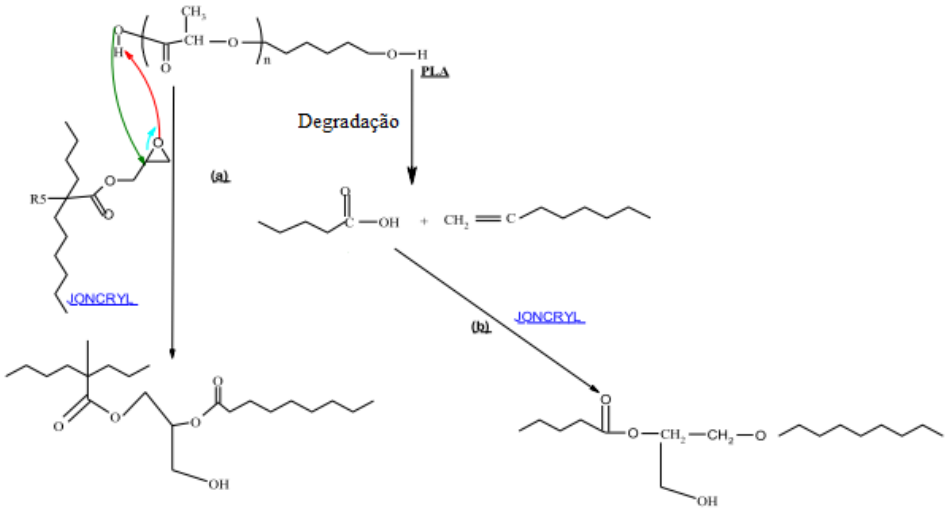

Figura 18 - Representação esquemática da reação entre o Joncryl e o PLA, adaptado de [14].

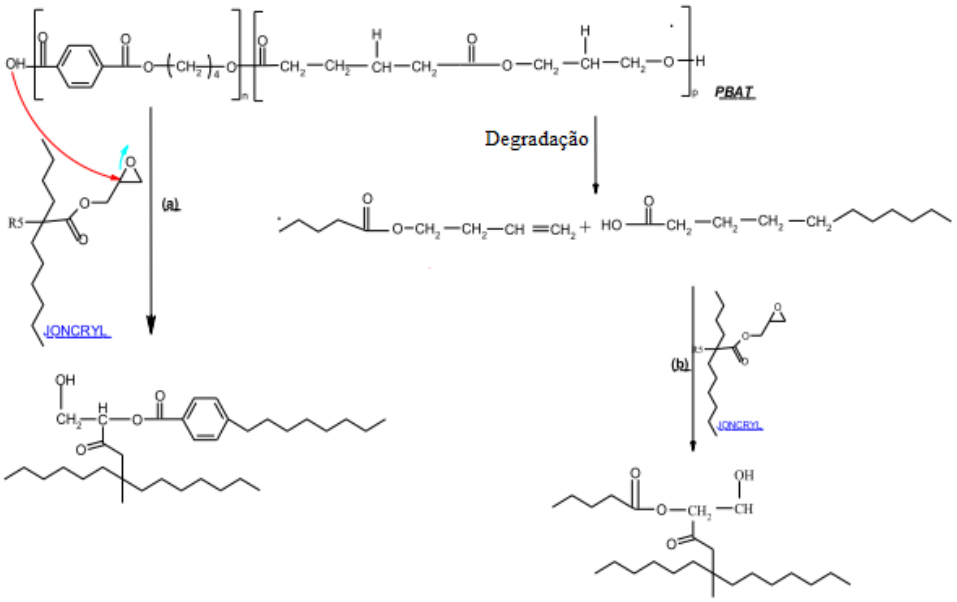

Figura 19 - Representação esquemática da reação entre o Joncryl e o PBAT, adaptado de [14].

Medidas reológicas foram usadas para avaliar a estabilidade térmica do PBAT sob diferentes temperaturas de processamento. As curvas de viscosidade complexa em função da frequência para o PBAT sem extensor de cadeia em diferentes temperaturas são apresentadas na Figura 20. Pode ser observado um platô Newtoniano a baixas frequências. Em maiores valores de frequência angular, observa-se uma diminuição da viscosidade complexa, apresentando um típico comportamento pseudoplástico. Os valores da viscosidade complexa do PBAT diminuem de 1250 Pa.s para 720 Pa.s a 0,1 rad/s para temperaturas de 170 °C a 190 ºC respectivamente.

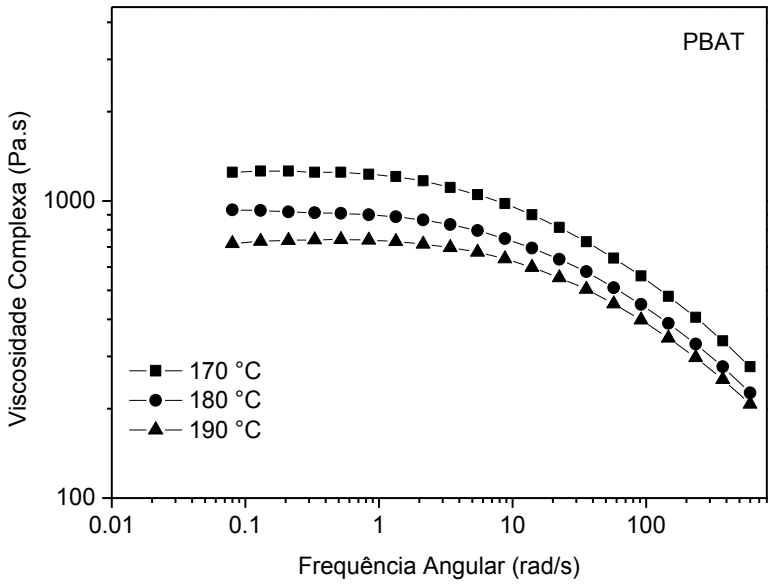

Figura 20 - Viscosidade complexa do PBAT a diferentes temperaturas.

A viscosidade complexa do PBAT com e sem extensor foi investigada em experimentos dinâmico oscilatório. As curvas obtidas são apresentadas nas Figura 21 a Figura 23, onde observa-se que a incorporação do extensor de cadeia acarretou em um aumento da viscosidade complexa em função do teor de extensor em todas as temperaturas analisadas.

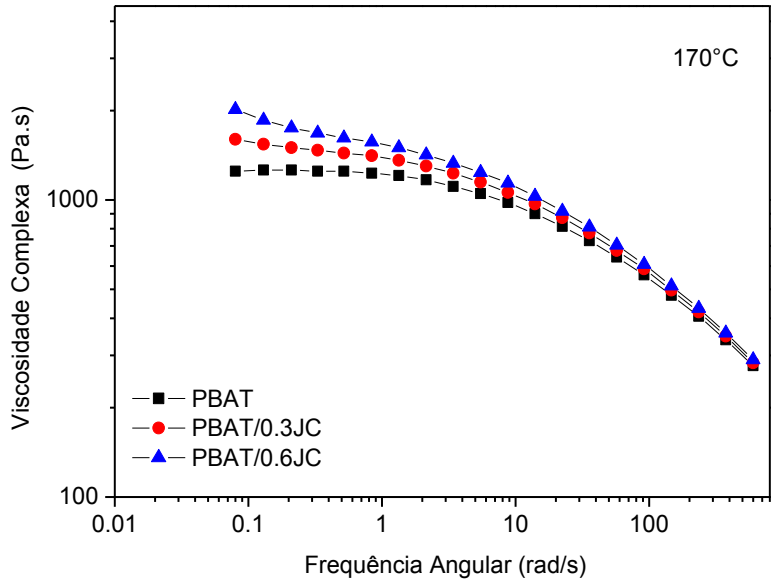

Figura 21 - Viscosidade complexa do PBAT com e sem extensor a 170 °C.

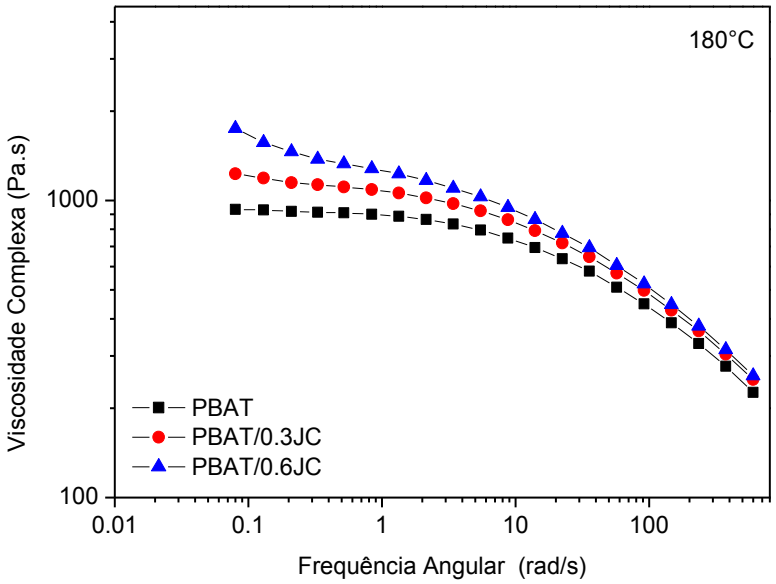

Figura 22 - Viscosidade complexa do PBAT com e sem extensor a 180 °C.

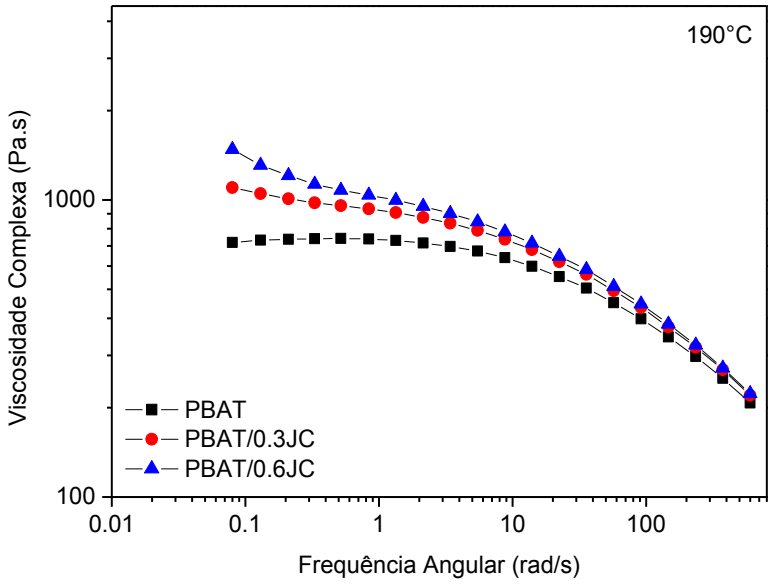

Figura 23 - Viscosidade complexa do PBAT com e sem extensor a190 °C.

As amostras de PBAT com extensor apresentaram um aumento da viscosidade complexa em baixas frequências se comparado ao PBAT sem extensor, não apresentando um platô Newtoniano, devido a um efeito da continuidade da reação durante o experimento. Desta forma, as amostras foram submetidas subsequentemente a uma segunda corrida, onde observou-se o mesmo comportamento, sendo as mesmas submetidas subsequentemente a uma terceira corrida. O intervalo de tempo decorrido em cada corrida foi de 15 minutos. Os resultados destes ensaios são apresentados nas Figura 24 a Figura 26 em temperaturas de ensaio de 170 °C, 180 °C e 190 °C, respectivamente.

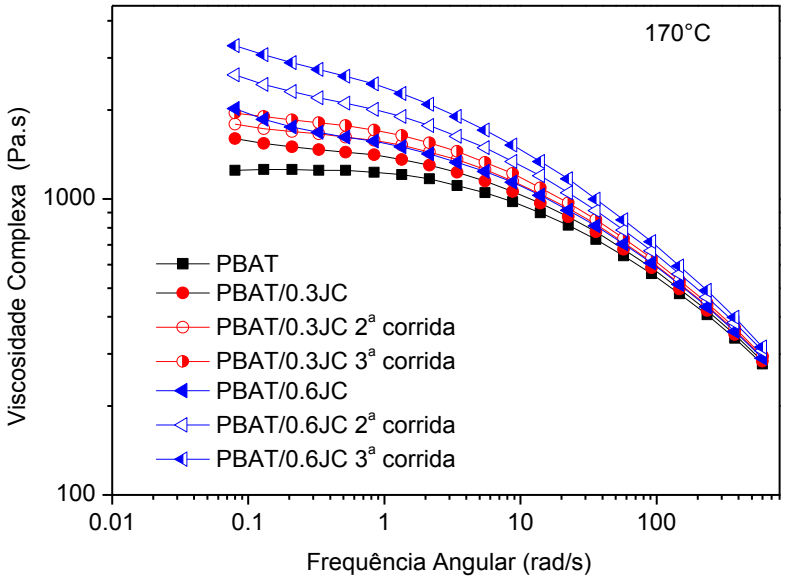

Figura 24 - Viscosidade complexa do PBAT com e sem extensor em várias corridas a 170 °C.

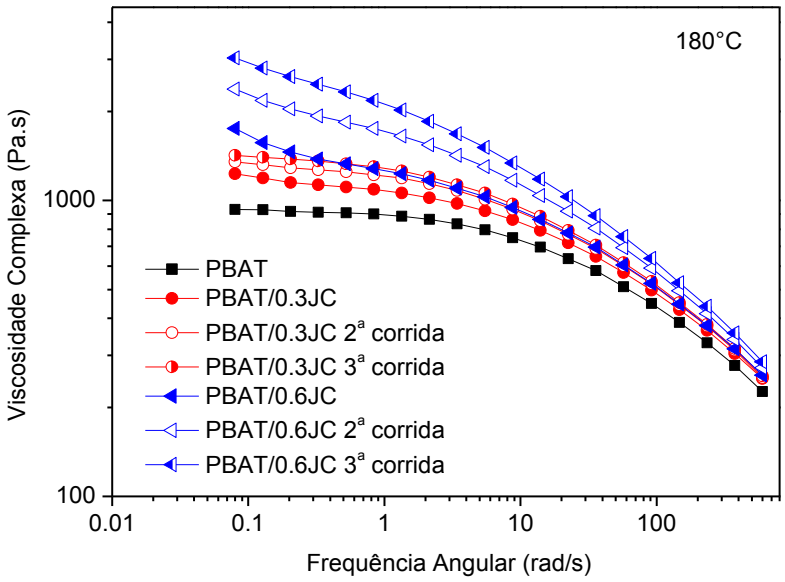

Figura 25 - Viscosidade complexa do PBAT com e sem extensor em várias corridas a 180 °C.

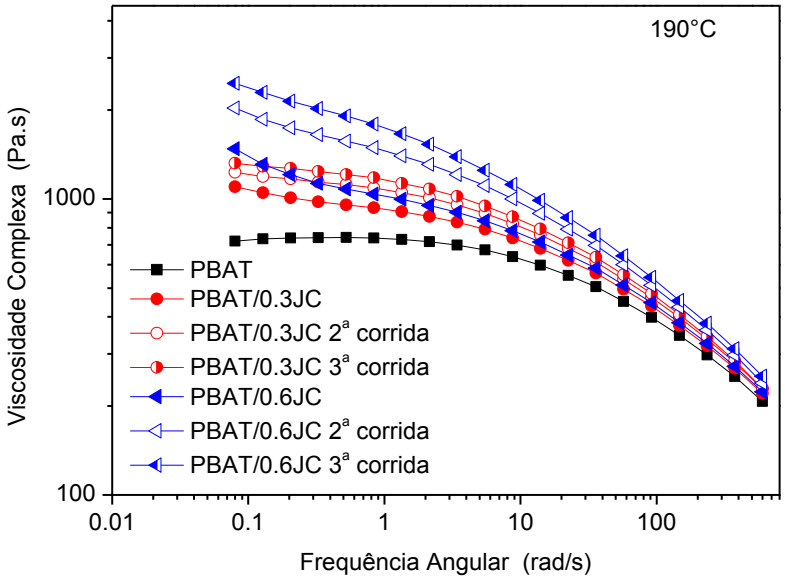

Figura 26 - Viscosidade complexa do PBAT com e sem extensor em várias corridas a 190 °C.

Amostras de PBAT com 0,3% de extensor apresentaram um aumento na viscosidade complexa de 28%, 32% e 53% a 170 °C, 180 °C e 190 °C respectivamente, em relação ao PBAT sem extensor, quando medidos após 15 minutos nestas temperaturas a 0,1 rad/s. Amostras contendo um maior teor de extensor (0,6%) apresentaram um aumento de 62%, 88% e 105% a 170 °C, 180 °C e 190 °C para o mesmo tempo de experimento. Para tempos de experimento maiores (45 minutos) amostras contendo 0,3% de extensor apresentaram um aumento de 56%, 52% e 83% a 170 °C, 180 °C e 190 °C respectivamente, enquanto que amostras com maior teor de extensor (0.6%) apresentaram um aumento de 164%, 225% e 242% a 170 °C, 180 °C e 190 °C respectivamente, em relação ao PBAT sem extensor.

Este aumento da viscosidade do PBAT com extensor nas corridas subsequentes sugere que os múltiplos grupos epóxi do Joncryl não reagiram completamente com os grupos de final de cadeia disponíveis do PBAT. Devido a um maior tempo do

experimento, mais grupos funcionais do Joncryl puderam reagir, o que resultou em um aumento da viscosidade complexa.

Ensaios reológicos em regime dinâmico oscilatório revelam um aumento na viscosidade complexa do PLA com o uso do Joncryl, apresentando um aumento de 84% e 209% para teores de 0,3% e 0,6% de extensor, respectivamente, em relação ao PLA sem extensor quando medidos a uma temperatura de 170 ºC em 0,1 rad/s. As curvas são mostradas na Figura 27. Como era esperado, de acordo com os dados de reometria de torque, o extensor de cadeia apresenta uma reatividade maior com o PLA quando comparado ao PBAT a mesma temperatura. Esta mudança na viscosidade complexa é um indício da extensão de cadeia das macromoléculas e confirma a eficiência do extensor de cadeia estudado, resultados semelhantes são reportados por Mihai e colaboradores em estudos com espumas de PLA utilizando Cesa Extend como extensor de cadeia [24]. Um aumento na viscosidade complexa está relacionado a um aumento na massa molar dos polímeros, devido a reação do grupo epóxi do extensor de cadeia com os finais de cadeia de ambos os polímeros [14].

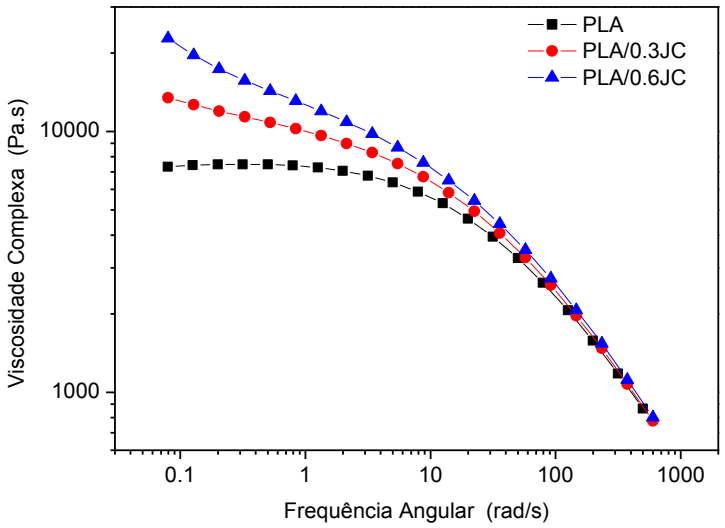

Figura 27 - Viscosidade Complexa do PLA com e sem extensor a 170 °C.

A estabilidade do fundido ao longo do tempo é um dos principais parâmetros para se avaliar a eficiência de um extensor de cadeia. Uma vez que a perda de resistência do fundido deve-se a degradação do polímero, é importante avaliar a degradação de ambos os polímeros, PLA e PBAT extrudados com e sem extensor em função do tempo. A estabilidade do fundido está representada na Figura 28 pela evolução do módulo de armazenamento normalizado (G'(t)/ G'(0)) contra o tempo. O módulo G' foi medido a 10 rad/s e amplitude de deformação de 1%. Pode-se notar uma perda de cerca de 4% do módulo de armazenamento normalizado do PBAT sem extensor após 20 minutos de experimento, enquanto que para o PBAT contendo 0,6% de Joncryl houve um aumento do módulo de armazenamento normalizado de 29%.

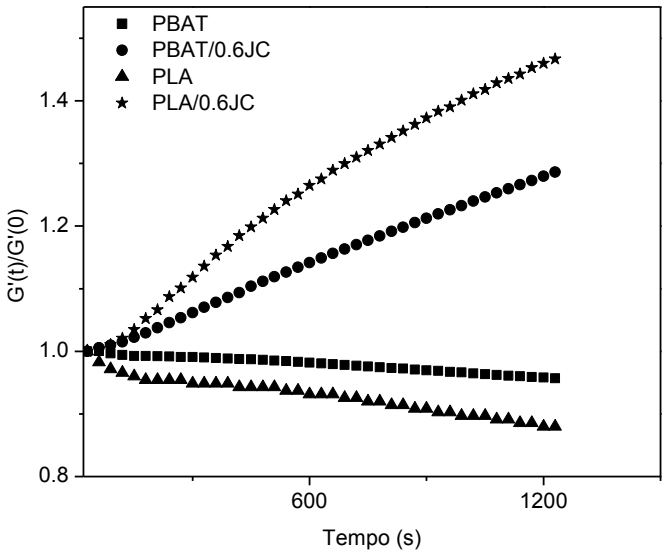

Figura 28 - Estabilidade térmica dos polímeros com e sem extensor.

Os resultados obtidos para o PLA sem extensor apresentam um efeito mais pronunciado da temperatura sobre a degradação, onde o módulo normalizado apresenta uma redução de 12%, entretanto, o extensor de cadeia teve um efeito mais pronunciado

no PLA onde observa-se um aumento no módulo normalizado de 47% para um conteúdo de 0,6% de Joncryl. A presença do extensor de cadeia aumentou a estabilidade do fundido em ambos os polímeros.

O efeito da distribuição da massa molar no comportamento reológico de polímeros flexíveis lineares e ramificados, pode ser relacionado em função do gráfico de log G' versus log G", obtidos a partir de experimentos em regime dinâmico oscilatório, mais conhecido como gráfico de Han [56]. A inclinação da curva de log G' versus log G" na região terminal está relacionada a polidispersão do polímero, sendo esses valores menores que 2 para polímeros polidispersos. Para um valor fixo de G" o valor de G' aumenta em virtude do alargamento da distribuição da massa molar, enquanto que, a variação da inclinação da curva para valores menores indica um aumento na distribuição da massa molar [56].

A Figura 29 e a Figura 30 apresentam as curvas de log G' versus log G" com valores na região da zona terminal de G´ ou G" x ω para o PBAT e PLA, respectivamente, com e sem extensor. Pode-se notar claramente que ocorreu um alargamento da distribuição da massa molar em ambos os polímeros em função da adição do extensor, evidenciado pelo aumento nos valores de G' (para um valor fixo de G"). Este aumento de G' também está relacionado com um aumento da elasticidade do polímero.

Os valores referentes a variação da inclinação da curva (Tabela 5) indicam um aumento do índice de polidispersividade, em função da adição do extensor, para ambos os polímeros. Este aumento na polidispersividade representa um aumento na distribuição do tamanho de cadeias, que foi possível devido a extensão e/ou ramificação ocorrida. Estes resultados podem revelar a ocorrência de ramificações das moléculas do

PLA e/ou PBAT promovidas durante a extrusão reativa, resultados similares foram observados por Incarnato e colaboradores [67] em estudos com Poli(etileno tereftalato) (PET) utilizando anidrido piromelítico como extensor de cadeia.

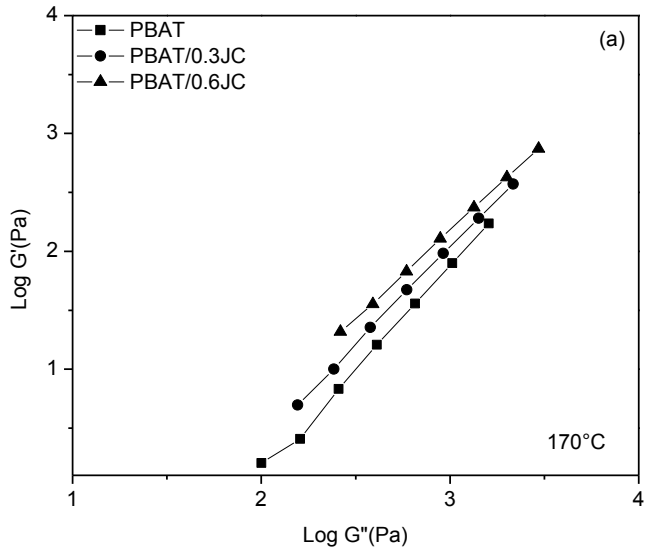

Figura 29 -Curvas Log G' versus log G" para o PBAT com e sem extensor.

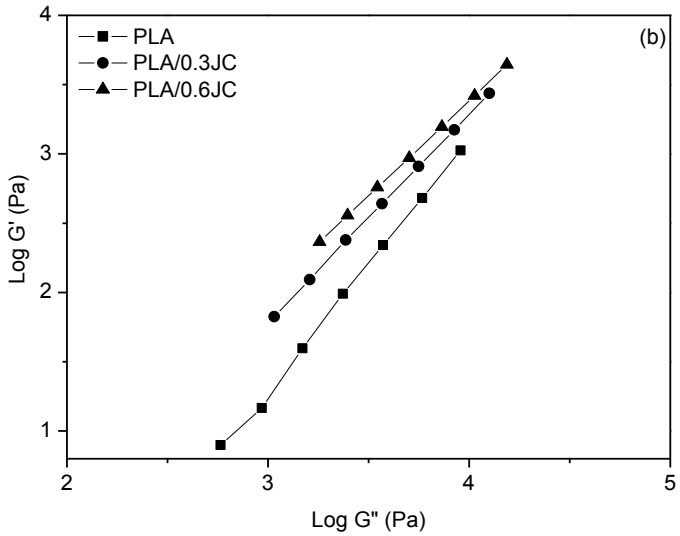

Figura 30 - Curvas Log G' versus log G" para o PLA com e sem extensor.

Tabela 5 - valores da inclinação das curvas Log G' versus log G" para o PBAT e o PLA com e sem extensor.

	PBAT	**PLA**
Sem extensor	1,74	1,82
0.3% Joncryl	1,65	1,50
0.6% Joncryl	1,50	1,37

8.2 Caracterização Reológica das Blendas

Foi avaliado o efeito do extensor de cadeia sobre o índice de fluidez das blendas obtidas por extrusão. Os resultados são apresentados na Tabela 6. As blendas de PLA/PBAT apresentam uma diminuição do índice de fluidez de acordo com o aumento da composição de PLA nas blendas. É conhecido que o índice de fluidez de um polímero é inversamente proporcional a sua viscosidade. A adição do extensor de cadeia às blendas ocasionou uma diminuição do índice de fluidez em todas as composições, indicando um aumento na sua viscosidade e consequentemente um aumento da massa molar do polímero.

Tabela 6 - Índice de Fluidez das blendas PLA/PBAT com 0,6% de extensor.

Amostra	**Índice de Fluidez (g/10min)**
20PLA	8,36 ± 0,14
20PLA/ 0,6JC	6,90 ± 0,11
40PLA	6,91 ± 0,20
40PLA/ 0,6JC	5,05 ± 0,09
60PLA	5,22 ± 0,08
60PLA/ 0,6JC	3,69 ± 0,17
80PLA	3,78 ± 0,06
80PLA/0,6JC	2,62 ± 0,17

Ensaios reológicos realizados através da reometria de torque para as blendas de PLA/PBAT com e sem extensor são apresentados na Figura 31. Observa-se um aumento nos valores do torque em função do tempo para as blendas de PLA/PBAT em diferentes composições pela adição do extensor de cadeia. Como pode ser observado, as blendas com maior composição de PLA apresentaram maiores valores de variação do torque em função do extensor adicionado, sendo este efeito mais pronunciado nas blendas contendo 80% de PLA.

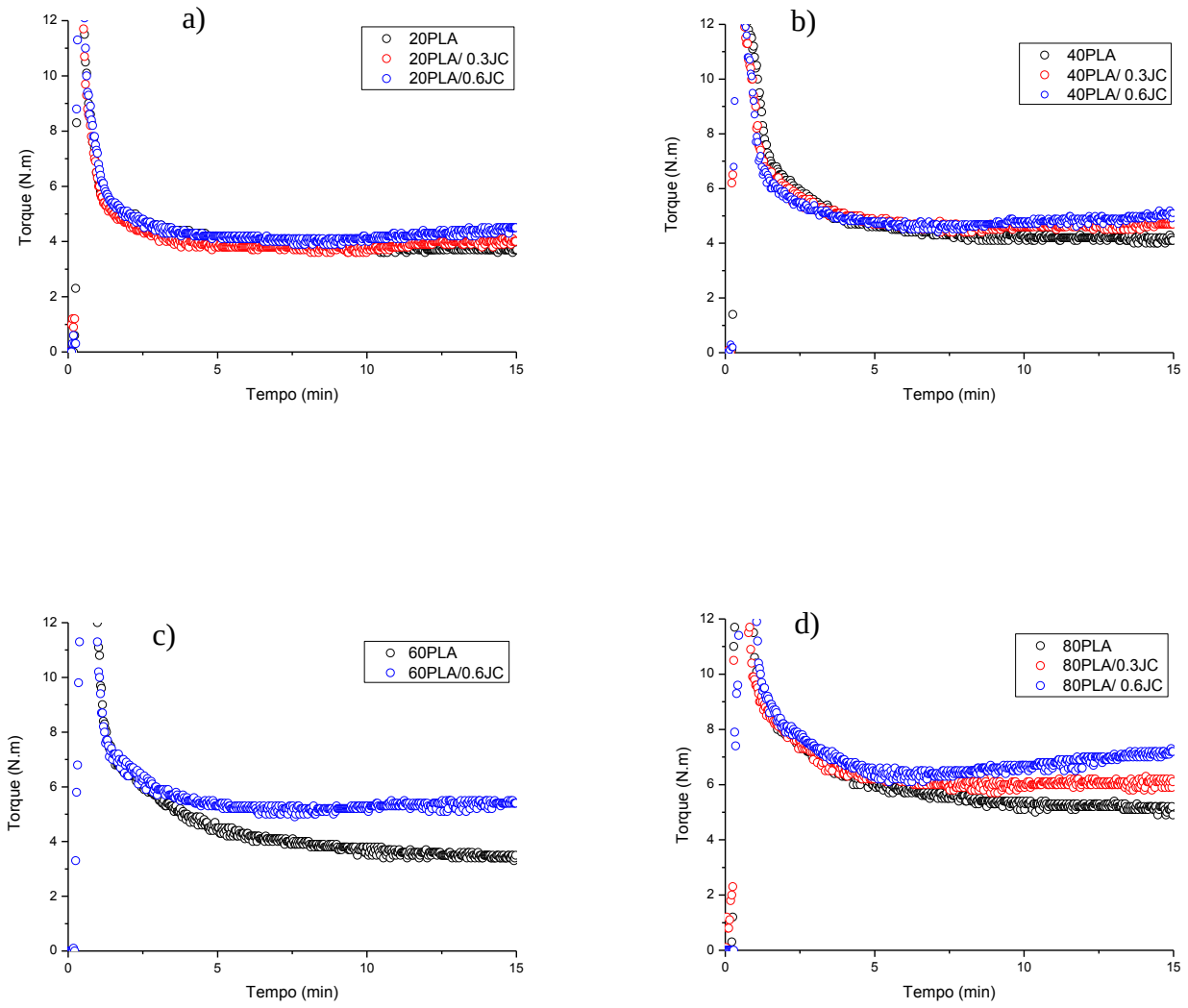

Figura 31 - Curvas de torque: a) 20PLA/JC, b) 40PLA/JC, c) 60PLA/JC, d) 80PL/JC.

Os valores de torque em função do tempo para 15 minutos de experimento para o PLA, o PBAT e suas blendas com e sem extensor é mostrado na Figura 32. Os maiores valores de torque após 15 minutos de experimento são observados para o PLA/0.3JC, o PLA/0.6JC e a blenda 80PLA/0.6JC, evidenciando uma maior reatividade do extensor de cadeia com o PLA.

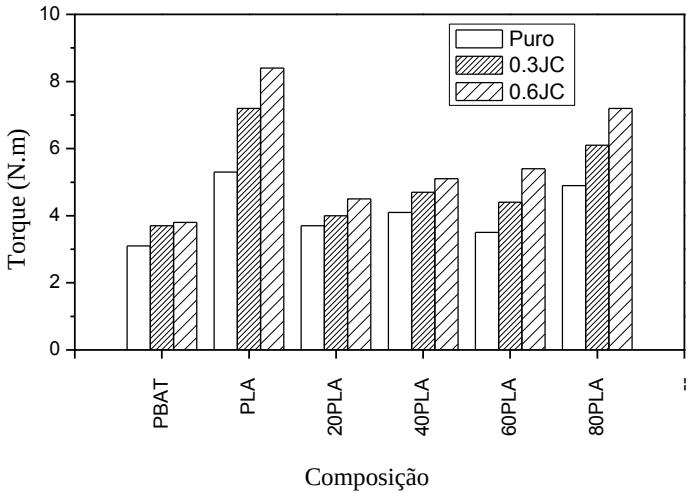

Figura 32 - Valores de torque em 15 minutos para o PLA, PBAT e suas blendas com e sem extensor de cadeia.

A miscibilidade de blendas poliméricas pode ser avaliada através do gráfico Cole-Cole representado pela relação entre a parte real (η') e a parte imaginária (η") da viscosidade complexa (η*). Uma curva com um formato semicircular representa uma boa compatibilidade e uma homogeneidade do fundido, qualquer desvio desse formato representa uma dispersão não homogênea e segregação de fase. Na Figura 33 e na Figura 34, um claro desvio da curva semicircular é observado nas blendas de PLA/PBAT, devido a imiscibilidade da estrutura. Para as blendas um pico a baixos

valores de η’ descreve a contribuição do tempo de relaxação dos componentes da blenda e um pico adicional a altos valores de η’ descreve a relaxação da gota [68].

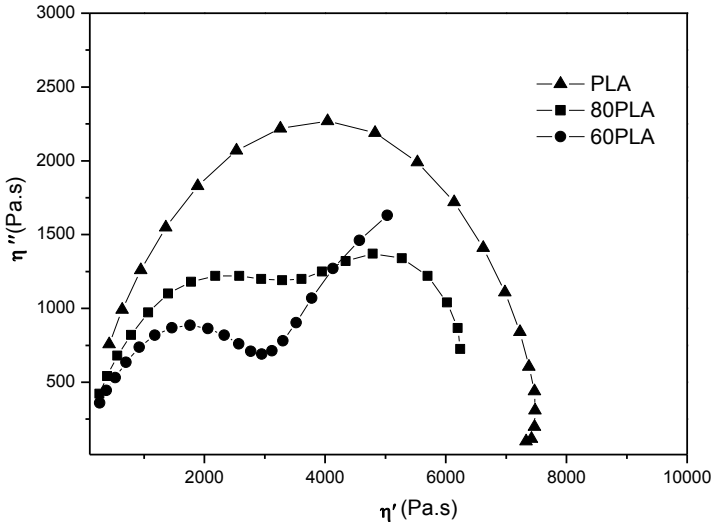

Figura 33 - Gráfico Cole-cole do PLA e blendas 60PLA e 80PLA sem extensor

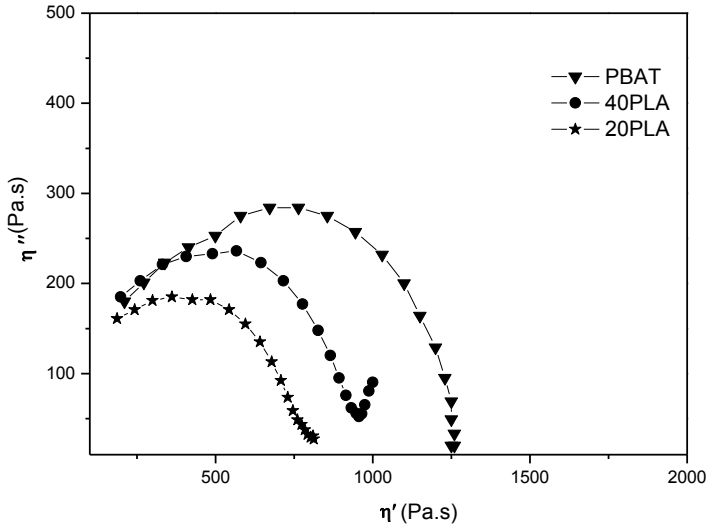

Figura 34 - Gráfico Cole-cole do PBAT e blendas 40PLA e 20PLA sem extensor.

Algumas informações reológicas são obtidas de uma curva semicircular, característica de polímeros com distribuição de massa molar monomodal, como a viscosidade a taxa de cisalhamento zero, η_0, conforme ilustrado na Figura 35.

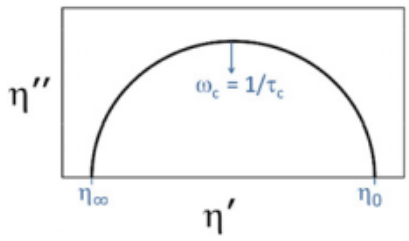

Figura 35 - Gráfico Cole-Cole η' x η'' [68].

As Figura 36 a Figura 39 apresentam a viscosidade complexa em função da frequência para blendas de PLA/PBAT em diferentes composições e com diferentes conteúdos de extensor. Pode ser observado que a viscosidade complexa diminui com o aumento da frequência angular, apresentando um típico comportamento pseudoplástico, que aumenta com o aumento do conteúdo de PLA nas blendas. O PLA apresenta um comportamento mais pseudoplástico que o PBAT, de modo que a medida que a proporção de PLA aumenta nas blendas, aumenta o comportamento pseudoplástico destas.

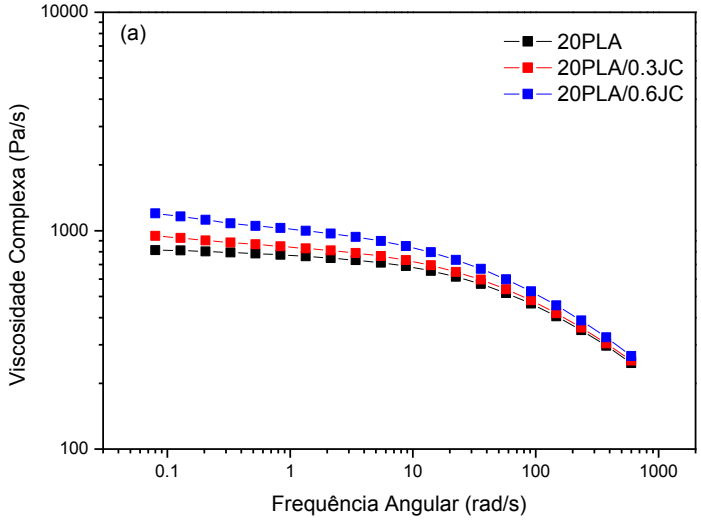

Figura 36 - Viscosidade complexa em função da frequência para as blendas 20PLA com e sem extensor.

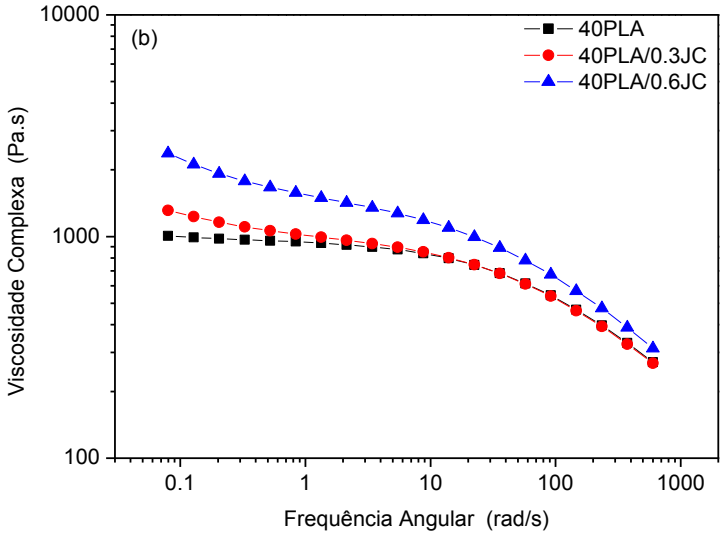

Figura 37 - Viscosidade complexa em função da frequência para as blendas 40PLA com e sem extensor.

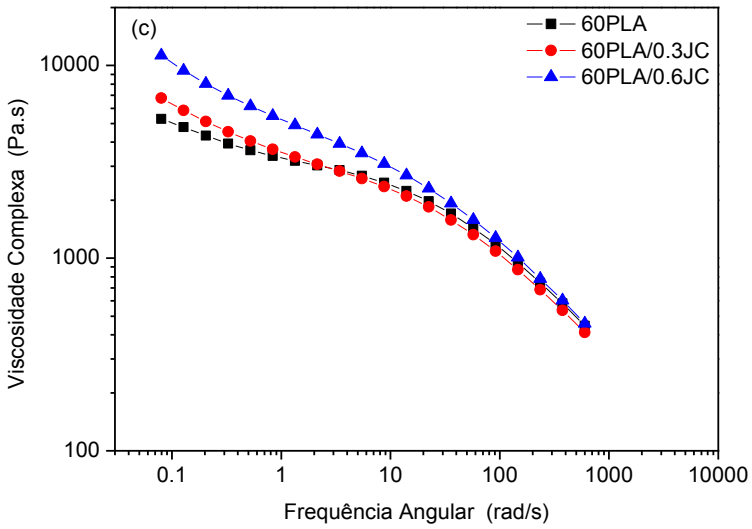

Figura 38 - Viscosidade complexa em função da frequência para as blendas 60PLA com e sem extensor.

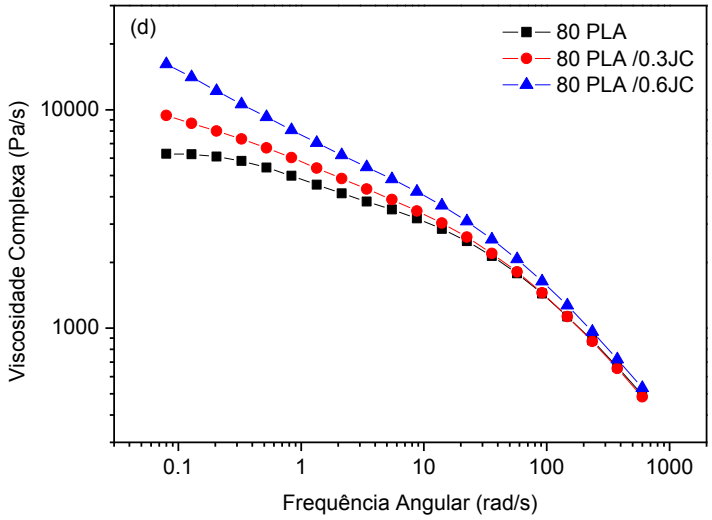

Figura 39 - Viscosidade complexa em função da frequência para as blendas 80PLA com e sem extensor.

Para todas as composições, há um aumento da viscosidade complexa em função do teor de extensor incorporado, em baixas frequências. Este aumento da viscosidade complexa indica que a reação entre o extensor e o PLA aumenta as interações moleculares da blenda, dificultando o movimento das cadeias poliméricas. Resultados

semelhante são reportados por Zhang et al [15] em blendas de PLA/PBAT (70/30 W%) compatibilizadas com Joncryl, onde foi observado um aumento da viscosidade complexa das blendas com o aumento do conteúdo do extensor.

O aumento da viscosidade complexa é ocasionado pela reação do grupo epóxi do extensor de cadeia com os finais de cadeia do polímero que promove uma extensão e/ou ramificação na cadeia do polímero e um aumento da massa molar. Diante dos resultados, foi possível avaliar que o extensor de cadeia estudado apresentou uma influência maior nas propriedades reológicas do PLA em relação ao PBAT, o que nos permite inferir que este aumento da massa molar das blendas está relacionado principalmente a interação entre o PLA e o extensor de cadeia.

O aumento da viscosidade complexa dificulta o estiramento durante o processamento do filme, porém essa dificuldade de estiramento do filme é compensada pelo aumento da estabilidade do fundido ocasionado pelo aumento da viscosidade complexa, que proporciona uma melhor estabilidade do balão. Vale ressaltar, que durante o processamento são impostas altas taxas de cisalhamento durante a extrusão dos polímeros. A taxa de cisalhamento está diretamente relacionada com a frequência angular. Correlacionando as taxas de cisalhamento impostas pelo processamento com a frequência angular do experimento, somente valores superiores a 100 rad/s correspondem aos valores impostos no processamento. Desta forma, para análise da influência das propriedades reológicos no processamento dos filmes, dados reológicos em frequências superiores a 100 rad/s devem ser observadas. A Tabela 7 apresenta os valores da viscosidade complexa (η^*) das blendas em função do teor de extensor de cadeia para frequência angular em torno de 150 rad/s). Diferentemente dos resultados a baixas frequências, a viscosidade complexa determinada em 150 rad/s sofre pouco

aumento com a presença do extensor de cadeia, não mais que 20% em relação a sua blenda sem extensor de cadeia.

Tabela 7 - viscosidade complexa das blendas em função do teor de extensor de cadeia

Composição	η^*(150 rad/s)	Composição	η^*(150 rad/s)
20PLA	405	60PLA	947
20PLA/0.3JC	418	60PLA/0.3JC	872
20PLA/0.6JC	455	60PLA/0.6JC	1010
40PLA	468	80PLA	1130
40PLA/0.3JC	462	80PLA/0.3JC	1130
40PLA/0.6JC	568	80PLA/0.6JC	1270

Em ensaios reológicos realizados em regime oscilatório é possível separar a contribuição elástica da contribuição viscosa do polímero em relação ao tempo ou a frequência, desta forma, o módulo de armazenamento (G') está associado a elasticidade e armazenamento de energia e o módulo de perda (G") está associado a uma resposta viscosa e a dissipação de energia [69].

A Figura 40 apresenta as curvas do módulo de armazenamento (G'), em função da frequência, das blendas e dos polímeros sem a adição do extensor. Conforme descrito na literatura, é conhecido que o módulo de armazenamento de uma blenda imiscível é caracterizado pela presença de um ombro de relaxação, que surge devido a deformação e relaxação das gotas durante experimentos oscilatórios [46]. Este processo é verificado para todas as composições das blendas analisadas e ausente nos componentes puros.

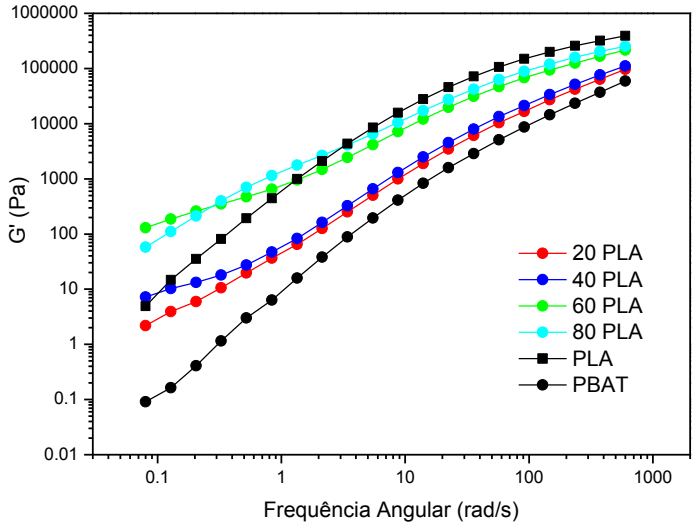

Figura 40 - Módulo de armazenamento das blendas e dos polímeros sem extensor em função da frequência angular.

As Figura 41 a Figura 44 mostram como G' e G" variam com a frequência aplicada de acordo com a composição das blendas e do teor de extensor, as blendas sem compatibilizante são mostradas como referência. Observou-se um aumento de G' com a adição do extensor de cadeia em todas as blendas, mostrando um aumento da elasticidade do material. Em baixos valores de frequência a resposta viscosa é maior que a resposta elástica do material até atingir uma determinada frequência onde os módulos se cruzam (G' = G"). Para valores ainda maiores de frequência, a resposta elástica (G') excede a resposta viscosa (G"). Devido as condições do experimento, em algumas blendas não foi possível determinar este ponto onde os módulos se cruzam.

É conhecido que o aumento de G' em altos valores de frequência angular (100 rad/s) está relacionado a um aumento do inchamento do extrudado na saída da matriz; desta forma, durante o processamento dos filmes, o aumento de G' pode ocasionar um aumento na espessura do filme, sendo necessário aumentar a velocidade de puxamento do filme para compensar este aumento de espessura [70].

Como relatado na literatura, em experimentos oscilatórios as curvas do módulo de armazenamento de blendas compatibilizadas apresentam dois ombros de relaxação em baixas frequências, refletindo o modo de relaxação das gotas e um mecanismo adicional de relaxação interfacial [46]. Devido as condições do experimento não foi possível verificar a presença deste segundo mecanismo de relaxação referente a relaxação interfacial.

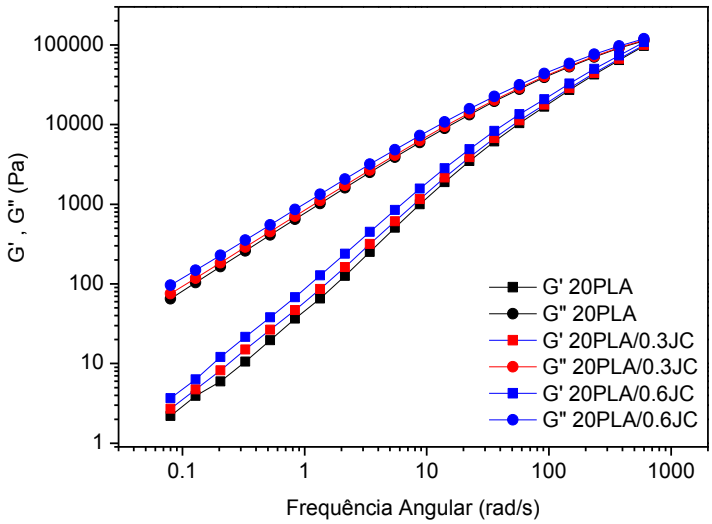

Figura 41- G’ e G” em função da frequência para as blendas 20PLA com e sem extensor.

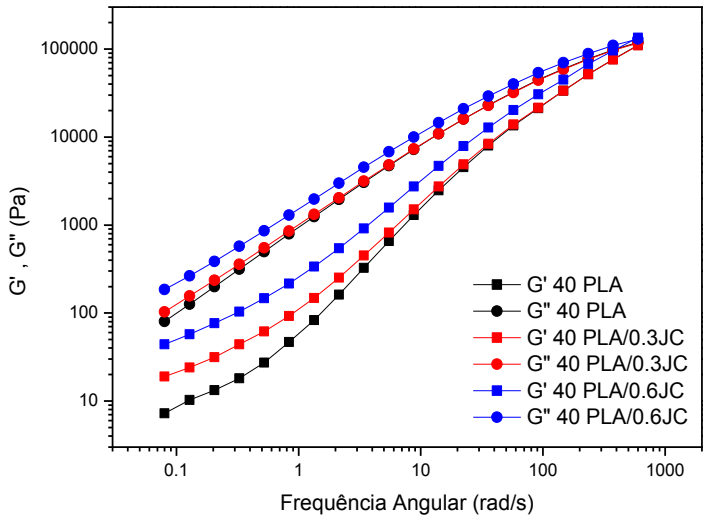

Figura 42- G’ e G” em função da frequência para as blendas 40PLA com e sem extensor.

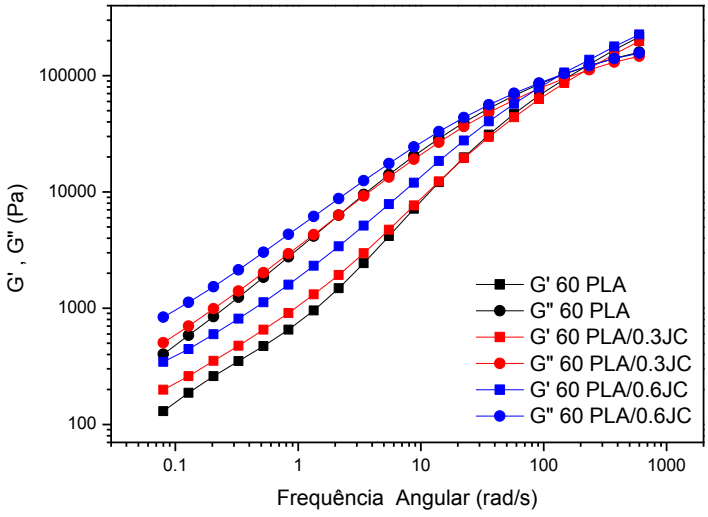

Figura 43- G’ e G” em função da frequência para as blendas 60PLA com e sem extensor.

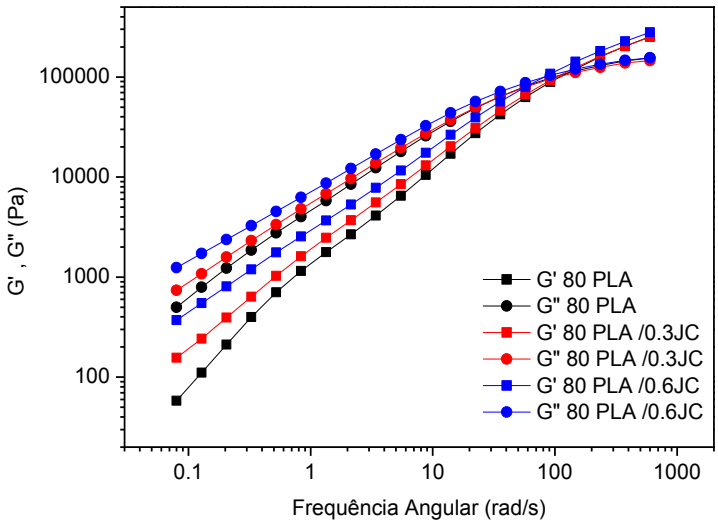

Figura 44- G' e G" em função da frequência para as blendas 80PLA com e sem extensor.

Os resultados da reologia mostram que a incorporação do Joncryl ao PLA e ao PBAT afetou significativamente o comportamento reológico destes polímeros. Foi observado um aumento no módulo de armazenamento, no módulo de perda e na viscosidade complexa destes polímeros com o aumento do conteúdo do extensor. Este mesmo efeito foi observado nas blendas de PLA/PBAT em suas diversas composições na presença do extensor. Desta forma, foram preparados filmes tubulares de PLA, PBAT e de suas blendas contendo 40% e 60% de PLA, com e sem extensor de cadeia e foram investigadas as propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas dos filmes produzidos. Essas composições (40% e 60% de PLA) foram escolhidas pois a literatura não apresenta filmes de blendas poliméricas de PLA/PBAT em composições cuja concentração da fase dispersa é próxima a da matriz. Sirisinha e Somboon [60] e Girdthep e colaboradores [61] prepararam filmes tubulares de blendas de PLA/PBAT em concentrações de PLA fixada em 70%. Comercialmente existe a blenda ECOVIO, produzida pela Basf, com concentração de 55% de PBAT e 45% de PLA, porém o fabricante não descreve a presença de compatibilizante.

8.3 Caracterização dos Filmes

Durante o processamento, os filmes de PLA apresentaram uma inicial instabilidade do balão, desta forma, a velocidade da rosca na extrusora de filme, e a velocidade de puxamento utilizadas durante o processamento do filme tubular foram ajustadas para permitir uma melhor estabilidade do balão. O filme 60PLA sem extensor de cadeia apresentou uma instabilidade do balão apesar de todas as tentativas de ajuste de processamento. Entretanto, os filmes 60PLA com extensor de cadeia apresentaram uma boa estabilidade do balão, evidenciando a necessidade do uso do extensor nesta composição para a produção de filmes tubulares.

A temperatura de processamento dos filmes foi ajustada para cada composição a fim de evitar o rasgamento dos filmes na linha de solda durante a insuflação. A linha de solda é formada pela junção das frentes de fluxo do polímero fundido em uma matriz com geometria de alimentação lateral, caso deste trabalho. O ajuste da temperatura foi importante para que ocorresse a formação de uma boa linha de solda.

A razão de sopro (BUR) dos filmes foi calculada pela razão entre o raio final e o raio inicial do balão. Os filmes produzidos apresentaram uma razão de sopro de aproximadamente 3,0 para o PBAT, entre 1,6 a 1,9 para o PLA, entre 3,3 a 4,3 para as blendas 40 PLA e entre 2,2 a 2,7 para as blendas 60PLA. Esta razão de sopro foi obtida através do ajuste do volume de ar dentro do balão e pelo fluxo de ar (externo) do anel de resfriamento. A espessura dos filmes obtidos estiveram entre 10 a 40 μm. A razão de estiramento (DDR) foi calculada pela razão entre a abertura da matriz e o produto da espessura do filme pelo BUR. O valor da razão de estiramento dos filmes foi de aproximadamente 7 a 8 para o PBAT, 13 a 14 para o PLA e entre 12 a 13 para as blendas. Não foi possível determinar a altura da linha de névoa dos filmes produzidos. As Figura 45 a Figura 47 mostram imagens de algumas composições dos filmes.

Figura 45 - Filme PLA/0.6JC

Figura 46 - Filme 40PLA/0.6JC

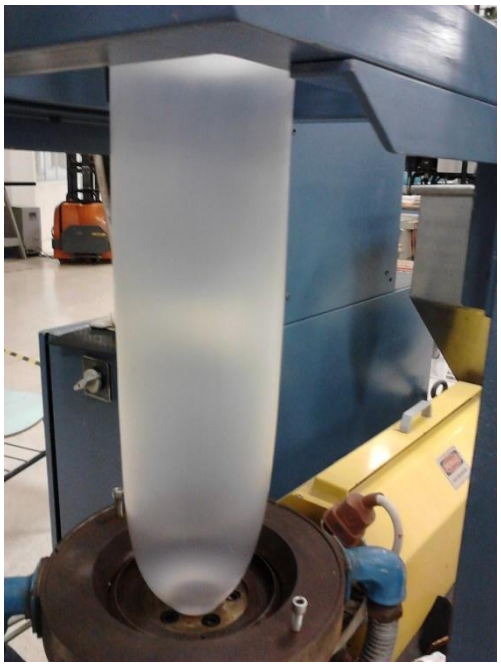

Figura 47 - Filme 60PLA/0.6JC

8.3.1 Difração de Raios X

Foram realizadas medidas de difração de raio X, para investigar o efeito do processamento na cristalinidade dos filmes de PLA, PBAT e suas blendas sem extensor,

os resultados estão representados na Figura 48. O difratograma do filme de PLA apresenta apenas um halo amorfo. Entretanto, no difratograma do filme de PBAT observam-se 4 picos de difração próximos a 17.6°, 20.5°, 22.9° e 24.6° [71] indicando a presença de uma estrutura cristalina nos filmes de PBAT. As blendas PLA/PBAT apresentam os picos característicos da fase cristalina do PBAT e um halo amorfo referente ao PLA. Estes resultados indicam que o PLA encontra-se amorfo nas blendas e a cristalinidade presente refere-se à fase cristalina do PBAT.

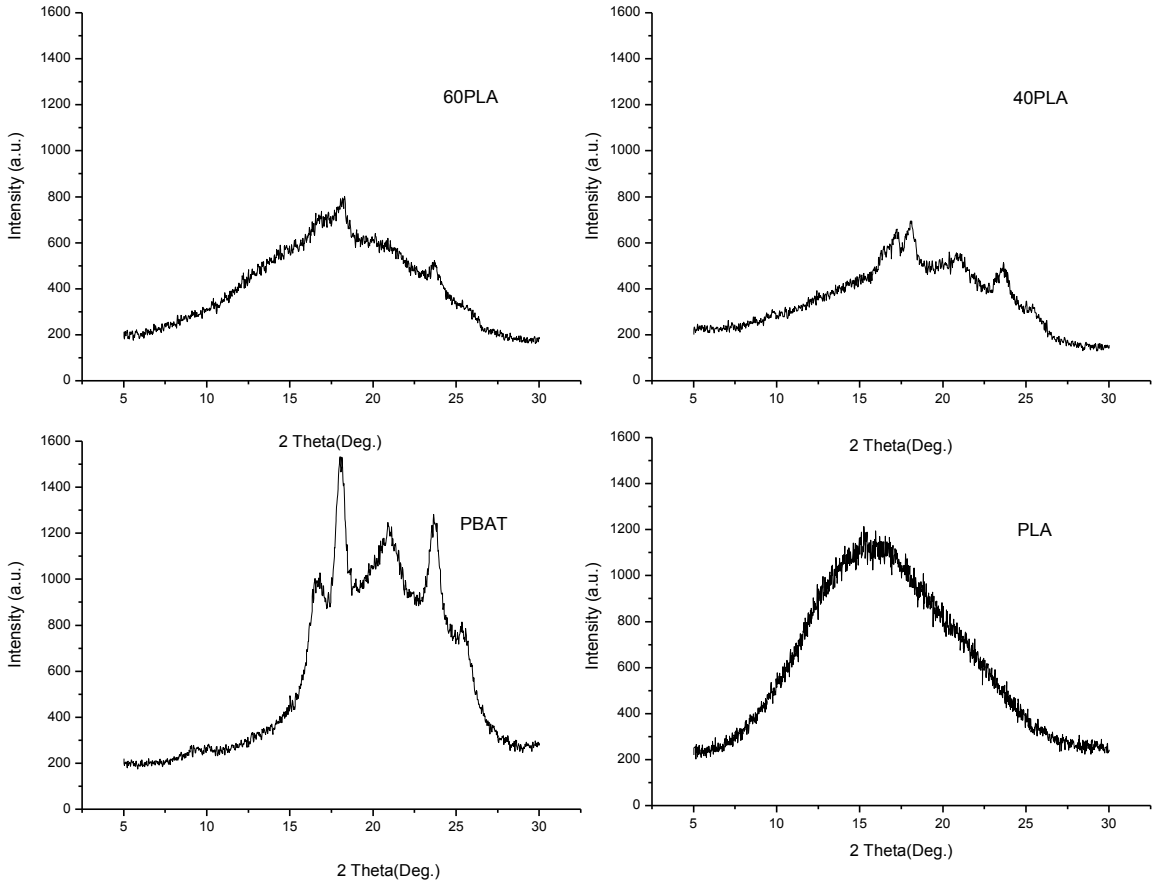

Figura 48 - Difratogramas de raios-X dos filmes de PLA, PBAT e suas blendas.

8.3.2 Propriedades Térmicas

A Tabela 8 mostra a temperatura de cristalização a frio (T_{cc}), a temperatura de fusão (T_f), a entalpia de fusão (ΔH_f), a entalpia de cristalização a frio (ΔH_{cc}) e o grau de cristalinidade (X_c) dos filmes referentes ao primeiro aquecimento. Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) foram determinados do segundo aquecimento para avaliar a miscibilidade dos sistemas estudados. A Figura 49 mostra as curvas DSC dos filmes dos polímeros e de suas blendas. O PLA apresenta um duplo pico endotérmico (temperatura de fusão) em 151 ºC e 155.4 ºC. Este pico duplo é comum nos poliésteres e a literatura justifica sua presença pelo mecanismo de fusão/recristalização/fusão [72]. O filme de PBAT apresenta dois picos endotérmicos em 60.4 °C e 126.4 °C. O pico a 60.4 °C é atribuído a fusão da fase cristalina da fração BA presente na amostra [73]. Na presença do extensor de cadeia, os filmes de PBAT apresentaram maior cristalinidade e maior temperatura de fusão que o PBAT puro, provavelmente cristais mais perfeitos se formaram nestas formulações. Estes resultados não eram esperados, pois a caracterização reológica indicou um aumento de massa molar com o extensor de cadeia que de certa forma deveria reduzir a cristalinidade. Nas blendas PLA/PBAT ocorre uma sobreposição da região de fusão do PBAT com a região de cristalização a frio do PLA, desta forma, não foi possível determinar a temperatura de fusão do PBAT nas blendas. Somente foi determinada a temperatura de fusão do PLA, apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 - Comportamento de fusão e cristalização dos filmes de PLA, PBAT e suas blendas.

Amostras	T_g [a] (ºC)	T_g [b] (ºC)	T_{cc} (ºC)	ΔH_{cc} (Jg^{-1})	T_m (ºC)	ΔH_m (Jg^{1})	X_c [c] (%)
PLA	60.9	-------	115.5	25.6	151/155.4	25.6	0.0
PBAT	--------	-33.2	----	-----	60.4/126.5	21.8	19.1
40PLA	58.9	-34.5	95.7	7.2	153.7	15.7	12.4
40PLA/0.3JC	57.9	-34.5	98.6	6.0	154.1	13.8	11.4
40PLA/0.6JC	58.9	-33.0	101.3	6.6	153.7	15.2	12.6
60PLA	59.1	-35.1	98.8	12.9	154.1	19.4	14.2
60PLA/0.3JC	59.2	-35.3	97.4	12.8	153.6	19.6	14.9
60PLA/0.6JC	59.3	-34.8	96.8	11.5	153.0	19.5	17.5

T_g[a]= Temperatura de transição vítrea do PLA, T_g[b]= Temperatura de transição vítrea do PBAT, X_c[c]= grau de cristalinidade do PBAT.

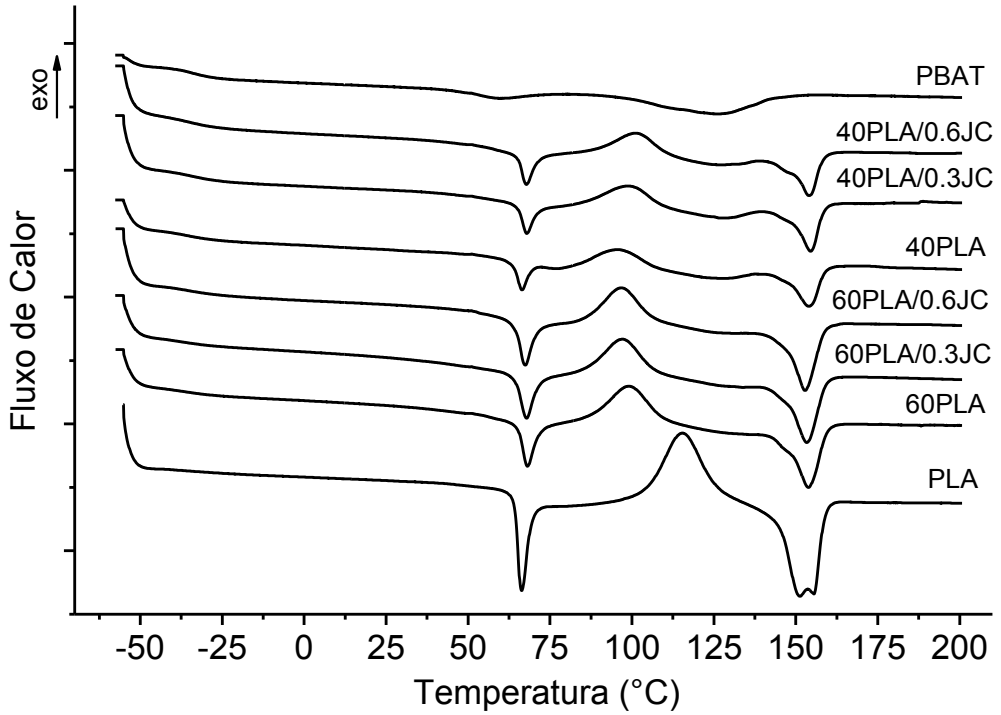

Figura 49 - Curvas DSC dos filmes dos polímeros e de suas blendas com e sem extensor.

Todas as blendas apresentaram duas distintas temperaturas de transição vítrea, referentes as fases PLA e PBAT, demonstrando que as blendas formadas são termodinamicamente imiscíveis. Resultados semelhantes foram reportados por Signori et al [30] para blendas PLA/PBAT contendo 75 wt% de PLA.

A incorporação do PBAT ao PLA diminuiu a temperatura de cristalização a frio em aproximadamente 20 ºC, indicando que o PBAT proporcionou uma melhora na habilidade de cristalização do PLA presente na blenda, como foi previamente relatado na literatura [57]. Na blenda 40PLA, a presença do extensor de cadeia ocasionou um discreto aumento nas temperaturas de cristalização a frio das blendas, passando de 95,7°C no 40PLA para 101,3 °C no 40PLA com 0.6% de extensor de cadeia. Entretanto, na blenda contendo 60% de PLA, a presença do extensor diminuiu a temperatura de cristalização, passando de 98,8 °C no 60PLA para 96,8 °C no 60PLA com 0.6% de extensor de cadeia.

Através dos dados de DRX, observa-se que o PLA se encontra amorfo nos filmes enquanto o PBAT apresenta fase cristalina, de modo que, somente a fração de PBAT foi considerada como fase cristalina dos filmes. Para determinar o grau de cristalinidade do PBAT na amostra, a entalpia de cristalização a frio do PLA foi então subtraída da entalpia de fusão da amostra, sendo então o grau de cristalinidade (Xc) dado pela Equação 8:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{W_{PBAT} \times \Delta H°_m} \times 100\% \quad (Eq. 8)$$

Onde ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra, ΔH_{cc} é a entalpia de cristalização, neste caso do PLA. W_{PBAT} é a fração mássica de PBAT na blenda, $\Delta H°_m$ é a entalpia de fusão do PBAT 100% cristalino. O valor de $\Delta H°_m$ usado para o PBAT foi 114 $J.g^{-1}$ [32].

A fase de PBAT nas blendas reduziu seu grau de cristalinidade, passando de 19%, PBAT puro, para 12% e 14% nas blendas com 40% e 60% de PLA, respectivamente. Sendo o PLA, um componente de menor flexibilidade de cadeia e viscosidade maior, restringe a mobilidade das cadeias do PBAT na blenda, dificultando a reorganização molecular e assim reduzindo o grau de cristalinidade.

8.3.3 Caracterização Morfológica

A formação da morfologia de blendas poliméricas imiscíveis é uma interação de variáveis do processo (temperatura, tipos e taxa de deformação) e dos componentes das blendas (composição, razão da viscosidade, tensão interfacial, viscosidade da fase contínua, elasticidade dos componentes), sendo então a morfologia final a junção destes fatores. Os principais fatores que afetam a morfologia formada durante o estiramento são o tamanho inicial da partícula, a elasticidade do polímero, a porcentagem da fase dispersa e a razão de estiramento. Quando a concentração da fase dispersa se aproxima de 1:1, estruturas complexas, tais como, fitas, folhas, e co-contínua são formadas. Porém, o prevalecimento de uma ou outra estrutura é basicamente controlada por fatores como o tipo e a intensidade da deformação envolvida durante seu processamento no estado fundido, a razão de viscosidade e a tensão interfacial [74].

As micrografias do filme 40PLA, com e sem extensor de cadeia, obtidos na direção longitudinal (MD) e transversal (TD) são apresentadas nas Figura 50 a Figura 52. Observa-se uma morfologia característica de blendas imiscíveis com baixa adesão, onde a fase dispersa é o PLA. No filme 40PLA sem a presença de extensor, a fase dispersa de PLA apresenta-se na forma fibrilar alongadas dispostas preferencialmente na direção do estiramento (tracionamento dos rolos puxadores) do filme. Esta morfologia fibrilar é originada pela deformação elongacional advinda do processo de estiramento do filme. Nos filmes 40PLA contendo 0.3% e 0.6% de Joncryl a fase

dispersa apresenta a forma de elipsóides orientadas na direção do estiramento do filme. A literatura tem mostrado que extensores de cadeia presentes em blendas podem produzir copolímeros a partir da ligação da cadeia de um polímero com a cadeia do outro polímero, no caso, PBAT-co-PLA, melhorando a interação entre as fases PLA e PBAT [75]. A formação deste copolímero pode atuar como compatibilizante levando a redução da tensão interfacial que estabiliza a fase dispersa em tamanhos menores, propiciando um refinamento da fase dispersa [76]. Uma morfologia mais refinada e razão de viscosidade ($\eta_d > \eta_m$) maior que 1, como no caso do 40PLA/0.3JC e 40PLA/0.6JC, favorece a formação de elipsoides ao invés de fibrilas. Apesar da melhora na interação entre matriz e fase dispersa, provavelmente pela formação de um copolímero, PBAT-co-PLA, este não foi suficiente para promover uma forte adesão entre a matriz e a fase dispersa, como pode ser observada nas micrografias.

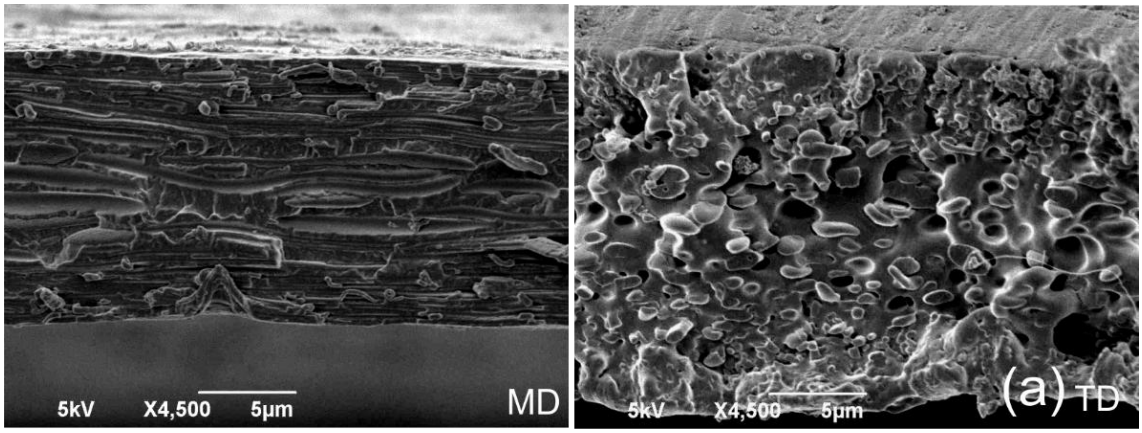

Figura 50 - Micrografias dos filmes 40PLA (MD e TD).

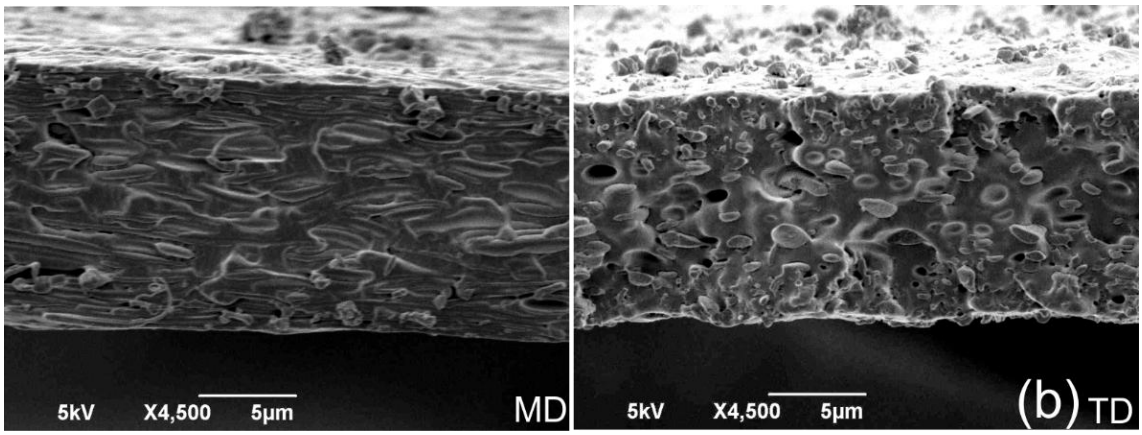

Figura 51 - Micrografias dos filmes 40PLA/0.3JC (MD e TD).

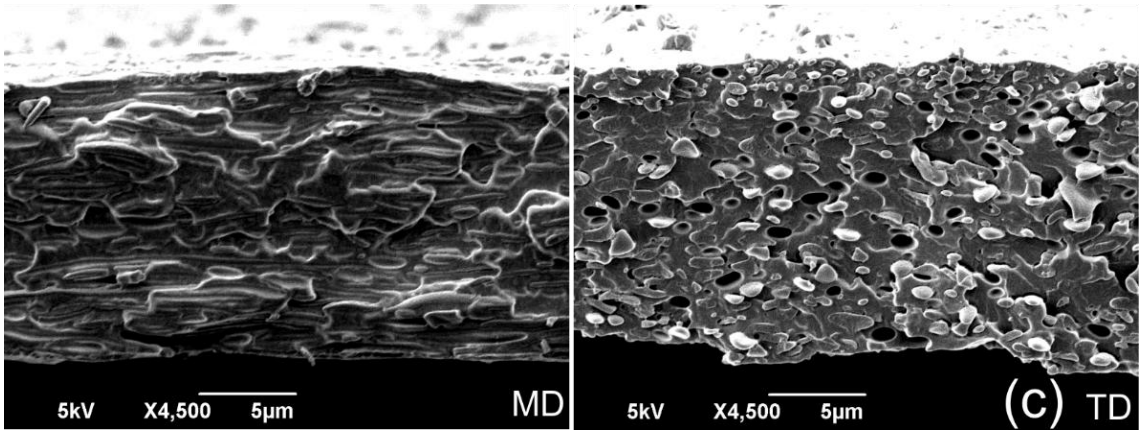

Figura 52 - Micrografias dos filmes 40PLA/0.6JC (MD e TD).

As Figura 53 a Figura 55 mostram as micrografias dos filmes de 60PLA com e sem extensor, na direção longitudinal e transversal de puxamento do filme. Essas composições apresentam como fase dispersa o PBAT. A morfologia característica para estas blendas é forma semelhante a fitas ou placas. Nota-se uma estruturação semelhante ao tipo skin-core presente em blendas imiscíveis moldadas por injeção, onde no meio da espessura do moldado a fase dispersa se apresenta grosseira e à medida que se aproxima da parede há o refinamento da morfologia. Durante o percurso do polímero fundido pela matriz anelar, o escoamento dominante é do tipo fluxo de pressão. Neste

tipo de escoamento, o perfil de velocidade tem forma parabólica sendo a taxa de cisalhamento máxima no polímero fundido localizado na região próxima a parede da matriz, ou seja, na superfície do filme e decresce a medida que se aproxima ao meio da espessura do filme onde a taxa de cisalhamento é zero. Este gradiente de taxa de cisalhamento produz uma morfologia grosseira no centro, onde a taxa de cisalhamento é baixa e à medida que se aproxima da superfície do filme a fase dispersa reduz seu tamanho devido ao aumento da taxa de cisalhamento. Quando o polímero fundido sai da matriz, o fluxo passa a ser elongacional em duas direções, na direção do estiramento (MD) e transversal ao estiramento (TD), comumente conhecido como estiramento biaxial. E neste momento ocorre o estiramento e orientação das partículas esféricas, formando as estruturas alongadas. Na blenda com 40% de PLA, somente sem extensor de cadeia a estrutura tipo skin-core fica evidente. O filme 60PLA sem extensor apresentou uma fase dispersa mais grosseira, por outro lado, nas blendas 60PLA com extensor de cadeia, a combinação de menor tensão interfacial e razão de viscosidade menor que 1, conduziu a uma estrutura fibrilar mais refinada.

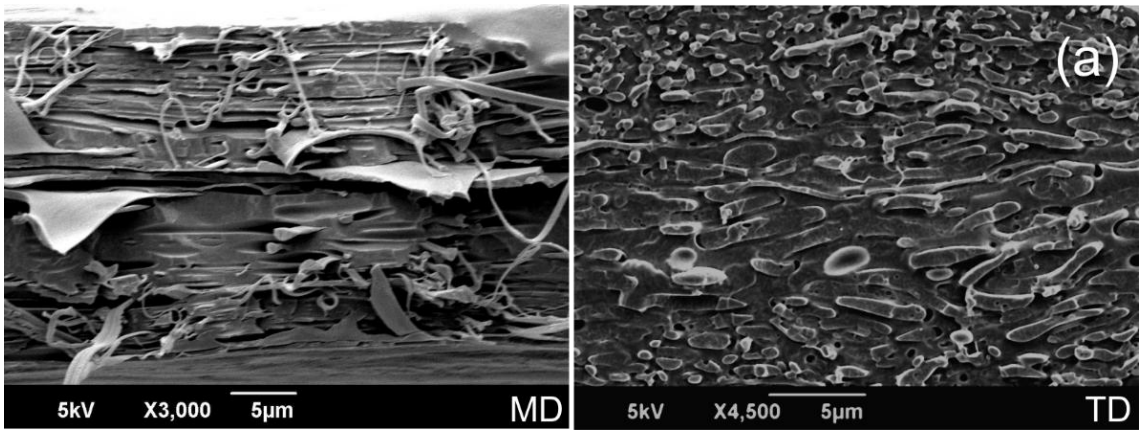

Figura 53 - Micrografias dos filmes 60PLA: 60PLA (MD e TD).

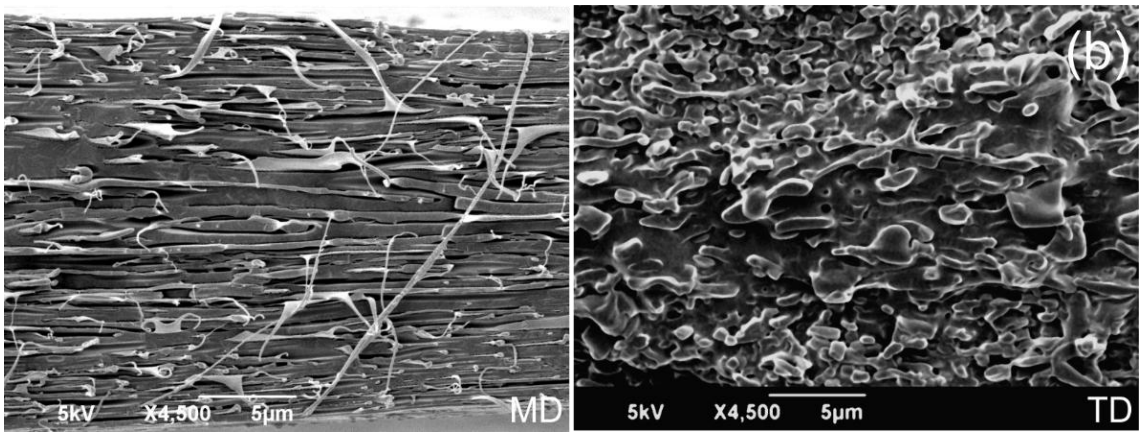

Figura 54 - Micrografias dos filmes 60PLA: 60PLA/0.3JC (MD e TD).

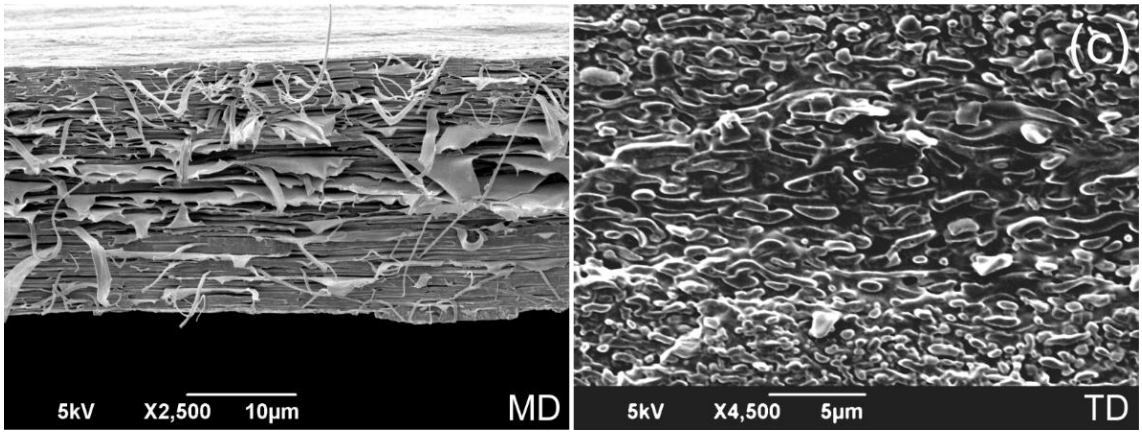

Figura 55 - Micrografias dos filmes 60PLA: 60PLA/0.6JC (MD e TD).

8.3.4 Propriedades Mecânicas

As Figura 56 a Figura 58 mostram os resultados de módulo de elasticidade, tensão da ruptura e deformação na ruptura, respectivamente, para todas as formulações estudadas. Para o PLA, com ou sem extensor de cadeia o comportamento de fratura apresentado foi do tipo frágil mas com formação de uma pequena estricção, mostrando uma tensão de escoamento definida (σ_y) em torno de 55-59 MPa e módulo de 2200 MPa para 2584 MPa, com aumento do teor de extensor de cadeia. O aumento destas propriedades pode estar relacionado com o aumento da massa molar do PLA em função da reação do PLA com o Joncryl. Para o PBAT, a presença do extensor de cadeia

proporcionou aumento na resistência a tração e deformação na ruptura. O aumento da massa molar, avaliado pela reometria de torque, e do grau de cristalinidade, pelos resultados de DSC, podem ser responsáveis pela melhora nestas propriedades.

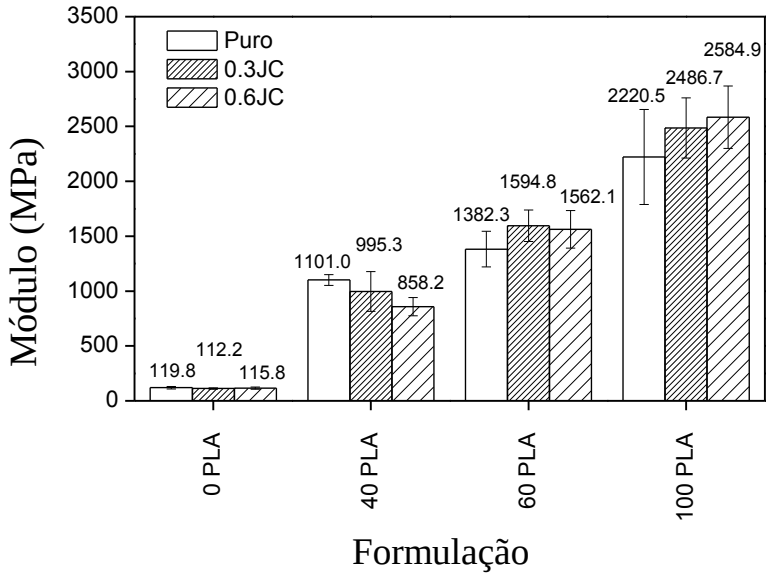

Figura 56 - Módulo de Elasticidade para os filmes de PLA, PBAT e suas blendas.

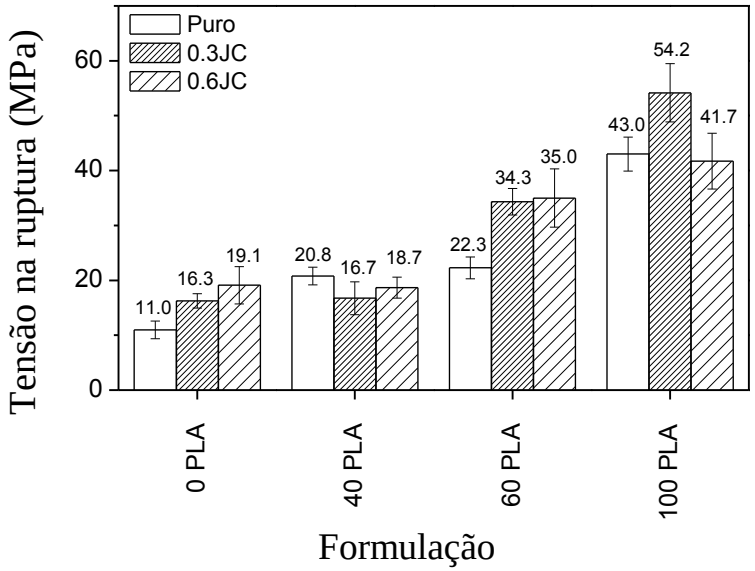

Figura 57 - Tensão na Ruptura para o PLA, PBAT, Blendas PLA/PBAT.

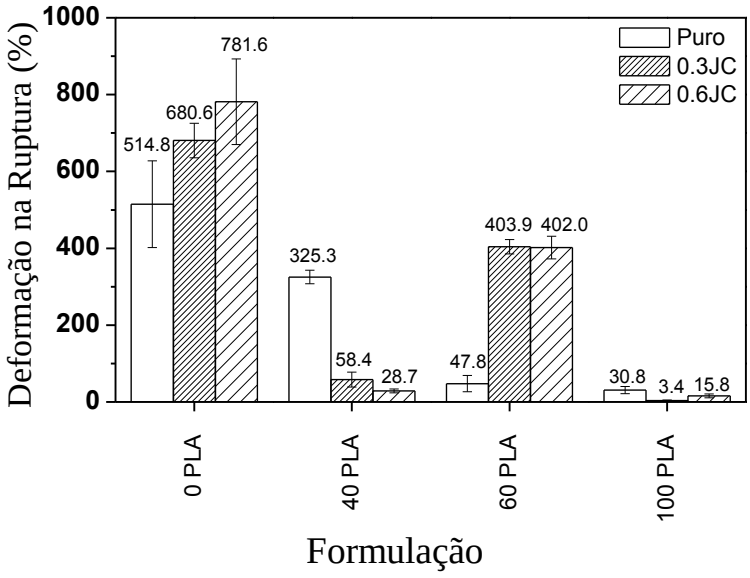

Figura 58 - Deformação na ruptura para o PLA, PBAT e Blendas PLA/PBAT.

Para a análise das propriedades das blendas com 40% de PLA, é importante lembrar que a fase dispersa consiste de PLA que possui caráter de polímero frágil, com alto módulo de elasticidade e elevada resistência à tração comparada ao PBAT. Nas blendas com 60% de PLA, a fase dispersa agora é o PBAT de comportamento elastomérico, alta ductilidade e de baixo módulo de elasticidade. Observando o gráfico da Figura 56, nota-se que o módulo de elasticidade segue aproximadamente a regra da aditividade, de modo que, foram calculados os módulos de elasticidade teóricos para as blendas estudadas. A Tabela 9 mostra o valor do módulo obtido experimentalmente e calculado pela regra da mistura onde se observa uma boa concordância para as blendas com 60% de PLA. Para o cálculo do módulo pela regra de mistura utilizou-se a equação 9:

$$E_{teórico} = E_{PBAT} \times V_{PBAT} + E_{PLA} \times V_{PLA} \quad (Eq. 9)$$

Onde E_{PBAT} e E_{PLA} são os módulos obtidos experimentalmente do PBAT e do PLA puros, respectivamente para cada formulação. V_{PBAT} e V_{PLA}, representam a fração volumétrica do PBAT e PLA, respectivamente. Para o cálculo da fração volumétrica foram adotados os valores de densidade de 1,25 kg/m^3 para o PLA e 1,26 kg/m^3 para o PBAT, fornecidos pelos fabricantes.

Tabela 9 - Valores do módulo obtidos experimentalmente e calculados pela regra da mistura para as blendas de PLA/PBAT.

Amostras	Módulo Experimental (MPa)	Módulo Teórico (MPa)
40PLA	1101	959.4
40PLA/0.3JC	995.3	1062
40PLA/0.6JC	858.2	1103,2
60PLA	1382.3	1379.6
60PLA/0.3JC	1598.8	1537
60PLA/0.6JC	1562.1	1596.8

Considerando que no caso do 40PLA a matriz é de PBAT, houve um incremento de no mínimo 800% nesta propriedade com relação ao PBAT puro. No caso das formulações 40PLA com extensor de cadeia, comparada ao sem extensor de cadeia, houve uma pequena redução do módulo de elasticidade. Provavelmente devido a mudança da morfologia de fibrilar alongada (40PLA) para gotas deformadas (elipsoides) nas blendas 40PLA/0.3JC e 40PLA/0.6JC o que justifica o decréscimo do módulo de elasticidade na presença do extensor de cadeia e seus valores inferiores à da regra da mistura.

Para a propriedade tensão na ruptura, a presença de PLA na blenda, propiciou um aumento de 11 MPa (PBAT puro) para 21 MPa (40PLA), um aumento de 90% nesta

propriedade. Nas blendas 40PLA/0.3JC e 40PLA/0.6JC, a adição do extensor de cadeia não produziu melhora nesta propriedade, ficando os valores de tensão na ruptura inferiores ao 40PLA sem extensor, indicando que a presença do extensor de cadeia não proporcionou um reforço efetivo. Vale ressaltar que nas blendas com 40% de PLA, o PLA é a fase dispersa com tensão na ruptura entre 41 MPa para o PLA sem extensor e um máximo de 54 MPa com 0.3% de extensor de cadeia. Estes resultados são justificados pela morfologia presente nestas blendas. Na blenda 40PLA, a fase PLA se apresentou na forma de fibrilas alongadas na direção de solicitação durante o ensaio de tração, mesmo com uma baixa interação entre matriz e fase dispersa, a estrutura alongada das fibrilas é suficientemente longa para atuar como reforço mecânico, característico da morfologia de compósito micro fibrilar [77]. Entretanto, nas blendas 40PLA com extensor de cadeia, a fase PLA se apresentou na forma de elipsóides, ou seja, gotas deformadas com baixa razão de aspecto e fraca interação entre matriz e fase dispersa, atuando como concentrador de tensão na matriz de PBAT.

Estas afirmações ficam mais evidentes quando se observa a deformação na ruptura destas blendas (Figura 58). Na presença de extensor de cadeia nas blendas 40PLA, há uma redução de mais de 900% nesta propriedade comparada a blenda 40PLA sem extensor. Isto mostra que neste sistema, o aumento de interação interfacial proporcionado pelo extensor de cadeia (verificado pela estabilização da morfologia na forma de gotas) não foi suficiente para compensar a perda de propriedades devido à mudança da morfologia fibrilar alongada para gotas deformadas. Na formulação 40PLA a deformação na ruptura apresentou valor de 325%, e nas blendas com extensor de cadeia, 58% para 40PLA/0.3JC e 29% para 40PLA/0.6JC.

Por outro lado, na blenda 60PLA, a presença de extensor de cadeia promoveu um aumento de 900% na deformação na ruptura comparado a blenda 60PLA sem extensor e

1200% em relação ao PLA puro, proporcionando um ganho significativo de ductilidade. Nas blendas 60PLA com extensor de cadeia, verifica se um refinamento da fase dispersa que passa de placa grosseiras para fibrilas alongadas. Essa mudança de morfologia provavelmente é a responsável pelo aumento da deformação na ruptura. Também se nota melhora significativa na tensão na ruptura, que passa de 22,3 MPa (sem extensor de cadeia) para 34-35 MPa, na presença de extensor de cadeia.

O comportamento mecânico das formulações estudadas pode ser melhor visualizado na Figura 59 e na Figura 60 que mostram as curvas tensão-deformação para os polímeros e as blendas, respectivamente, e o efeito do extensor no comportamento mecânico. Nas blendas 40PLA, 60PLA/0.3JC, 60PLA/0.6JC apresenta um ponto de escoamento bem definido, seguido de uma queda na força (strain softening), uma região de deformação plástica estável e finalmente um aumento da força (fenômeno de *"strain hardening"*) antes da ruptura da amostra. Para o caso das formulações com fase dispersa de PBAT (60PLA), ou seja, quando a fase dispersa é um material borrachoso, cavitação e descolamento interfacial (*"interfacial de-bonding"*) podem ocorrer [77,78]. Na literatura, "de-bonding" é um mecanismo proposto para tenacificar blendas de PLA/PBAT [9,75,79]. Na presença de extensor de cadeia, ocorre um refinamento da fase dispersa, consequentemente redução na distância inter partículas, um aumento da adesão interfacial entre as fases de PLA e PBAT. Então a tensão e a deformação podem ser mais eficientemente transferidas da matriz de PLA para a fase dispersa do PBAT, aumentando a ductilidade e provavelmente a deformação por escoamento em cisalhamento ("*shear yielding*").

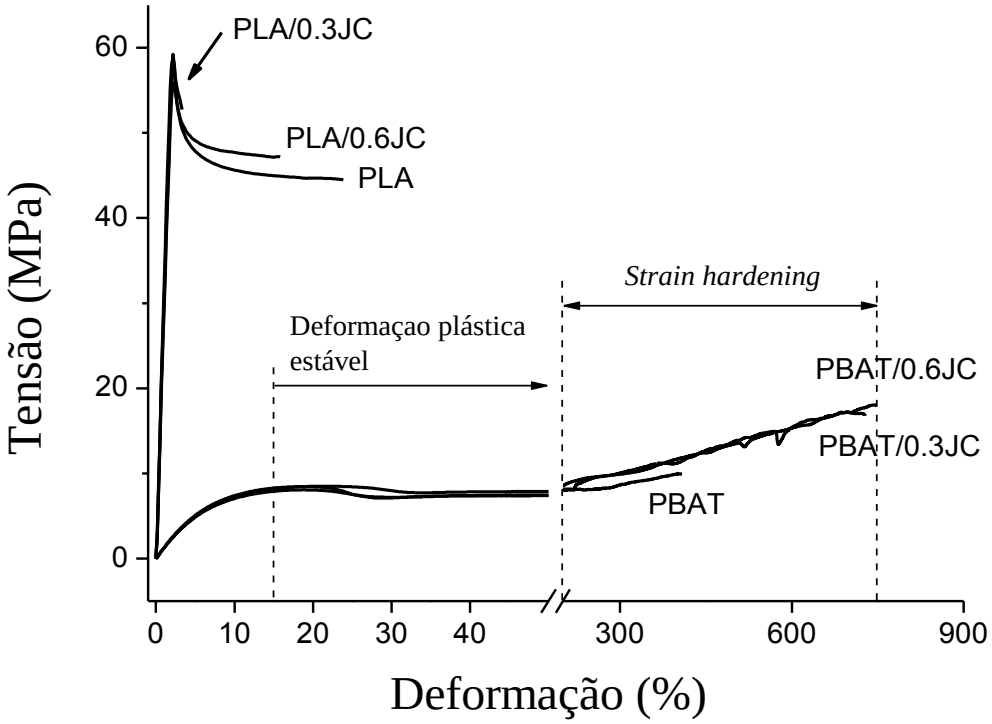

Figura 59 - Curvas tensão-deformação para o PLA e PBAT com e sem extensor.

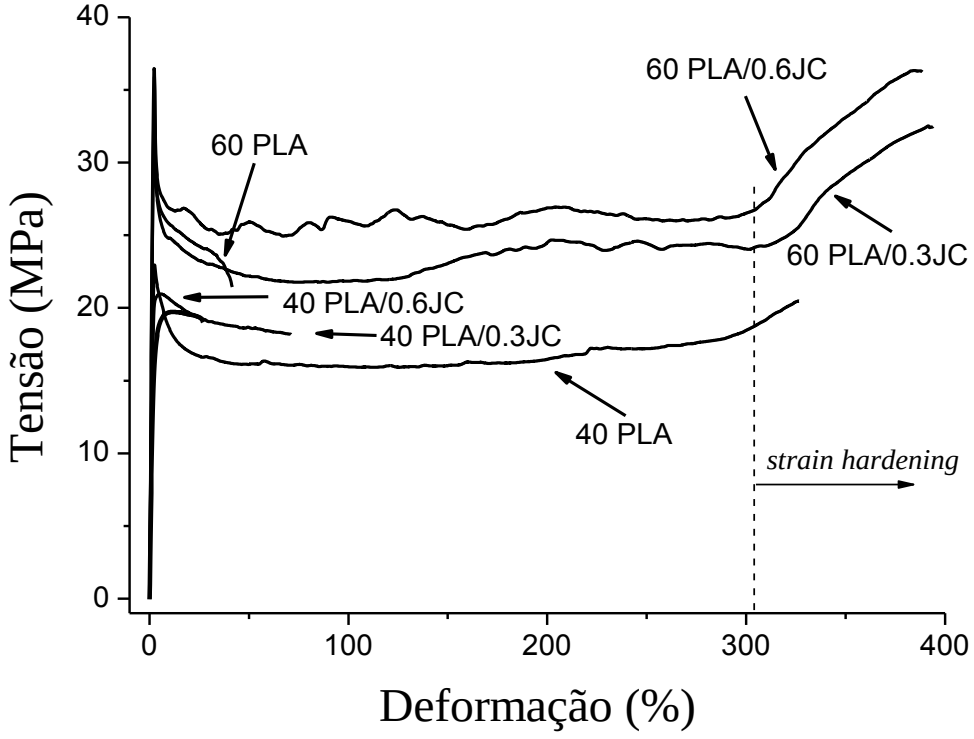

Figura 60 - Curvas tensão-deformação para blendas PLA/PBAT com e sem extensor.

Na Figura 61 e na Figura 62 são apresentados os resultados do módulo de elasticidade e de deformação na ruptura, para todas as formulações estudas, na direção transversal ao estiramento filmes. Todos os filmes apresentaram uma baixa deformação na ruptura na direção transversal, com exceção do PBAT que apresentou valores semelhantes de deformação na ruptura em ambas as direções (TD e LD). A presença do extensor de cadeia esta não proporcionou um aumento na deformação na ruptura para este polímero. O PBAT apresenta baixos valores de módulo na direção TD, que são semelhantes aos valores obtidos na direção LD. Os valores das propriedades de módulo do PBAT permaneceram inalteradas com a adição do extensor. Observa-se que o módulo de elasticidade do PLA na direção transversal (TD apresenta valores próximos aos observados nos ensaios realizados na direção longitudinal ao estiramento do filme (LD), entretanto a adição do extensor de cadeia não proporcionou ganhos significativos nesta propriedade. A presença do extensor de cadeia não apresentou um aumento significativo nas propriedades de módulo de elasticidade para as blendas com 40 PLA, apresentando o mesmo comportamento que os resultados apresentados na direção LD. Não foi possível medir as propriedades mecânicas do filme 60 PLA sem extensor na direção transversal, pois essa composição apresentou baixas propriedades mecânicas nessa direção. Desta forma é possível avaliar que o extensor de cadeia proporcionou uma melhoria nas propriedades mecânicas nesta direção.

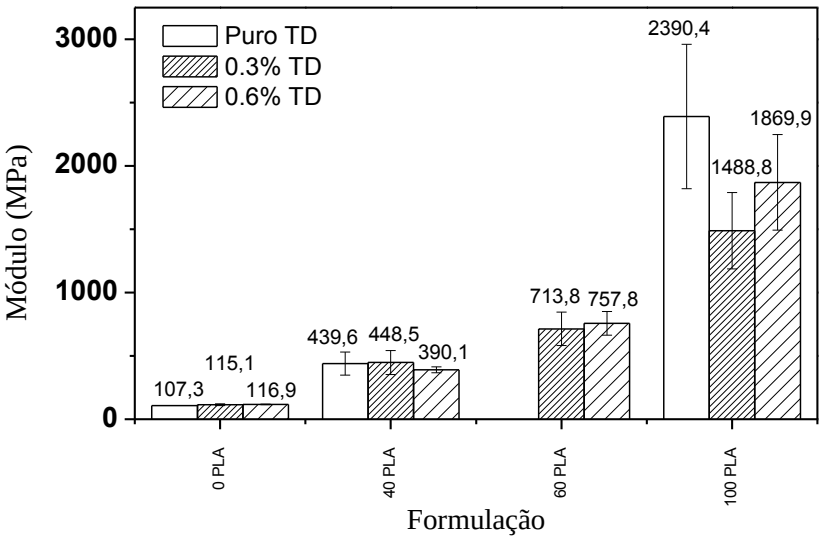

Figura 61 - Módulo de Elasticidade para os filmes de PLA, PBAT e suas blendas na direção TD.

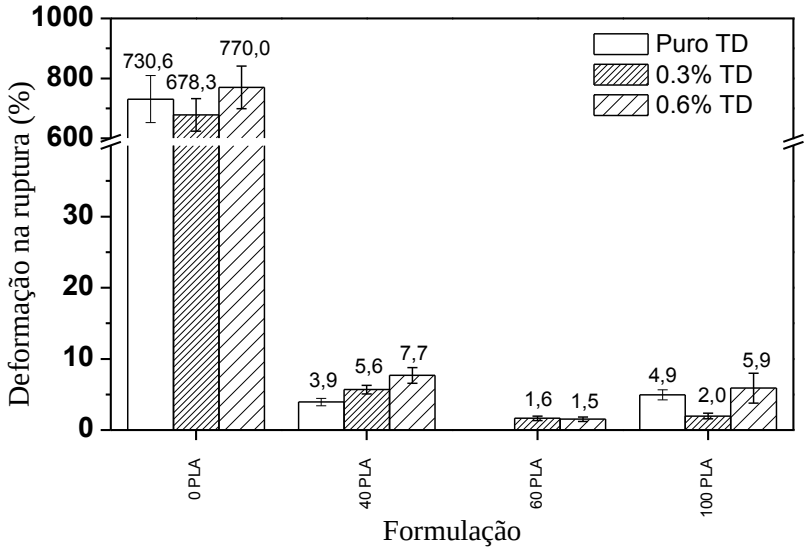

Figura 62 - Deformação na ruptura para o PLA, PBAT e Blendas PLA/PBAT na direção TD.

9 CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas neste trabalho foram:

Ambos os polímeros, PLA e PBAT, apresentaram uma melhora na estabilidade térmica e um aumento da viscosidade complexa e do módulo de armazenamento com a incorporação do extensor, porém o Joncryl apresentou uma reatividade maior com o PLA.

A análise da morfologia revelou que o extensor de cadeia, nos teores estudados, não foi suficiente para proporcionar um aumento de adesão entre as fases mas alterou significativamente a morfologia das blendas, provavelmente pela redução da tensão interfacial.

Filmes com 40% de PLA, sem extensor de cadeia, apresentaram uma fase dispersa de PLA na forma fibrilar e alongada orientada na direção do puxamento do filme, responsável pelo reforçamento e aumento da ductilidade desta blenda. Na presença do extensor de cadeia, ocorreu o refinamento da morfologia mas a razão de viscosidade maior que 1, fez com que a fase dispersa de PLA se apresentasse na forma de elipsóides orientadas na direção do estiramento do filme. A baixa adesão interfacial entre matriz e fase dispersa fez com que as partículas rígidas de PLA atuassem como concentradores de tensão reduzindo drasticamente a deformação na ruptura dos filmes 40PLA com extensor de cadeia.

Os filmes com 60% de PLA apresentaram uma morfologia do tipo skin-core. Sem a presença do extensor de cadeia, a fase dispersa de PBAT apresentou uma estrutura grosseira tipo fitas (“*ribbon like*” ou “*sheet*”) no centro da espessura do filme e finas fibrilas próxima a parede do filme, mas a baixa adesão com a matriz de PLA, levou a redução de sua ductilidade. Nos filmes com 60% de PLA na presença do extensor, a

combinação de menor tensão interfacial e razão de viscosidade menor que 1, conduziu a uma morfologia mais homogênea e refinada de estrutura fibrilar alongada, responsável por ganho significativo na ductilidade dos filmes destas formulações.

10 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos no decorrer desta investigação permitem sugerir a continuação dos estudos através das seguintes linhas de pesquisas:

(a) Determinar a orientação molecular dos filmes produzidos nas direções paralela e perpendicular ao processamento através de análise de FTIR com luz polarizada.

(b) Determinar a viscosidade elongacional das blendas produzidas para avaliar a presença de comportamento strain hardening.

(c) Estudar o efeito de diferentes razões de sopro (BUR) e estiramento (DDR) nas propriedades mecânicas e formação de morfologia.

(d) Determinar os valores de tensão interfacial em função do teor de agente extensor de cadeia.

11 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ZULLO, R.; IANNACE, S. "The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure". *Carbohydrate Polymers*, v. 77, n. 2, pp. 376–383, 2009.

[2] LI, H.; HUNEAULT, M.A. "Effect of chain extension on the properties of PLA/TPS blends". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 122, n. 1, pp. 134–141, 2011.

[3] AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. "Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: Physico-chemical and rheological properties". *European Polymer Journal*, v. 58, pp. 90–102, 2014.

[4] ZHANG, N.; WANG, Q.; REN, J.; 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, pp. 250–256, 2008.

[5] ZHAO, P.; LIU, W.; WU, Q.; et al. "Preparation, Mechanical, and Thermal Properties of Biodegradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) Blends". *Journal of Nanomaterials*, v. 2010, pp. 1–8, 2010.

[6] LEE, S.; LEE, J.W. "Characterization and processing of Biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) with poly (butylene succinate adipate)". *Korea-Australia Rheology Journal*, v. 17, n. 2, pp. 71–77, 2005.

[7] BHATIA, A.; GUPTA, R. "Compatibility of biodegradable poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene succinate)(PBS) blends for packaging application". *Korea-Australia Rheology Journal*, v. 19, n. 3, pp. 125–131, 2007.

[8] MENG, B.; DENG, J.; LIU, Q.; et al. "Transparent and ductile poly(lactic acid)/poly(butyl acrylate) (PBA) blends: Structure and properties". *European Polymer Journal*, v. 48, n. 1, pp. 127–135, 2012.

[9] KUMAR, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K.; et al. "Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites.". *Bioresource technology*, v. 101, n. 21, pp. 8406–15, 2010.

[10] KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; et al. "Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester". *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 12, pp. 2641–2647, 2010.

[11] GU, S.-Y.; ZHANG, K.; REN, J.; et al. "Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends". *Carbohydrate Polymers*, v. 74, n. 1, pp. 79–85, 2008.

[12] CHIU, H.T.; HUANG, S.Y.; CHEN, Y.F.; et al. "Heat treatment effects on the mechanical properties and morphologies of poly (Lactic Acid)/Poly (Butylene Adipate-co-terephthalate) blends". *International Journal of Polymer Science*, v. 2013, 2013.

[13] LIN, S.; GUO, W.; CHEN, C.; et al. "Mechanical properties and morphology of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification". *Materials & Design*, v. 36, pp. 604–608, 2012.

[14] 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, pp. 1898–1914, 2012.

[15] ZHANG, N.; ZENG, C.; WANG, L.; et al. "Preparation and Properties of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blend with Epoxy-Functional Styrene Acrylic Copolymer as Reactive Agent". *Journal of Polymers and the Environment*, v. 21, pp. 286–292, 2013.

[16] LOPEZ-BARRON, C.R.; ROBLEDO-ORTIZ, J.R.; RODRIGUE, D.; et al. "Film Processability, Morphology, and Properties of Polyamide-6/Low Density Polyethylene Blends". *Journal of Plastic Film and Sheeting*, v. 23, n. 2, pp. 149–169, 2007.

[17] PAPAGEORGIOU, G.Z.; ACHILIAS, D.S.; NANAKI, S.; et al. "PLA nanocomposites: Effect of filler type on non-isothermal crystallization". *Thermochimica Acta*, v. 511, n. 1-2, pp. 129–139, 2010.

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

[19] GARLOTTA, D. "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)". *Journal of Polymers and the Environment*, v. 9, n. 2, pp. 63–84, 2001.

[20] NIEDDU, E.; MAZZUCCO, L.; GENTILE, P.; et al. "Preparation and biodegradation of clay composites of PLA". *Reactive and Functional Polymers*, v. 69, n. 6, pp. 371–379, 2009.

[21] RASAL, R.M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D.E. "Poly(lactic acid) modifications". *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. 35, pp. 338–356, 2010.

[22] NAJAFI, N.; HEUZEY, M.C.; CARREAU, P.J.; et al. "Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders". *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, n. 4, pp. 554–565, 2012.

[23] CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; et al. "Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties". *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 2, pp. 116–125, 2010.

[24] MIHAI, M.; HUNEAULT, M.A.; FAVIS, B.D. "Rheology and extrusion foaming of chain-branched poly(lactic acid)". *Polymer Engineering & Science*, v. 50, n. 3, pp. 629–642, 2010.

[25] LIN, S.; GUO, W.; CHEN, C.; et al. "Mechanical properties and morphology of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification". *Materials & Design*, v. 36, pp. 604–608, 2012.

[26] YUAN, H.; LIU, Z.; REN, J. "Preparation, characterization, and foaming behavior of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate- co -butylene terephthalate) blend". *Polymer Engineering & Science*, v. 49, n. 5, pp. 1004–1012, 2009.

[27] KANZAWA, T.; TOKUMITSU, K. "Mechanical properties and morphological changes of poly(lactic acid)/polycarbonate/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend through reactive processing". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 121, n. 5, pp. 2908–2918, 2011.

[28] PILLA, S.; KRAMSCHUSTER, A.; YANG, L.; et al. "Microcellular injection-molding of polylactide with chain-extender". *Materials Science and Engineering: C*, v. 29, n. 4, pp. 1258–1265, 2009.

[29] CORRE, Y.-M.; DUCHET, J.; REIGNIER, J.; et al. "Melt strengthening of poly (lactic acid) through reactive extrusion with epoxy-functionalized chains". *Rheologica Acta*, v. 50, n. 7-8, pp. 613–629, 2011.

[30] SIGNORI, F.; COLTELLI, M.-B.; BRONCO, S. "Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing". *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, n. 1, pp. 74–82, 2009.

[31] JANG, M.O.; KIM, S.B.; NAM, B.U. "Transesterification effects on miscibility polycarbonate/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends". *Polymer Bulletin*, v. 68, pp. 287–298, 2012.

[32] XIAO, H.; LU, W.; YEH, J.-T. "Crystallization Behavior of Fully Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, n. 6, pp. 3754–3763, 2009.

[33] SHI, X.Q.; ITO, H.; KIKUTANI, T. "Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers". *Polymer*, v. 46, pp. 11442–11450, 2005.

[34] ZHOU, X.; MOHANTY, A.; MISRA, M. "A New Biodegradable Injection Moulded Bioplastic from Modified Soy Meal and Poly (butylene adipate- co-terephthalate): Effect of Plasticizer and Denaturant". pp. 615–622, 2013.

[35] 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, pp. 336–349, 2014.

[36] UTRACKI, L.A. "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology". *Muunich*: Hanser, 1990.

[37] PAUL, D.R.; BUCKNALL, C.B. "Polymer blends: Formulation, Volume 1". *Universidade de Michigan*: 2000.

[38] FOLKES, M.J.; HOPE, P.S. "Polymer Blends and Alloys". *Cambridge*: 1993.

[39] MACAÚBAS, P.H..; DEMARQUETTE, N.. "Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers". *Polymer*, v. 42, n. 6, pp. 2543–2554, 2001.

[40] UTRACKI, L.A. "Polymer Blends Handbook, Volume 1". *Dordrecht*: Kluwer Academic Pub, 2002.

[41] Horák, Z., Fortelný, I., et al. "Polymer Blends". In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2002,

[42] SCOTT, C.; MACOSKO, C.W. "Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending". *Polymer*, v. 36, n. 3, pp. 461–470, 1995.

[43] PUYVELDE, P. VAN; VELANKAR, S.; MOLDENAERS, P. "Rheology and morphology of compatibilized polymer blends". *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, v. 6, pp. 457–463, 2001.

[44] RIEMANN, R.-E.; CANTOW, H.-J.; FRIEDRICH, C. "Rheological investigation of form relaxation and interface relaxation processes in polymer blends". *Polymer Bulletin*, v. 36, n. 5, pp. 637–643, 1996.

[45] LACROIX, C.; BOUSMINA, M.; CARREAU, P.J.; et al. "Properties of PETG/EVA blends: 1. Viscoelastic, morphological and interfacial properties". *Polymer*, v. 37, n. 14, pp. 2939–2947, 1996.

[46] GRAEBLING, D.; MULLER, R.; PALIERNE, J.F. "Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids". *Macromolecules*, v. 26, n. 2, pp. 320–329, 1993.

[47] BAKER, W.E.; SCOTT, C.E.; et al. "Reactive Polymer Blending". Cincinnati: Hanser, 2001.

[48] KONING, C. "Strategies for compatibilization of polymer blends". *Progress in Polymer Science*, v. 23, n. 4, pp. 707–757, 1998.

[49] HEMELRIJCK, E. VAN; PUYVELDE, P. VAN; VELANKAR, S.; et al. "Interfacial elasticity and coalescence suppression in compatibilized polymer blends". *Journal of Rheology*, v. 48, pp. 143, 2004.

[50] STARÝ, Z.; PEMSEL, T.; BALDRIAN, J.; et al. "Influence of a compatibilizer on the morphology development in polymer blends under elongation". *Polymer*, v. 53, n. 9, pp. 1881–1889, 2012.

[51] PUYVELDE, P. VAN; MOLDENAERS, P. "Rheology and morphology development in immiscible polymer blends". *Rheology Reviews*, pp. 101 – 145, 2005.

[52] Hemelrijck, E. Van, Puyvelde, P. Van, Macosko, C.W., & Moldenaers, P. (2005). The effect of block copolymer architecture on the coalescence and interfacial elasticity in compatibilized polymer blends. *Journal of Rheology*, 49, 783.

[53] CAMPBELL, G.A.; KANAI, T. "Film Processing". *Munich*: Hanser Publishers, 2001.

[54] BRETAS, R.E.S.; AVILA, M.A.D. "Reologia de polímeros fundidos". *São Carlos*: EdUFSCar, 2005.

[55] ROSATO, D. V "Extruding Plastics: A Practical Processing Handbook". *Massachusetts*: Kluwer Academic Publishers, 1998.

[56] HAN, C.D. "Rheology and Processing of Polymeric Materials : Volume 1: Polymer Rheology". Oxford University Press, 2007.

[57] JIANG, L.; WOLCOTT, M.P.; ZHANG, J. "Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends.". *Biomacromolecules*, v. 7, n. 1, pp. 199–207, 2006.

[58] COLTELLI, M.-B.; BRONCO, S.; CHINEA, C. "The effect of free radical reactions on structure and properties of poly(lactic acid) (PLA) based blends". *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 3, pp. 332–341, 2010.

[59] MA, P.; CAI, X.; ZHANG, Y.; et al. "In-situ compatibilization of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by using dicumyl peroxide as a free-radical initiator". *Polymer Degradation and Stability*, v. 102, pp. 145–151, 2014.

[60] SIRISINHA, K.; SOMBOON, W. "Melt characteristics, mechanical, and thermal properties of blown film from modified blends of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and poly(lactide)". *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 4986–4992, 2011.

[61] GIRDTHEP, S.; WORAJITTIPHON, P.; MOLLOY, R.; et al. "Biodegradable nanocomposite blown films based on poly (lactic acid) containing silver-loaded kaolinite : A route to controlling moisture barrier property and silver ion release with a prediction of extended shelf life of dried longan". *Polymer*, v. 55, n. 26, pp. 6776–6788, 2014.

[62] MU, C.; XUE, L.; ZHU, J.; et al. "Mechanical and Thermal Properties of Toughened Poly(L-lactic) Acid and Lignin Blends". *BioResources*, v. 9, n. 3, pp. 5557–5566, 2014.

[63] KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M. "Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC". *Polymer Testing*, v. 27, n. 1, pp. 55–60, 2008.

[64] WU, C.-S. "Characterization of cellulose acetate-reinforced aliphatic–aromatic copolyester composites". *Carbohydrate Polymers*, v. 87, n. 2, pp. 1249–1256, 2012.

[65] ZHOU, Z.F. "Chain extension and branching of poly(L-lactic acid) produced by reaction with a DGEBA-based epoxy resin". *eXPRESS Polymer Letters*, v. 1, n. 11, pp. 734–739, 2007.

[66] MALLET, B.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. "Improvement of blown film extrusion of poly(Lactic Acid): Structure-Processing-Properties relationships". *Polymer Engineering & Science*, v. 54, n. 4, pp. 840–857, 2014.

[67] INCARNATO, L.; SCARFATO, P.; MAIO, L. DI; et al. "Structure and rheology recycled PET modified by reactive extrusion". *Polymer*, v. 41, pp. 6825–6831, 2000.

[68] LÓPEZ-BARRÓN, C.R.; MACOSKO, C.W. "Rheology of compatibilized immiscible blends with droplet-matrix and cocontinuous morphologies during coarsening". *Journal of Rheology*, v. 58, pp. 1935–1953, 2014.

[69] SCHRAMM, G. "Reologia e Reometria - Fundamentos Teóricos e Práticos". *São PAulo*: ARTLIBER, 2006.

[70] HAN, C.D. "Rheology and Processing of Polymeric Materials : Volume 2: Polymer Processing". *New York*: Oxford University Press, 2007.

[71] WU, C.-S. "Utilization of peanut husks as a filler in aliphatic–aromatic polyesters: Preparation, characterization, and biodegradability". *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, n. 11, pp. 2388–2395, 2012.

[72] MA, P.M.; WANG, R.Y.; WANG, S.F.; et al. "Effects of fumed silica on the crystallization behavior and thermal properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 108, n. 3, pp. 1770–1777, 2008.

[73] GAN, Z.; KUWABARA, K.; YAMAMOTO, M.; et al. "Solid-state structures and thermal properties of aliphatic–aromatic poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters". *Polymer Degradation and Stability*, v. 83, n. 2, pp. 289–300, 2004.

[74] EBNESAJJAD, S. "Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology and Applications". *Amsterdam*: Elsevier, 2012.

[75] EVSTATIEV, M.; SIMEONOVA, S.; FRIEDRICH, K.; et al. "MFC-structured biodegradable poly(l-lactide)/poly(butylene adipate-co-terephatalate) blends with improved mechanical and barrier properties". *Journal of Materials Science*, v. 48, n. 18, pp. 6312–6330, 2013.

[76] FAGHIHI, F.; MORSHEDIAN, J.; RAZAVI-NOURI, M.; et al. "Dynamic Rheological and Mechanical Behaviours of Poly(dimethylsiloxane)/Low Density Polyethylene Immiscible Blends: Interfacial Modification via Reactive Blending Blending". v. 17, n. 10, pp. 755–765, 2008.

[77] WU, S. "Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening". *Polymer*, v. 26, n. 12, pp. 1855–1863, 1985.

[78] BUCKNALL, C.B.; CLAYTON, D.; KEAST, W. "Rubber-toughening of plastics". *Journal of Materials Science*, v. 8, n. 4, pp. 514–524, 1973.

[79] DONG, W.; ZOU, B.; YAN, Y.; et al. "Effect of chain-extenders on the properties and hydrolytic degradation behavior of the poly(lactide)/ poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends". *International Journal of Molecular Sciences*, v. 14, pp. 20189–20203, 2013.