



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



RODRIGO DENIZARTE DE OLIVEIRA POLKOWSKI

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE BLENDS DE BIOPOLIAMIDAS
PA610 E PA1010 E ANÁLISE DE MISCIBILIDADE

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL
Junho de 2019

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE BLENDA DE BIOPOLIAMIDAS
PA610 E PA1010 E ANÁLISE DE MISCIBILIDADE**

Rodrigo Denizarte de Oliveira Polkowski

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

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Junho de 2019

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Polkowski, Rodrigo Denizarte de Oliveira

P769e Estudo das propriedades de blendas de biopoliamidas
PA610 e PA1010 e análise de miscibilidade / Rodrigo
Denizarte de Oliveira Polkowski ; orientador Marcelo
Massayoshi Ueki. – São Cristóvão, 2019.

103 f. : il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Engenharia de materiais. 2. Polímeros. 3. Misturas
(Química). I. Ueki, Marcelo Massayoshi, orient. II. Título.

CDU 620

“ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE BLENDS DE BIOPOLIAMIDAS PA610 E
PA1010 E ANÁLISE DE MISCIBILIDADE”

Rodrigo Denizarte de Oliveira Polkowski

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:



Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki



Profa. Dra. Joice Batista Azevedo



Prof. Dr. José Kaio Max Alves do Rego



Prof. Dr. Luís Eduardo Almeida



Prof. Dr. Wilton Walter Batista

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Junho/2019

Dedico esse trabalho à minha esposa Ana Clara e aos meus filhos por todo carinho, apoio, paciência e compreensão.

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Ana Clara pelo constante incentivo, ao meu filho Guilherme e minhas filhas Lara e Letícia por todo carinho e por toda compreensão nos momentos de ausência.

À Deus por estar ao meu lado, me fortalecendo e conduzindo nessa caminhada.

À minha família e amigos pelo grande incentivo e apoio de sempre.

Ao meu professor e orientador Marcelo Ueki pelos ensinamentos, apoio, sugestões, cobranças, dedicação e entusiasmo ao trabalho que nos impulsiona a aprender, amadurecer e crescer como profissionais.

A todos os professores, amigos e colegas da pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFS, principalmente à professora Zora Ionara, pelo convívio e aprendizado.

Aos membros da banca por terem aceitado o nosso convite e pela disponibilidade em contribuir para melhoria constante desse estudo.

À Evonik do Brasil, Ford Motor Company e SENAI/Cimatec por todo suporte dispendido durante a execução deste trabalho.

RESUMO

Resumo da Tese apresentada ao P2CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE BLENDS DE BIOPOLIAMIDAS PA610 E PA1010 E ANÁLISE DE MISCIBILIDADE

Rodrigo Denizarte de Oliveira Polkowski

Junho/2019

No presente trabalho, blends com polímeros de base biológica (biopoliamidas) foram produzidas em diversas concentrações, visando identificar a existência de interação entre os elementos constituintes e o resultado dessa interação em suas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas. A preparação das blends das biopoliamidas 610 e 1010 (PA610 e PA1010) foi realizada por mistura mecânica no estado fundido pelo processo de extrusão. Os corpos de prova para caracterização dessas blends foram moldados por injeção e as condições de teste (temperatura, umidade relativa, tempo de acondicionamento, etc) seguiram os critérios definidos pela norma ISO 291 (2008).

Os resultados experimentais mostraram que não houve perda ou degradação das propriedades mecânicas, apresentando valores intermediários aos polímeros puros. Através dos ensaios de DMTA foi possível identificar uma única temperatura de transição vítrea (T_g) para cada formulação, sugerindo miscibilidade na fase amorfa das blends avaliadas. Nas curvas de DSC foi observada a cristalização de ambos componentes, porém não foi possível visualizar a presença de domínios significativos na análise morfológica das blends (MEV e POM), caracterizando uma mistura homogênea e com boa dispersão dos componentes. Através da confirmação de depressão das temperaturas de fusão no equilíbrio e da obtenção de valores negativos para os parâmetros de interação (χ_{12}) desses materiais, foi possível evidenciar a existência de miscibilidade dessas biopoliamidas em todas as composições analisadas.

Palavras Chaves: Blends Poliméricas, Biopoliamidas, Náilon, Miscibilidade

ABSTRACT

Abstract of Thesis presented to P2CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.)

STUDY OF THE PROPERTIES OF BIOPOLYAMIDE BLENDS (PA610 AND PA1010) AND MISCIBILITY ANALYSIS

Rodrigo Denizarte de Oliveira Polkowski

June/2019

In the present work, blends with biobased polymers (biopolyamides) were produced in several concentrations, aiming to identify the existence of interaction between the constituent elements and the effect of this interaction in their thermal, mechanical and morphological properties. The blends of biopolyamides 610 and 1010 (PA610 and PA1010) were prepared by mechanical mixing in the molten state by extrusion process. The specimens for blend characterization were prepared by injection molding process and the test conditions (temperature, relative humidity, holding time, etc.) followed the procedures prescribed by ISO 291 (2008).

The experimental results revealed that there was no loss or degradation of mechanical properties, presenting intermediate values to the pure polymers. Through the DMTA testing it was possible to identify a single glass transition temperature (T_g) for each formulation, suggesting miscibility in the amorphous phase of the PA610/PA1010 blends. In the DSC curves, the crystallization of both components was observed, however, it was not possible to visualize the presence of significant domains in the morphological analysis of the blends (SEM and POM), characterizing a homogeneous mixture with good dispersion of the components. By confirming the depression of the equilibrium melting temperatures and obtaining negative values for the interaction parameters (χ_{12}) of these materials, it was possible to evidence that blends of the biopolyamides 610 and 1010 are fully miscible in all compositions.

Key Words: Polymer Blends, Biopolyamides, Nylon, Miscibility

SUMÁRIO

RESUMO.....	7
ABSTRACT	8
SUMÁRIO.....	9
ÍNDICE DE FIGURAS.....	11
ÍNDICE DE TABELAS.....	14
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo Geral.....	17
2.2 Objetivos Específicos.....	17
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
3.1 Poliamidas	18
3.2 Biopoliamidas ou Poliamidas de Fontes Renováveis	25
3.3 Blendas Poliméricas	30
3.3.1 Miscibilidade de Blendas Poliméricas	33
3.3.2 Métodos para Avaliar Miscibilidade	39
3.3.2.1 Propriedades Mecânicas.....	39
3.3.2.2 Temperatura de Transição Vítrea (Tg)	41
3.3.2.3 Depressão da Temperatura de Fusão no Equilíbrio (Tm°)	44
3.3.2.4 Parâmetro de Interação de Flory-Huggins (χ_{12})	45
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	47
4.1 Blendas com Biopoliamidas e Análise de Miscibilidade	47
5 MATERIAIS E METODOLOGIA.....	50
5.1 Materiais	50
5.2 Metodologia	51
5.2.1 Composição das Blendas	51
5.2.2 Mistura das Biopoliamidas pelo Processo de Extrusão	52
5.2.3 Preparação dos Corpos de Prova Através de Moldagem por Injeção	53

5.2.4 Métodos de Caracterização	55
5.2.4.1 Ensaios Mecânicos: Tração e Impacto.....	56
5.2.4.2 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	57
5.2.4.3 Difração de Raios X (DRX)	58
5.2.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	60
5.2.4.4.1 Determinação da Temperatura de Fusão no Equilíbrio (T_m°)	62
5.2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
5.2.4.6 Microscopia Óptica com Luz Polarizada (POM)	65
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
6.1 Ensaios Mecânicos: Tração e Impacto.....	68
6.2 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	72
6.3 Difração de Raios X (DRX)	75
6.4 Caracterização Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	77
6.4.1 Caracterização Térmica das Blendas PA610/PA1010.....	77
6.4.2 Determinação da Temperatura de Fusão no Equilíbrio (T_m°)	82
6.4.2.1 Determinação do Parâmetro de Interação de Flory-Huggins (χ_{12})	86
6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	88
6.6 Microscopia Óptica com Luz Polarizada (POM).....	89
7 CONCLUSÕES.....	92
8 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
ANEXO I – Planilha de Cálculo para Determinação do Parâmetro de Interação de Flory-Huggins (χ_{12}).....	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Wallace Hume Carothers (1896-1937). (ACS, 2019).	18
Figura 2 – Reação de Condensação de Ácidos Dicarboxílicos com Diaminas.	19
Figura 3 – Reação de Condensação de Aminoácidos como Monômeros Bifuncionais.	19
Figura 4 – Polimerização por Abertura de Anéis de Lactamas.	19
Figura 5 – Representação da Estrutura Química das Poliamidas. (a) Poliamida 12 – tipo AB. (b) Poliamida 612 – tipo AABB. (Adaptado de ENDRES e SIEBERT-RATHS, 2011).	21
Figura 6 – Representação da ponte de Hidrogênio em Poliamidas. (Adaptado de KOHAN <i>et al.</i> , 2016).	22
Figura 7 – Representação da Estrutura Cristalina da PA66. (Adaptado de BUNN e GARNER, 1947).	24
Figura 8 – Classificação dos Bioplásticos. (Adaptado de EUROPEAN-BIOPLASTICS (2019).	25
Figura 9 – Planta Mamoneira (<i>ricinus communis</i>). (HUSSEIN <i>et al.</i> , 2015).	27
Figura 10 – Estrutura Molecular do Óleo de Mamona. (GANDINI e LACERDA, 2015).	28
Figura 11 – Rota de Produção das Biopoliamidas a partir de Óleo de Rícino	29
Figura 12 – Classificação de Blendas Poliméricas. (Adaptado de UTRACKI, 1989). ..	33
Figura 13 – Modelo de Rede para a Entropia Combinatorial de Mistura. Adaptado de PAUL e SPERLING (1986).	36
Figura 14 – Miscibilidade de Blendas (Polímero 1 & Polímero 2). (a) Blendas Imiscíveis (b) Blendas Miscíveis. (Adaptado de GROSBERG e KHOKLOV (1997).	37
Figura 15 – Miscibilidade de Blendas Poliméricas pela Avaliação do E'. (a) Blendas Miscíveis (b) Blendas Imiscíveis, (Gráficos E' vs. Temperatura). (Adaptado de ROBESON (2007).	41
Figura 16 – Miscibilidade de Blendas Poliméricas pela Avaliação da Tg. (a) Blendas Miscíveis (b) Blendas Imiscíveis, (Gráficos tan δ vs. Temperatura). (Adaptado de KALOGERAS (2016)	43

Figura 17 – Gráfico Hoffman-Weeks para Determinação de T_m° . (Adaptado de PAUL e SPERLING (1986).	45
Figura 18 – Estrutura Química dos Biopoliamidas (a) PA610 e (b) PA1010. (Adaptado de QUILES-CARRILLO <i>et al.</i> (2017).	50
Figura 19 – Fluxograma das Etapas de Mistura e Moldagem das Blendas	51
Figura 20 – Extrusora Monorosca Wortes MEX 30	53
Figura 21 – Injetora Battenfeld HM 45/210.....	54
Figura 22 – Métodos de Caracterização das Blendas PA610/PA1010.....	55
Figura 23 – Máquina Universal de Ensaio Instron 3365	56
Figura 24 – Pêndulo Instron CEAST 9050	57
Figura 25 – Espectrômetro Anton Paar MCR302.....	58
Figura 26 – Difratorômetro raio X Shimadzu XRD-6000.....	59
Figura 27 – Calorímetro Exploratório Diferencial Netzsch 200 F3 Maia.....	60
Figura 28 – Procedimento para Caracterização Térmica por DSC.....	61
Figura 29 – Ciclo Térmico para Cristalização Isotérmica	64
Figura 30 – Microscópio JEOL JSM-6330F.....	65
Figura 31 – Filmes das Biopoliamidas para Microscopia Óptica (POM).	66
Figura 32 – <i>Hot Stage</i> Mettler com Controlador de Temperatura.....	67
Figura 33 – Microscópio Óptico Olympus BX51.....	67
Figura 34 – Módulo de Elasticidade das Blendas.....	70
Figura 35 – Tensão no Escoamento das Blendas.....	70
Figura 36 – Resistência ao Impacto das Biopoliamidas	71
Figura 37 – Módulo de Armazenamento (E') das Blendas	73
Figura 38 – <i>Damping</i> ($\tan \delta$) das Biopoliamidas.....	74
Figura 39 – Difractogramas de Raios X para as Blendas PA610/PA1010.....	76
Figura 40 – Termograma de Resfriamento das blendas.	79
Figura 41 – Termograma do 2º Aquecimento das blendas.	81
Figura 42 – Termogramas de Cristalização Isotérmica da PA610.....	83
Figura 43 – Comparativo de Cristalização da PA610 Pura e nas Blendas. $T_i = 204^\circ\text{C}$ 84	

Figura 44 – Gráfico Hoffman-Weeks para PA610 Pura e Blendas com PA1010	85
Figura 45 – Parâmetros de Flory-Huggins – Blendas PA610/PA1010.....	87
Figura 46 – Microscopia da Blenda 50PA1010. (Ampliação: 500x).....	88
Figura 47 – Microscopia Óptica – Esferulito PA610. (Ampliação: 200x, 50 μ m).	89
Figura 48 – Microscopia Óptica – PA610 Pura e Blendas PA610/PA1010. (Ampliação: 200x, 50 μ m).....	90
Figura 49 – Microscopia Óptica – PA610 Pura e Blendas com PA1010. (Ampliação: 100x, 100 μ m).....	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Principais Monômeros para Obtenção de Poliamidas. (MCKEEN, 2014). ..	20
Tabela 2 – Propriedades das Principais Poliamidas Comerciais. (KABASCI, 2014). ..	22
Tabela 3 – Parâmetros de Rede – Poliamidas. (BRANDRUP, IMMERGUT e GRULK, 1999; BUNN e GARNER, 1947; INOUE e HOSHINO, 1973; JONES <i>et al.</i> , 1997; KOHAN <i>et al.</i> , 1995; ZHISHEN <i>et al.</i> , 1993).....	24
Tabela 4 – Informações Técnicas das Biopoliamidas PA610 e PA1010. (Adaptado de EVONIK (2019).....	50
Tabela 5 – Composição e Designação das Formulações	52
Tabela 6 – Condições de Moldagem dos Corpos de Prova.....	54
Tabela 7 – Parâmetros para Cristalização Isotérmica	63
Tabela 8 – Propriedades Mecânicas das Blendas de Biopoliamidas.....	68
Tabela 9 – Resultados de Difração de Raios X – PA610/PA1010.....	75
Tabela 10 – Propriedades Térmicas das Blendas PA610/PA1010.....	77
Tabela 11 – Valores de T _m ° para PA610 e Blendas PA610/PA1010	86
Tabela 12 – Valores Calculados de χ_{12} para as Blendas PA610/PA1010	87

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos uma atenção especial tem sido dada para a proteção do meio-ambiente, evidenciada por um maior compromisso dos governantes com a redução dos níveis de emissões de dióxido de carbono e com o uso eficiente de energia, principalmente pelo inevitável esgotamento dos recursos fósseis. Nesse sentido, os plásticos de engenharia produzidos a partir de fontes renováveis, chamados de "bioplásticos" ou "biopolímeros", estão sendo considerados como alternativas viáveis para aplicações de alta exigência, como é o caso das biopoliamidas utilizadas na confecção componentes automotivos estruturais; que apresentam menor densidade, elevada resistência química e mecânica, e maior estabilidade dimensional em comparação com a maioria dos plásticos derivados do petróleo (BREHMER, 2014; ENDRES, 2017; GREENE, 2014; HUISMAN e HAVENITH, 2011; KIZILTAS e LEE, 2014; MOHANTY, MISRA e DRZAL, 2002).

Dependendo das exigências de cada aplicação (temperatura de trabalho, resistência a intempéries, etc), a formação de blendas dessas biopoliamidas pode responder com maior flexibilidade e agilidade às necessidade do mercado, pois permite a obtenção de materiais com propriedades distintas e com menor custo de desenvolvimento, ao contrário dos longos processos de pesquisa e sintetização de polímeros completamente novos. Por outro lado, existe uma questão chave que precisa ser levada em consideração para o sucesso dessas blendas: a dependência de apresentar uma morfologia de fases apropriada. Nesse sentido, a formação de blendas com propriedades adequadas à aplicação pretendida dependerá em grande escala do grau de miscibilidade e interação dos seus polímeros constituintes (BARLOW e PAUL, 1981; BREHMER, 2014; BRYDSON, 1999; MANIAS e UTRACKI, 2014; OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979).

Estudos recentes analisaram miscibilidade de biopoliamidas derivadas do óleo de mamona e os resultados obtidos demonstraram elevada interação entre elas. Em 2013, Ruehle e colaboradores avaliaram as propriedades físico-químicas de blendas de PA610/PA11 e Dorgan e colaboradores em 2016 investigaram a morfologia e as propriedades resultantes da PA610 misturada com PA410 (DORGAN *et al.*, 2016; RUEHLE *et al.*, 2013). Os valores encontrados em ambos os estudos evidenciaram a existência de miscibilidade entre os componentes. De uma forma geral, a semelhança na estrutura química dos polímeros indica a possibilidade de formação de blendas miscíveis, porém não é condição suficiente para confirmar de forma isolada tal

comportamento. As condições experimentais (processamento) da mistura e a composição da blenda (formulação) também são fatores relevantes que devem ser considerados para reforçar e ratificar a condição de miscibilidade (UTRACKI, 1989). Dessa forma, esse trabalho pretende contribuir com informações relevantes sobre as propriedades e o grau de miscibilidade das blendas de biopoliamidas PA610 e PA1010, determinando o nível de interação, a morfologia e as propriedades físico-químicas das blendas resultantes. Como exemplo, essas informações de miscibilidade são consideravelmente importantes para a indústria automotiva (aplicação de longa duração), pois a maioria das construções de linhas de combustível são feitas com diferentes camadas de poliamidas, utilizando materiais de ligação entre elas. O uso de uma mistura miscível de poliamidas, evita a necessidade de agentes de compatibilização, o que torna essas biopoliamidas uma solução mais econômica em comparação com o atual design de múltiplas camadas, além de ser uma alternativa renovável e sustentável as poliamidas de base petroquímica.

Nesse estudo serão estudadas blendas de PA610/PA1010 em diferentes concentrações e as propriedades térmicas, mecânicas e termo dinâmico-mecânicas foram avaliadas e comparadas com micrografias para entender o comportamento dos materiais no composto; desta forma, será conhecido o comportamento termodinâmica de fases da mistura (miscibilidade) e sua correlação com as propriedades mecânicas e térmicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o grau de miscibilidade existente entre as biopoliamidas PA610 e PA1010, determinando o nível de interação, a morfologia e as propriedades físico-químicas das blendas resultantes.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar blendas de PA610/PA1010 em diferentes concentrações identificando o impacto sobre a morfologia gerada e sobre as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais resultantes;
- b) Avaliar o comportamento termodinâmico das blendas de PA610/PA1010 através do método de depressão do ponto de fusão pelo processo de cristalização isotérmica;
- c) Determinar o comportamento termodinâmico das blendas através de cálculos teóricos dos parâmetros de interação de Flory-Huggins;
- d) Verificar a miscibilidade das blendas, tanto no estado sólido quanto no estado fundido.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Poliamidas

Como resultado de extensos estudos em polimerização, Wallace Hume Carothers (Figura 1) e seus colaboradores, desenvolveram mais de oitenta tipos de poliamidas, sendo a mais conhecida a Poliamida 66 (ou *nylon*) por ser um material cujas propriedades foram consideradas apropriadas para uso em vestuário (material que poderia ser torcido ou lavado sem o risco de encolher). Fibras retiradas dessa substância (PA66) eram resistentes ao calor e possuíam resistência à tração maior do que os materiais naturais conhecidos até então, como o algodão e a seda. Esta invenção culminou na primeira patente para a produção de poliamidas sintéticas em 1938, e sua subsequente introdução comercial em 1939 (CAROTHERS, 1938; GRATZER, 2009; KOHAN *et al.*, 2016).



Figura 1 – Wallace Hume Carothers (1896-1937). (ACS, 2019).

Carothers para sintetizar a Poliamida 66 partiu da reação de policondensação de uma diamina ($\text{H}_2\text{N}-\text{R}'-\text{NH}_2$) com um ácido dicarboxílico ($\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$). Nesse processo, os grupos ácidos reagem com os grupos aminas para formar repetidos grupos “amidas” ($\text{R}-\text{CONH}$), sendo esse último o principal grupo químico da família das poliamidas. Em consequência dessa reação de policondensação, moléculas de água são formadas quando o polímero é formado. Além desse processo de sintetização, existem ainda outras rotas de fabricação de poliamidas, porém de considerável relevância comercial podem ser citadas a polimerização por abertura de anel de lactamas e a policondensação de aminoácidos (BRYDSON, 1999; ENDRES e SIEBERT-RATHS, 2011; JIANG e LOOS, 2016; MARK, 2003; MCKEEN, 2014; WINNACKER e RIEGER, 2016). As Figuras 2, 3 e 4 (ENDRES e SIEBERT-RATHS, 2011) apresentam as três rotas de sintetização mencionadas acima e a Tabela 1 lista os principais monômeros utilizados para obtenção de poliamidas.

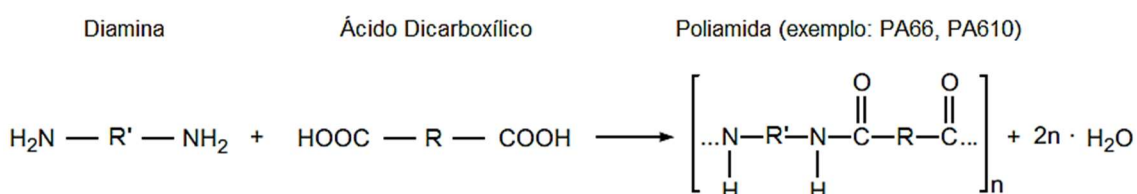


Figura 2 – Reação de Condensação de Ácidos Dicarboxílicos com Diaminas.

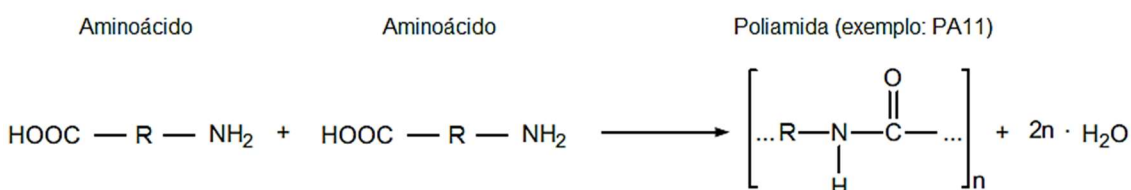


Figura 3 – Reação de Condensação de Aminoácidos como Monômeros Bifuncionais.

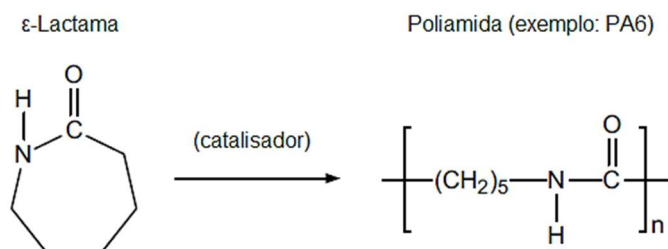
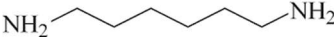
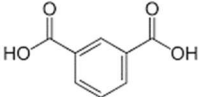
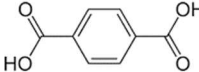
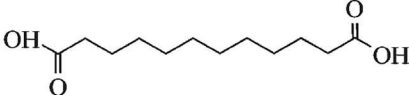
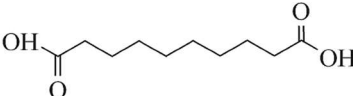
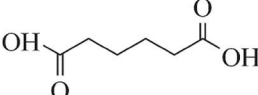
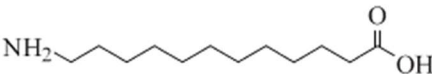
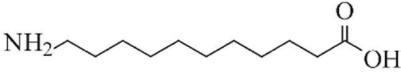
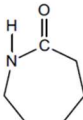


Figura 4 – Polimerização por Abertura de Anéis de Lactamas.

Tabela 1 – Principais Monômeros para Obtenção de Poliamidas. (MCKEEN, 2014).

Descrição	Estrutura
1,6-Hexametilenodiamina	
1,4-Diaminobutano	
Ácido Isoftálico	
Ácido Tereftálico	
1,12-Ácido Dodecanóico	
Ácido Sebáico	
Ácido Adípico	
Ácido Aminoláurico	
Ácido Aminoundecanóico	
Caprolactama	

A nomenclatura das poliamidas é decorrente do número de átomos de carbono presentes entre os grupos amida na cadeia dos monômeros. Esse valor designa o número da poliamida após o prefixo “PA” (exemplo: PA12). A formação desse número depende também do tipo de monômero (diamina, diácido ou aminoácido) utilizado na sintetização da poliamida. O primeiro algarismo (A) representa um grupo amina ($R'-NH_2$), enquanto que o segundo algarismo (B) representa um grupo ácido ($R-COOH$). As poliamidas formadas por aminoácidos (tipo AB) são designadas por um único número, representando o número de átomos de carbono presentes no aminoácido (exemplo: PA6). A utilização de apenas um número para representar os monômeros do tipo AB é porque ambos grupos funcionais ácido e amina estão contidas na mesma molécula. Lactamas são consideradas monômeros do tipo AB, pois são derivados de

aminoácidos. Já as poliamidas formadas por diaminas e diácidos (tipo AABB) são designadas por dois números, em que o primeiro representa a quantidade de carbonos na diamina e o segundo o número de carbonos no diácido (exemplo: PA66) (BREHMER, 2014; KOHAN *et al.*, 2016; KROSCWITZ, 2004; MARK, 2003).

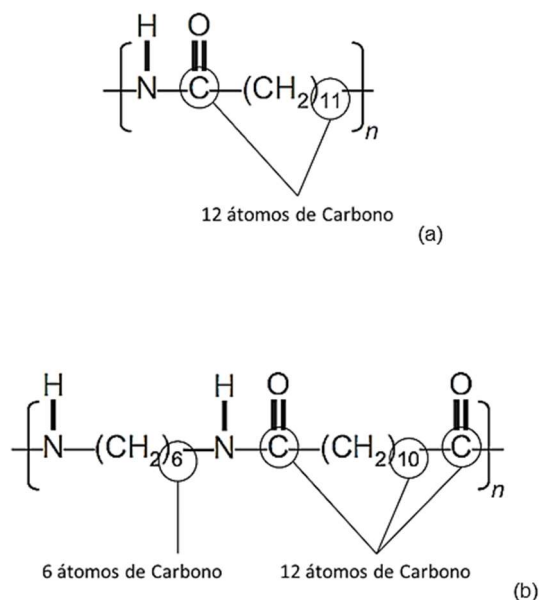


Figura 5 – Representação da Estrutura Química das Poliamidas. (a) Poliamida 12 – tipo AB. (b) Poliamida 612 – tipo AABB. (Adaptado de ENDRES e SIEBERT-RATHS, 2011).

As poliamidas são geralmente classificadas como polímeros de engenharia ou polímeros de alto desempenho, principalmente por suas propriedades mecânicas, resistência química e capacidade de suportar elevadas temperaturas. Essas qualidades são devidas ao seu grau de cristalinidade que é consequência da repetição de grupos polares amida em sua estrutura molecular. A quantidade desses grupos polares possui significativa influência sobre as propriedades finais de cada um dos tipos de poliamida, pois promovem a formação de pontes de hidrogênio ($\text{N-H}\dots\text{O}=\text{C}$) entre as diferentes cadeias do polímero (Figura 6), conferindo elevada atração e energia coesiva entre as mesmas. Desta forma, quanto maior for a concentração de grupos amida, isto é, quanto menor a distância entre os grupos $-\text{CONH}-$, maior será a resistência à tração, maior a rigidez, resistência à fluência, dureza, temperatura de fusão e temperatura de deflexão térmica dessa poliamida. Por outro lado, uma maior densidade desses grupos conduzirá a um maior teor de umidade absorvido pelo material, afetando significativamente a estabilidade dimensional do produto acabado. Essa maior absorção de água proporciona uma redução das forças de atração entre as cadeias, aumentando a

mobilidade molecular e consequentemente a temperatura de transição vítrea (T_g) e o módulo elástico da poliamida (BREHMER, 2014; BRYDSON, 1999; ENDRES e SIEBERT-RATHS, 2011). A Tabela 2 lista algumas dessas propriedades para os principais tipos de poliamidas (BREHMER, 2014).

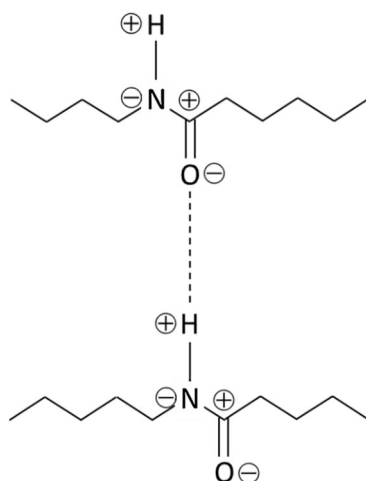


Figura 6 – Representação da ponte de Hidrogênio em Poliamidas. (Adaptado de KOHAN *et al.*, 2016)

Tabela 2 – Propriedades das Principais Poliamidas Comerciais. (KABASCI, 2014).

Poliamidas	Base Biológica	LCA kgCO ₂ eq/kg	Temperaturas (°C)		Tração (MPa)		Absorção Água (%)
	%		T _g	T _m	Tensão Máxima	Módulo	
PA6	0	9.1	47	218	80	3000	10.5
PA66	0	7.9	50	258	72	2500	8.2
PA610	63	4.6	48	206	61	2100	2.9
PA1010	100	4.0	37	191	54	1800	1.8
PA11	100	4.2	42	183	34	1100	1.9
PA12	0	6.9	38	176	45	1400	1.5

Nota 1: LCA = avaliação do nível de emissões geradas de dióxido de carbono durante o ciclo de vida do material (*Life Cycle Assessment*);

Nota 2: T_g = temperatura de transição vítrea (*glass temperature*);

Nota 3: T_m = temperatura de fusão (*melting temperature*).

A estrutura química primária das poliamidas consiste basicamente de grupos amidas (-CONH-) separados por sequências de grupos metilenos (-CH₂-). Quando essas sequências de unidades -CH₂- entre a porção diamina e o segmento de ácido dicarboxílico possuem valores próximos, a formação de pontes de hidrogênio é realizada de forma mais eficaz e completa. Desta forma, a habilidade em desenvolver essas ligações de hidrogênio ou a capacidade dos grupos -NH- em criar tais ligações com os grupos -OH- de cadeias moleculares vizinhas é o fator determinante para a formação das estruturas cristalinas nas poliamidas. Nas homopoliamidas (poliamidas do tipo AB), à temperatura ambiente, mais de 99% dos grupos amida possuem ligações de hidrogênio entre elas, enquanto que nas copoliamidas (tipo AABB) a quantidade atinge valores aproximados a 95% de cadeias ligadas. Com o acréscimo da temperatura, a fração de grupos de amidas livres também aumenta, porém mesmo na fusão da poliamida estima-se uma retenção de pontes de hidrogênio em torno de 20% (JONES *et al.*, 1997; XENOPOULOS e CLARK, 1995).

As cadeias moleculares das poliamidas são orientadas de forma planar e paralelas umas as outras, o que tende a maximizar as pontes de hidrogênio conectando cadeias vizinhas ou segmentos de cadeias, formando extensas camadas planas. Por sua vez, essas extensas camadas empilham-se umas sobre as outras para formar a estrutura cristalina das poliamidas. A simetria mais comum desta estrutura é a α -triclínica com uma unidade química repetida por célula unitária. A diferença entre as poliamidas está basicamente no comprimento do eixo "c", sendo uma dimensão proporcional a quantidade de grupos metilenos em sua unidade de repetição. A Figura 7 é uma representação em perspectiva dos planos cristalográficos da célula unitária da Poliamida 66. Embora quatro cadeias moleculares da PA66 estejam alinhadas ao longo do eixo c, existe apenas uma única unidade química de repetição (-NH-(CH₂)₆-NH-CO-(CH₂)₄-CO-). A Tabela 3 mostra as constantes cristalográficas da PA66 e das principais poliamidas comerciais; valores determinados a temperatura ambiente (BRANDRUP, IMMERGUT e GRULK, 1999; BUNN e GARNER, 1947; DASGUPTA, HAMMOND e GODDARD, 1996; JONES *et al.*, 1997; KROSCWITZ, 2004; XENOPOULOS e CLARK, 1995).

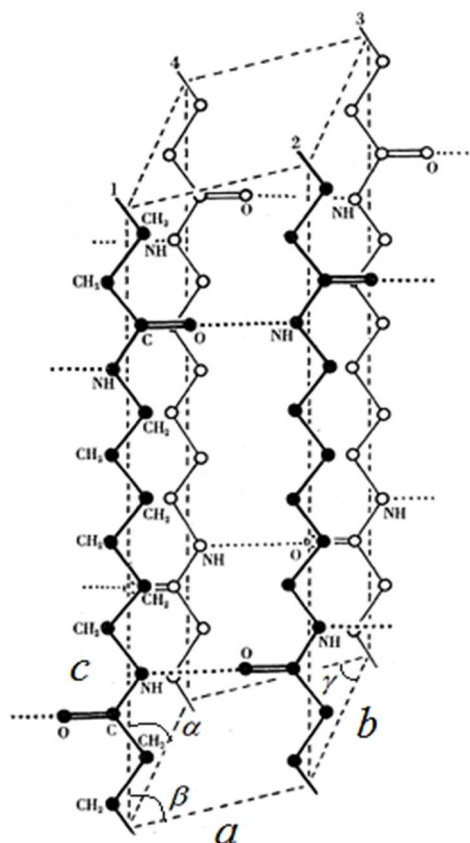


Figura 7 – Representação da Estrutura Cristalina da PA66. (Adaptado de BUNN e GARNER, 1947).

Tabela 3 – Parâmetros de Rede – Poliamidas. (BRANDRUP, IMMERGUT e GRULK, 1999; BUNN e GARNER, 1947; INOUE e HOSHINO, 1973; JONES *et al.*, 1997; KOHAN *et al.*, 1995; ZHISHEN *et al.*, 1993).

Poliamidas	Estrutura	Dimensões (nm)			Ângulos (°)		
		<i>a</i> (100)	<i>b</i> (010/110)	<i>c</i> (001)	α	β	γ
PA6	α -monoclínica	0.956	0.801	1.724	90.0	90.0	67.5
PA66	α -triclínica	0.490	0.540	1.720	48.5	77.0	63.5
PA610	α -triclínica	0.495	0.540	2.240	49.0	76.5	63.5
PA1010	α -triclínica	0.490	0.540	2.780	49.0	77.0	63.5
PA11	α -triclínica	0.490	0.540	1.490	40.0	77.0	63.0
PA12	γ -monoclínica	0.938	3.220	0.487	90.0	121.5	90.0

3.2 Biopolíamidas ou Políamidas de Fontes Renováveis

Bioplásticos podem ser definidos como polímeros de base biológica, polímeros biodegradáveis ou uma mistura de ambos. O termo “base biológica” descreve a parte de um material ou produto que deriva de biomassa, isto é, proveniente de material orgânico, não fóssil, providos de plantas, animais ou micro-organismos. A biomassa é considerada como recurso renovável uma vez que sua taxa de exploração não exceda sua reposição por processos naturais. Dessa forma, os polímeros de base biológica também podem ser classificados como “polímeros de fonte renovável”, desde que o requisito acima seja atendido. Os polímeros biodegradáveis são materiais que podem ser convertidos novamente em biomassa, água e dióxido de carbono através de um processo químico, durante um determinado período de tempo (normalmente 6 meses) e em um ambiente de eliminação especificado (compostagem). De uma forma geral, muitos polímeros de fonte renovável podem ser biodegradáveis, mas nem todos os polímeros biodegradáveis são de fonte renovável, pois alguns podem ser derivados de petróleo (BREHMER, 2014; ENDRES e SIEBERT-RATHS, 2011; EUROPEAN-BIOPLASTICS, 2019; GREENE, 2014; JIANG e LOOS, 2016; MANIAS e UTRACKI, 2014; MOHANTY, MISRA e DRZAL, 2002; PAGACZ *et al.*, 2015). A Figura 8 fornece uma visão geral da classificação dos bioplásticos (EUROPEAN-BIOPLASTICS, 2019).

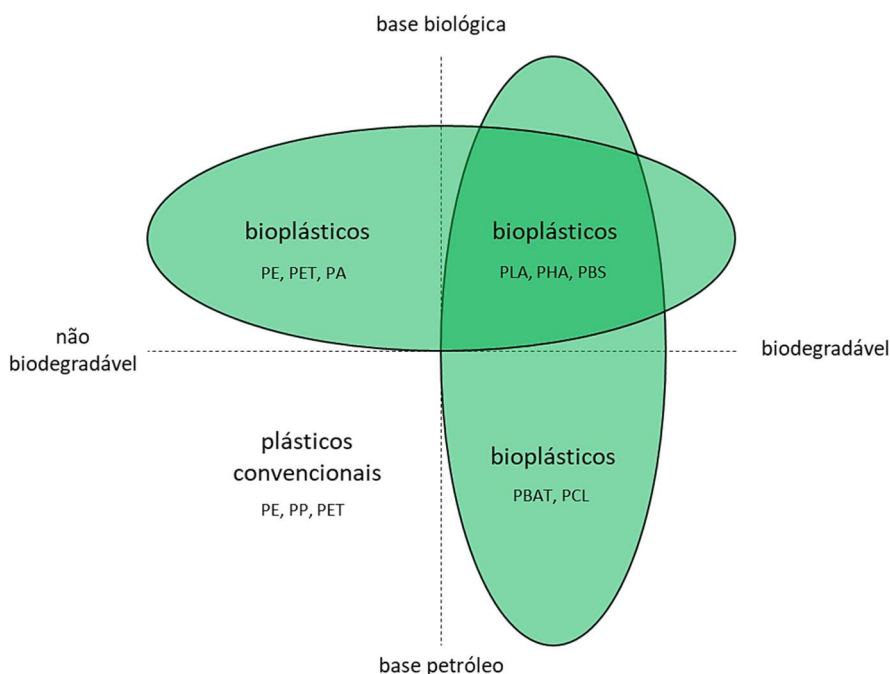


Figura 8 – Classificação dos Bioplásticos. (Adaptado de EUROPEAN-BIOPLASTICS (2019).

Bioplásticos podem ser sintetizados a partir de monômeros providos de diversas fontes disponíveis na natureza, que incluem celulose, amido, quitosana, óleos e gorduras, entre outros. Polímeros de base biológica também podem ser feitos a partir de produtos de fermentação, como o ácido polilático (PLA), polihidroxialcanoato (PHA) e polihidroxibutirato (PHB). A celulose é o polímero natural mais abundante na Terra, constituindo uma fonte praticamente inesgotável de matéria-prima para a fabricação de produtos ecologicamente corretos. Polímeros derivados de celulose podem ser moldados em filmes, fibras e podem cobrir uma grande parte das aplicações de termoplásticos. O amido é um dos materiais de biomassa que pode ser encontrado em raízes, caules e sementes de plantas. As fontes de amido industrial são o milho (82%), o trigo (8%), a batata (5%) e a mandioca (5%). Os polímeros à base de amido possuem uma ampla gama de propriedades, dentre elas sua fácil biodegradabilidade em quase todos os ambientes: solo, água e locais de compostagem. Os óleos derivados de plantas são matérias-primas alternativas de grande importância para obtenção de biomonômeros, principalmente óleos não comestíveis, como o óleo de rícino (*castor oil*), pois não competem diretamente com a cadeia de produção de alimentos, tanto para consumo humano quanto animal (BREHMER, 2014; ENDRES, 2017; ENDRES e SIEBERT-RATHS, 2011; OGUNNIYI, 2006; WINNACKER e RIEGER, 2016; YU, 2009)

As biopoliamidas fazem parte dos polímeros de base biológica que são compostos, no todo ou em parte significativa, de recursos renováveis. Elas possuem rotas de síntese similares as das poliamidas de base petroquímica, porém com a utilização de biomônômeros. Abaixo estão citados alguns exemplos de biopoliamidas e também das rotas de síntese mais usuais (GANDINI e LACERDA, 2015; KUCIEL, KUZNIAR e LIBER-KNEC, 2012; PAGACZ *et al.*, 2015; QUILES-CARRILLO *et al.*, 2017):

- e) Policondensação de diácidos de base biológica e diaminas à base de recursos fósseis (exemplos: PA610, PA410) e de biopoliamidas em que ambos os componentes são obtidos da biomassa (exemplos: PA1010, PA510);
- f) Policondensação de aminoácidos como monômeros bifuncionais (exemplo: PA11 de base biológica – ácido 11-aminoundecanóico derivado do óleo de rícino);
- g) Polimerização por abertura de anel de lactamas (exemplo: PA6 de fonte renovável: ϵ -caprolactama a partir de glucose (fermentação)).

Os óleos vegetais e seus derivados são matérias-primas atraentes para fabricação de biopolímeros devido à sua capacidade de renovação, disponibilidade em praticamente todos os lugares e seu preço atrativo. As biopoliamidas foco desse estudo (PA610 e PA1010) são derivadas do óleo de mamona, conhecido também como óleo de rícino, que é obtido a partir da semente da mamoneira (Figura 9). Esta planta é uma raridade entre as oleaginosas, pois suas sementes possuem um elevado teor de óleo (40-60%) com uma composição química altamente definida, concentrando-se quase que totalmente (85-90%) de em um único ácido graxo, o ácido ricinoléico, sendo esse ácido umas das matérias-primas principais para produção das biopoliamidas. A estrutura química do óleo de mamona é mostrada na Figura 10, onde cadeias de ácido graxo incorporam uma carboxila ($-\text{COOH}$), uma insaturação (dupla ligação $\text{C}=\text{C}$) e um grupo hidroxila ($-\text{OH}$) secundário. A composição dessa estrutura, isto é, a presença de grupos funcionais altamente reativos, fornece uma considerável versatilidade química ao ácido ricinoléico, proporcionando diferentes rotas de sintetização de seus derivados (BREHMER, 2014; GANDINI e LACERDA, 2015; NOORDOVER, 2012; OGUNNIYI, 2006; QUILES-CARRILLO *et al.*, 2017; SEVERINO *et al.*, 2012; WINNACKER e RIEGER, 2016).



Figura 9 – Planta Mamoneira (*ricinus communis*). (HUSSEIN *et al.*, 2015).

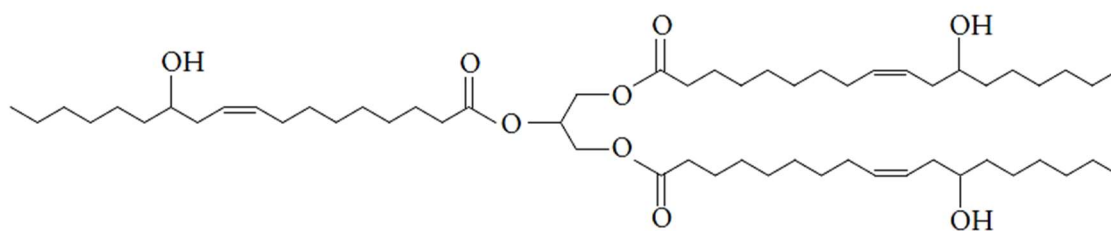


Figura 10 – Estrutura Molecular do Óleo de Mamona. (GANDINI e LACERDA, 2015).

As principais vias para obtenção dos monômeros das biopoliamidas a partir do óleo de mamona é mostrado na Figura 11. O ácido ricinoléico é o ponto de partida para as duas rotas de produção mais expressivas comercialmente: o ácido undecilênico e o ácido sebácico. A extração do óleo da mamona é realizada por prensagem mecânica (a frio ou a quente), após a trituração das sementes, ou pela utilização de solventes orgânicos. Posteriormente, esse óleo é submetido a uma etapa de transesterificação ou a uma etapa de saponificação, dependendo do tipo de monômero esperado. Ambas as etapas envolvem a reação dos triglicerídeos com um agente para quebrar a ligação éster. No que diz respeito à transesterificação, é utilizado um álcool como catalisador (geralmente metanol), o que resulta na molécula intermediária: ricinoleato de metila. Em relação ao processo de saponificação, é utilizado um álcali (usualmente hidróxido de sódio), que resulta em ricinoleato de sódio (BREHMER, 2014; GANDINI e LACERDA, 2015; OGUNNIYI, 2006; QUILES-CARRILLO *et al.*, 2017).

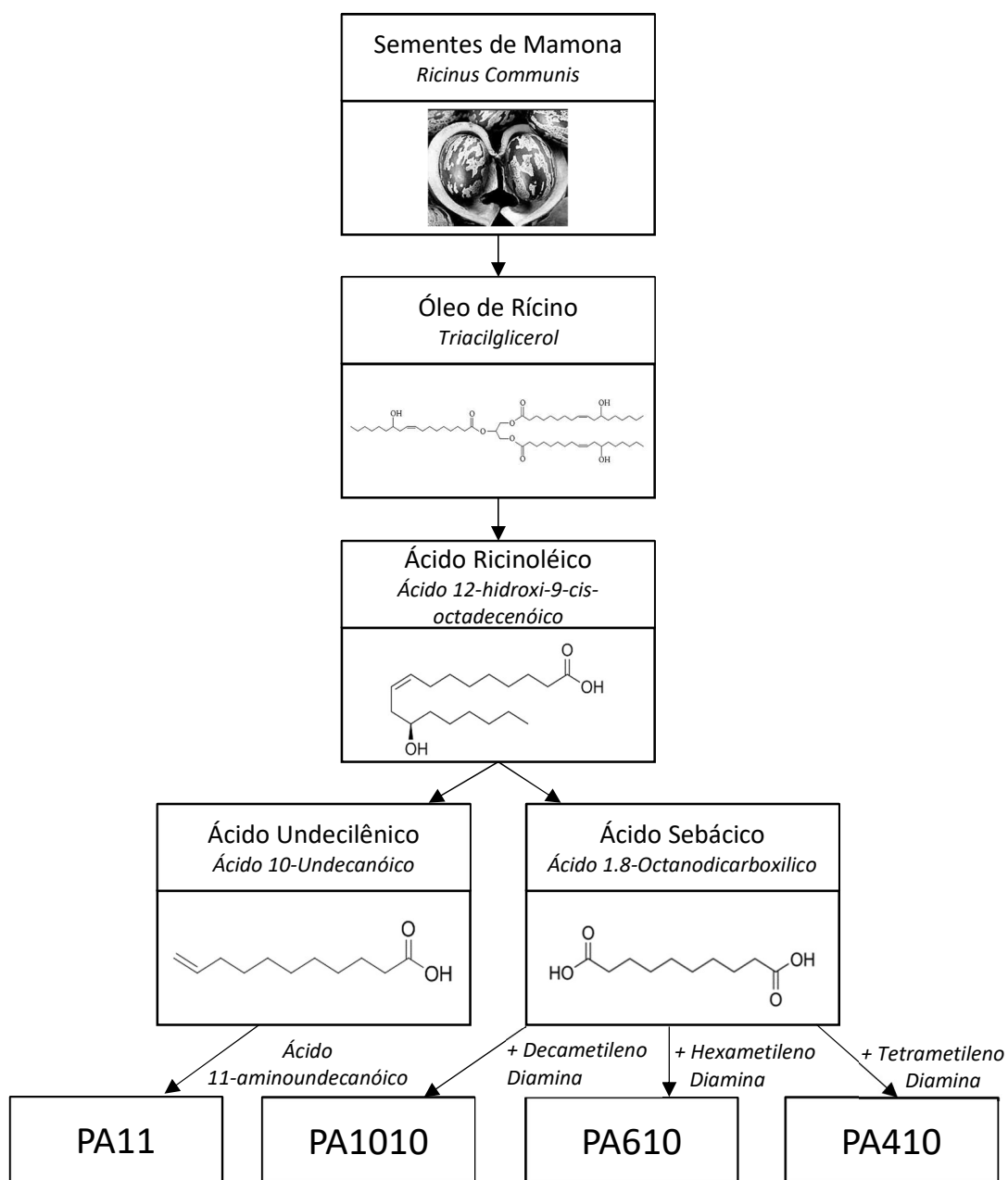


Figura 11 – Rota de Produção das Biopoliamidas a partir de Óleo de Rícino (Adaptado de (BREHMER, 2014; GANDINI e LACERDA, 2015; KUCIEL, KUZNIAR e LIBER-KNEC, 2012; PAGACZ *et al.*, 2015; WINNACKER e RIEGER, 2016).

Através de craqueamento térmico (em torno de 500°C), o ácido ricinoléico (aqui representado pelo sub-produto da transesterificação: ricinoleato de metila) é fragmentado nos compostos heptaldeído e “ácido undecilênico”, constituindo-se este último na matéria-prima básica para produção de um aminoácido, a partir do qual é preparada a poliamida 11. O “ácido sebácico” (ácido 1.8-octanodicarboxílico), que é o monômero diácido (BB) utilizado para produção da PA410, PA610 e da PA1010, é obtido através do sub-produto do processo de saponificação, mencionado anteriormente. Para formação do ácido sebácico, o ácido ricinoléico é submetido a um tratamento alcalino adicional (NaOH ou KOH) em temperaturas na faixa de 180-270°C. Para produção das Bio-PA's 610 e 1010 (poliamidas do tipo AABB), o ácido sebácico reage por meio de polimerização por condensação com os monômeros diamina HMDA e DMDA (Figura 11). A hexametileno diamina (HMDA) é produzida petroquimicamente a partir do butadieno e a decametileno diamina (DMDA) é derivada do ácido sebácico. Dessa forma, a biopoliamida 610 é um polímero que apresenta 63% de conteúdo renovável, pois é resultante da policondensação da HMDA (*petro-based*) e do ácido sebácico (*bio-based*). Já a biopoliamida 1010 é um material derivado de 100% de fonte renovável, uma vez que é sintetizada integralmente de derivados do ácido ricinoléico (DMDA + ácido sebácico = 100% *bio-based*) (BREHMER, 2014; BRYDSON, 1999; OGUNNIYI, 2006; QUILES-CARRILLO *et al.*, 2017).

3.3 Blendas Poliméricas

Combinar polímeros existentes ou a formação de blendas poliméricas, tornou-se um dos tópicos mais importantes em ciência e tecnologia de polímeros nas últimas décadas, tanto do ponto de vista técnico-científico como econômico. Um fator que contribuiu para este aumento de interesse foi o reconhecimento de que as blendas poliméricas poderiam ter uma importância análoga a que é demonstrada para ligas metálicas (ROBESON, 2014). A mistura de polímeros possui um conjunto importante de abordagens que visam obter materiais com soluções sustentáveis para as necessidades globais, atuais e futuras, tais como aquelas associadas ao crescimento populacional (e o envelhecimento), crescimento dos centros urbanos, mudanças climáticas, aumento de demanda por energia, entre outras. Essas megatendências abrem oportunidades em diversos setores para blendas poliméricas que proporcionem a obtenção de veículos mais leves, que sejam matérias-primas renováveis e biodegradáveis, que possuam maior eficiência energética, maior conforto no estilo de vida, que permitam aplicação na área médica e alimentícia, etc (MANIAS e UTRACKI, 2014).

Abaixo estão relacionadas algumas das vantagens e benefícios do desenvolvimento e uso de blendas poliméricas (MANIAS e UTRACKI, 2014):

a) As blendas podem melhorar o desempenho de uma resina ou produto:

- i. através da incorporação de materiais mais baratos que possam reduzir o custo do produto final, conservando as propriedades esperadas para sua aplicação;
- ii. por meio do uso de polímeros com propriedades mecânicas elevadas, proporcionando maior rigidez e estabilidade dimensional;
- iii. mediante aplicação de biomateriais (de fonte renovável e/ou biodegradáveis), tornando mais sustentáveis e ambientalmente corretos;
- iv. através da mistura de um polímero semicristalino em uma resina amorfa, visando maior resistência a solventes e a produtos químicos;
- v. por intermédio da incorporação de uma resina que não seja inflamável ou que retarde a propagação da chama, melhorando sua resistência ao calor e ao fogo;
- vi. pelo emprego de materiais específicos para otimizar suas propriedades ópticas, antiestáticas, estabilidade à degradação, resistência ao impacto, entre outras;
- vii. pela utilização de polímeros já existentes, reduzindo as despesas com pesquisa e desenvolvimento e reduzindo o tempo de lançamento de um novo produto no mercado, além de apresentar propriedades que não são facilmente obtidas com a sintetização de polímeros completamente novos (ganhando em flexibilidade e versatilidade).

b) As blendas podem levar a uma melhor processabilidade de uma resina ou produto da seguinte maneira:

- i. utilizando uma mistura miscível de uma resina com uma menor Tg para processar a resina de maior Tg em temperaturas abaixo do limite de degradação térmica;
- ii. reduzindo o número de materiais diferentes que precisam ser fabricados e armazenados, ganhando tempo de preparação de máquina, aumentando os níveis de produtividade e simplificando o layout fabril;
- iii. melhorando a uniformidade do produto, reduzindo desperdícios (*scrap*) e aumentando a economia das empresas.

Blenda polimérica pode ser definida como uma mistura física de dois ou mais polímeros, onde a concentração de um dos componentes deve ser superior a 2% em peso, e as propriedades resultantes desse novo material devem ser distintas daquelas apresentadas pelos homopolímeros e/ou copolímeros que as constituem. Outro fator relevante é que a blenda deve apresentar apenas interações intermoleculares secundárias (pontes de hidrogênio, forças dipolo-dipolo, etc) entre os elementos da blenda, ou seja, sem a presença de ligações químicas tradicionais (primárias) ou presentes em pequeno grau, diferenciando-se assim dos copolímeros convencionais (MANIAS e UTRACKI, 2014).

As blendas poliméricas podem ser obtidas através de inúmeros métodos de preparação, destacando-se, por questões econômicas, a mistura mecânica sob fusão (*melt mixing ou melt blending*), onde os componentes são misturados com a utilização de extrusoras, envolvendo aquecimento e alto cisalhamento. Existem também a mistura dos componentes por meio de dissolução em solvente e posterior evaporação deste; através de polimerização *in situ*; pela mistura de látex; pelo uso de pós finos; mistura por meio da técnica IPN (reticulados poliméricos interpenetrantes, *interpenetrating networks*), na qual os constituintes estão na forma de reticulados que se interpenetram e formam um único reticulado, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles (OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979; PAUL e NEWMAN, 1978; UTRACKI, 2002; UTRACKI, WALSH e WEISS, 1989).

Os tipos de blendas poliméricas são bastante variados e incluem uma diversa combinação de materiais, sendo uma das principais diferenciações das blendas o seu comportamento de fase, mais especificamente, a miscibilidade das fases envolvidas. Nesse sentido, as blendas poliméricas são classificadas em miscíveis ou imiscíveis (Figura 12) e a miscibilidade dos componentes de uma blenda ocorre quando moléculas ou seguimento de moléculas se misturam intimamente.

Em blendas miscíveis existe a formação de uma mistura homogênea em escala molecular apresentando comportamento e propriedades esperadas de um polímero de fase única. Nas blendas imiscíveis, as moléculas de uma fase não se encontram intimamente ligadas à fase vizinha, havendo segregação entre elas, gerando grandes tensões interfaciais, afetando de modo significativo as propriedades finais da blenda, como é o caso das propriedades mecânicas que são reduzidas pela falta de interação (forças de atração) entre as cadeias dos polímeros que constituem a blenda. Para solucionar esse problema, as blendas “imiscíveis” podem ser “compatibilizadas” através

de agentes que atuam na redução das tensões interfaciais, desenvolvendo e estabilizando uma morfologia que proporcionará um melhor desempenho mecânico (BARLOW e PAUL, 1981; KOHAN *et al.*, 1995; OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979; UTRACKI, 1989).

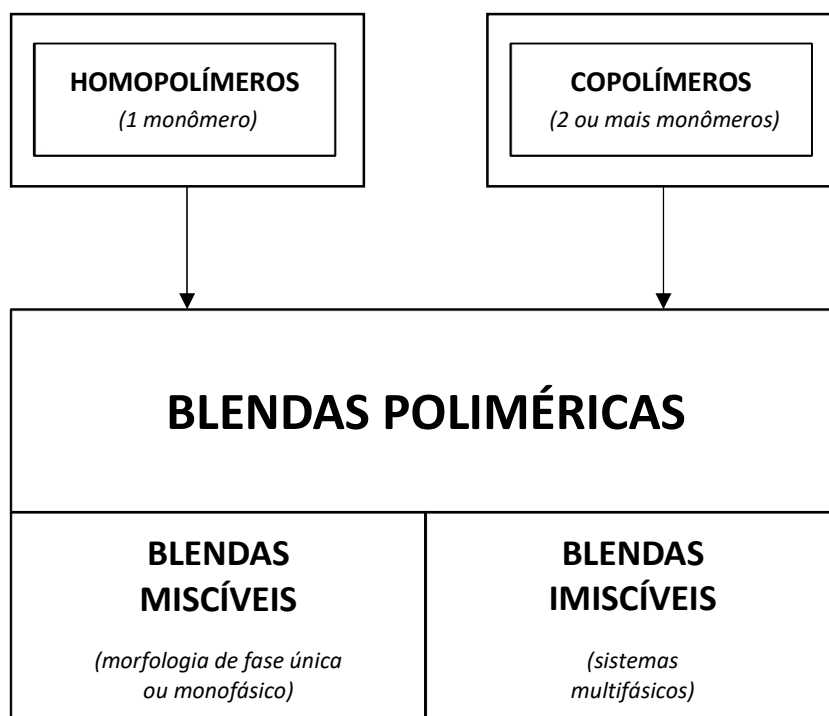


Figura 12 – Classificação de Blendas Poliméricas. (Adaptado de UTRACKI, 1989).

3.3.1 Miscibilidade de Blendas Poliméricas

Como visto anteriormente, blendas poliméricas são misturas de homopolímeros ou copolímeros que interagem entre si através de forças de ligação secundárias e é principalmente em função dessas interações intermoleculares que as blendas podem apresentar miscibilidade entre os componentes envolvidos. Importante descrever que “fase” é uma quantidade de matéria homogênea em composição química e em estrutura física, que apresenta propriedades estáveis e reproduzíveis. Em um sistema multifásico, como é o caso de blendas poliméricas, é condição essencial o entendimento da morfologia (domínios) e da natureza da interface entre as fases (adesão) para melhor prever as propriedades resultantes desse sistema. Em uma blenda polimérica, onde 2 componentes são cristalizáveis, é possível obter fases representadas pela parte cristalina dos polímeros 1 e 2, pela parte que corresponde à mistura das regiões amorfas desses dois polímeros (blendas miscíveis) e pela parte amorfa do polímero 1 que não

se mistura com a parte amorfa do polímero 2. Em estruturas multifásicas como estas, ocorre a formação de um grande número de interfaces, que são regiões de concentração de tensão e que podem reduzir, por exemplo, as propriedades mecânicas das blendas formadas (BARLOW e PAUL, 1981; MANIAS e UTRACKI, 2014; OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979; PAUL e NEWMAN, 1978).

Blendas miscíveis apresentam homogeneidade em escala molecular e são termodinamicamente estáveis (podendo ser miscíveis em toda faixa de composição ou de acordo com certas condições de temperatura, etc). Misturas imiscíveis são separadas em fases macroscópicas com adesão interfacial mínima e morfologia instável. Dessa forma, o desempenho de uma blenda depende, em grande parte, das propriedades intrínsecas dos polímeros, sua composição na blenda e da obtenção de uma morfologia estável e reproduzível (MANIAS e UTRACKI, 2014). De acordo com OLABISI e colaboradores (1979), miscibilidade não implica em uma mistura ideal, porém uma concentração dos polímeros em ordem “nanométrica” seria esperada para produzir as propriedades encontradas em um material de fase única. Para muitos autores, a miscibilidade pode ser alcançada quando o tamanho das fases envolvidas é menor do que 10nm, isto é, quando o tamanho do domínio é comparável à dimensão molecular responsável por movimentos segmentais cooperativos. A presença de heterogeneidades menores do que 10nm ocorrem também em sistemas poliméricos mono-componentes. Portanto, domínios desta ordem de grandeza não são prova suficiente da existência de duas fases e por isso não podem ser usados como referência adequada para confirmar miscibilidade em misturas polímero-polímero (MANIAS e UTRACKI, 2014; OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979; PAUL e NEWMAN, 1978).

Conforme ilustrado na Figura 12, blendas poliméricas são classificadas pela miscibilidade dos componentes envolvidas. A miscibilidade, no entanto, é governada pelas interações existentes entre essas fases e está associada com o equilíbrio termodinâmico e a variação de energia livre de misturas (UTRACKI, 1989). Essa variação da energia livre do sistema após a mistura (ΔG_m), também chamada de energia livre de Gibbs, é consequência da temperatura (T) e das contribuições entálpicas (ΔH_m) e entrópicas (ΔS_m) intrínsecas aos polímeros que compõem a blenda, conforme representado pela Equação 1 abaixo (BARLOW e PAUL, 1981; OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979; PAUL e NEWMAN, 1978):

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

Segundo a termodinâmica clássica, para que ocorra miscibilidade entre as fases, o sistema deve atender a dois critérios essenciais:

- a) A energia livre de mistura (ΔG_m) deve ser igual ou menor que zero:

$$\Delta G_m \leq 0, \text{ sistema miscível}$$

$$\Delta G_m > 0, \text{ sistema imiscível}$$

- b) Para garantir a estabilidade termodinâmica de uma blenda miscível, é necessário que a segunda derivada da energia livre de mistura em relação a composição seja positiva:

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

Onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente i da blenda; T e P são temperatura e pressão de referência.

A Equação 1 acima sugere que a entropia combinatorial (ΔS_m) favorece a miscibilidade (em função do sinal negativo do termo $T\Delta S_m$), pois a tendência de um processo de mistura é sempre aumentar a desordem do sistema e com isso o aumento de entropia. Como o termo entrópico é impactado diretamente pelo número de combinações que as moléculas podem se acomodar no reticulado (Figura 13), sua contribuição fica reduzida com o aumento das massas molares dos componentes da blenda, chegando a ser desprezível (tendendo a zero) para os polímeros convencionais (massas molares acima de 10000 g/mol), uma vez que o número de possibilidades das moléculas se reorganizarem em uma mistura polímero-polímero fica reduzido. A Figura 13 ilustra a alteração da entropia combinatorial quando polímeros de alta massa molecular são misturados entre si (Polímero 1 – Polímero 2) em contraste com a mistura de dois solventes de baixo peso molecular (Solvente 1 – Solvente 2) ou até mesmo de um solvente com um polímero (Solvente 1 – Polímero 1). Em outras palavras, quanto maior a massa molar, menor será o volume livre, menor o número de combinações possíveis, menor desordem e em consequência, uma menor entropia (FLORY, 1953; OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979; PAUL e SPERLING, 1986).

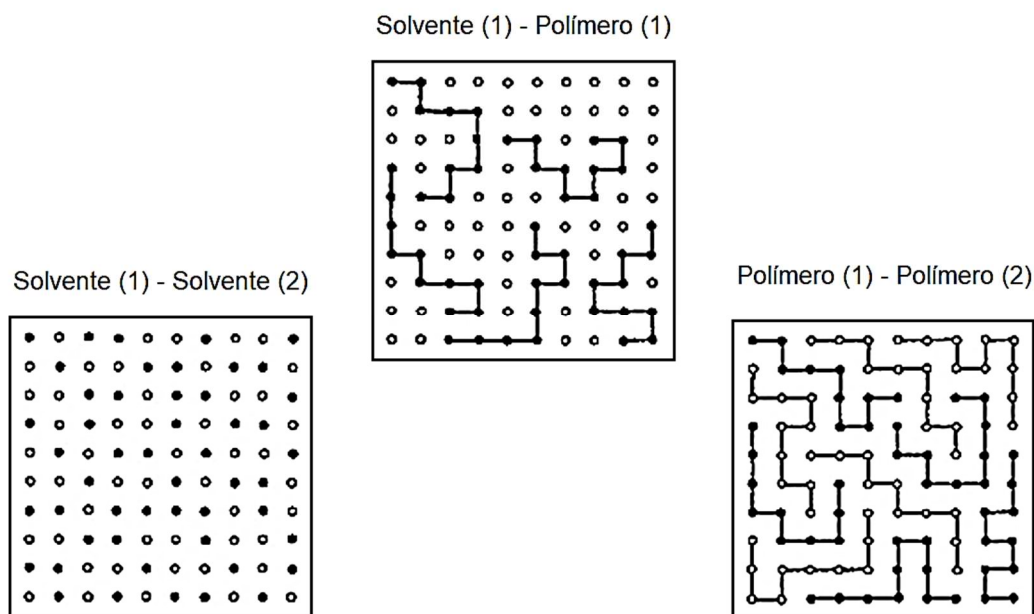


Figura 13 – Modelo de Rede para a Entropia Combinatorial de Mistura. Adaptado de PAUL e SPERLING (1986).

Em função do componente entrópico (ΔS_m) ser muito pequeno em misturas polímero-polímero, a maioria das blendas poliméricas são consideradas imiscíveis. Por outro lado, para que ocorra a miscibilidade é necessário que a variação de entalpia (ΔH_m) que acompanha o processo de mistura seja zero ou negativa. A presença de interações intermoleculares específicas entre os diferentes polímeros (ligações de hidrogênio, ligações dipolo-dipolo, etc) vai proporcionar uma entalpia negativa de mistura ($\Delta H_m \leq 0$), reduzindo a energia livre de Gibbs ($\Delta G_m \leq 0$).

Para obter uma mistura miscível é necessário que as interações entre as moléculas ou entre os segmentos das cadeias do Polímero 1 com o Polímero 2 (P1,P2) sejam maiores do que as interações (energia coesiva) dos polímeros individuais (P1,P1 e P2,P2), permitindo que P1 e P2 transladem para conformações mais energeticamente favoráveis na mistura (condição P1,P2) (BRYDSON, 1999; GROSBURG e KHOKLOV, 1997; MITCHELL, 2004). Em outras palavras, as forças de atração entre as moléculas em P1,P2 devem ser intensas o suficiente para compensar o rompimento das forças de atração existentes entre as moléculas de P1,P1 e entre as moléculas de P2,P2 ($F_{(P1,P2)} > F_{(P1,P1)}$ e $F_{(P1,P2)} > F_{(P2,P2)}$). Segundo FLORY (1953), o calor de mistura ou a entalpia de mistura (ΔH_m) está diretamente associada com a variação de energia necessária para a separação de moléculas idênticas nos componentes puros ($\omega_{P1,P1}$; $\omega_{P2,P2}$) e a energia

liberada na formação de interações entre moléculas diferentes ($\omega_{P1,P2}$). As Equações 2 e 3 descrevem as relações existentes entre essas energias e a entalpia de mistura.

$$\Delta\omega_{P1,P2} = \omega_{P1,P2} - (1/2)(\omega_{P1,P2} + \omega_{P2,P2}) \quad (2)$$

$$\Delta H_m = \Delta\omega_{P1,P2}(p_{P1,P2}) \quad (3)$$

Onde $p_{P1,P2}$ representa o número de pares em contato dos polímeros 1 e 2.

Quando o resultado da Equação 3 for positivo ($\Delta H_m > 0$), teremos uma condição onde é mais estável a presença dos polímeros P1 e P2 separados (P1,P1 e P2,P2) do que juntos (P1,P2). Nesse caso, as interações entre os componentes da blenda são fracas ou inexistentes, gerando misturas imiscíveis, onde moléculas de um polímero preferem uma vizinhança do mesmo tipo (P1,P1 e P2,P2) do que moléculas não similares (P1,P2). Quando o resultado da Equação 3 for igual a zero ou negativa ($\Delta H_m \leq 0$), teremos blends miscíveis, onde é mais favorável obter elementos diferentes juntos (P1,P2) (BRYDSON, 1999; GROSBERG e KHOKLOV, 1997; MITCHELL, 2004). A Figura 14 ilustra ambos casos descritos acima.

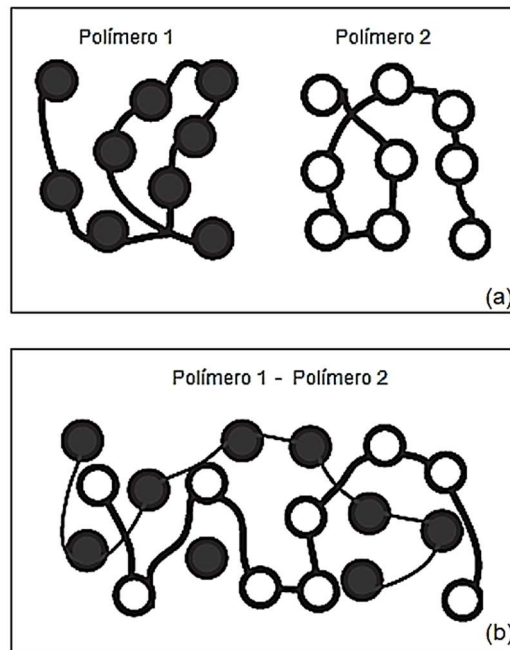


Figura 14 – Miscibilidade de Blendas (Polímero 1 & Polímero 2). (a) Blendas Imiscíveis (b) Blendas Miscíveis. (Adaptado de GROSBERG e KHOKLOV (1997).

Um modelo mais simples para determinar a variação da energia livre do sistema após a mistura, ΔG_m , pode ser expresso pelas equações desenvolvidas por Flory e Huggins sobre entropia combinatorial (Equação 4) e por Hildebrand, Scharchard e Van Laar sobre a entalpia de mistura (Equação 5) (PAUL e SPERLING, 1986):

$$\Delta H_m = (V_1 + V_2) B \phi_1 + \phi_2 \quad (4)$$

$$\Delta S_m = -R(V_1 + V_2) \left[\frac{\phi_1}{\bar{V}_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{\bar{V}_2} \ln \phi_2 \right] \quad (5)$$

Onde: R é a constante universal dos gases, $\bar{V}_i$ é o volume molar do componente e V_1 e V_2 são os volumes dos componentes que compõem a mistura e B na Equação 4 representa a densidade de energia de interação entre os dois polímeros.

Substituindo as Equações 4 e 5 na Equação 1, temos a expressão final da variação de energia livre de Gibbs que controla os aspectos de miscibilidade em sistemas poliméricos (Equação 6) (ROBESON, 2007; UTRACKI, 1989).

$$\Delta G_m = B \phi_1 \phi_2 + RT \left[\frac{\rho_1 \phi_1 \ln \phi_1}{M_1} + \frac{\rho_2 \phi_2 \ln \phi_2}{M_2} \right] \quad (6)$$

Onde, T é a temperatura absoluta e ρ_i e M_i são a densidade e a massa molar do componente i , respectivamente.

O parâmetro de energia de interação B pode ser expresso em função do parâmetro de interação polímero-polímero de Flory-Huggins (χ_{12}), conforme indicado na Equação 7:

$$B = \frac{\chi_{12} RT}{V_{ref}} \quad (7)$$

Onde V_{ref} é um volume de referência arbitrário (ROBESON, 2007).

Reescrevendo a Equação 6 com base no parâmetro de interação polímero-polímero de Flory-Huggins (Equação 7) e considerando V_1 e V_2 como volume molar dos componentes, temos:

$$\Delta G_m = \chi_{12} \phi_1 \phi_2 + RT \left[\frac{1}{V_1} (\phi_1 \ln \phi_1) + \frac{1}{V_2} (\phi_2 \ln \phi_2) \right] \quad (8)$$

3.3.2 Métodos para Avaliar Miscibilidade

A performance de uma blenda polimérica depende dos elementos envolvidos, sua concentração na blenda e da morfologia resultante. Dessa forma, inúmeros métodos são utilizados para investigar a miscibilidade de blendas poliméricas, seja por meio de experimentos ou pelo uso de modelos matemáticos, ou por uma combinação de ambos. A avaliação das propriedades mecânicas podem indicar o nível de adesão existente entre as fases; a análise da morfologia (microscopia óptica e eletrônica) e a determinação da Tg (experimentos de calorimetria diferencial de varredura, DSC e análise térmico dinâmico mecânico, DMTA) refletem o estado de agregação e a interação dos domínios na blenda; a avaliação das temperaturas de fusão no equilíbrio (DSC) e posterior cálculo dos parâmetros de interação entre os elementos constituintes também são formas usuais da determinar a miscibilidade e o desempenho de blendas poliméricas (MANIAS e UTRACKI, 2014; OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979; PAUL e NEWMAN, 1978; THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, 2015; UTRACKI, 2002). Além desses métodos que são utilizados para avaliação de miscibilidade, existem também as técnicas de difração de raios X (DRX), ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de fluorescência, espectroscopia no infravermelho, entre outras.

3.3.2.1 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de blendas poliméricas são caracterizadas pelo modo como elas respondem às solicitações aplicadas e a natureza desta resposta depende principalmente das características dos materiais envolvidos e da interação existente entre os mesmos. O perfil das propriedades mecânicas pode ser empregado como um indicativo de miscibilidade em blendas por comparação com a performance dos constituintes individuais. De acordo com ROBESON (2007), as propriedades mecânicas de blendas imiscíveis exibem, por exemplo, menor resistência à tração e menor resistência ao impacto versus as propriedades dos componentes puros, pois apresentam menor adesão interfacial, dificultando a transferência de tensões entre as fases. A falta de uma interação significativa entre os materiais promove a presença de microvazios e microtrincas nas interfaces, resultando em níveis reduzidos de resistência mecânica, fragilizando o material (CANEVAROLO, 2010). As blendas miscíveis proporcionam resultados de propriedades mecânicas intermediários em comparação

com os homopolímeros e/ou copolímeros. Em essência, uma melhoria nas propriedades mecânicas em um dos componentes é frequentemente considerada como evidência de miscibilidade em blendas poliméricas (CASSU e FELISBERTI, 2005; KALOGERAS, 2016; PUKÁNSZKY e TÜDÖS, 1990; ROBESON, 2007).

Os métodos mais usuais para avaliação das propriedades mecânicas de blendas são os ensaios de tração, flexão e testes de impacto, mas também podem ser realizadas avaliações de DMTA (termo-dinâmico mecânicos), a partir da aplicação de uma pequena deformação em uma amostra de maneira cíclica. Isso permite que os materiais respondam ao esforço mecânico, à temperatura, frequência e outras variáveis que podem ser avaliadas. Os dados adquiridos com as avaliações de DMTA são utilizados para obter, entre outras informações, os valores de módulo de armazenamento (E'), que representa uma medida de energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica. O comportamento do módulo de armazenamento em misturas de polímeros é função dependente do comportamento de fases. A Figura 15 mostra o comportamento desse módulo em blendas miscíveis e imiscíveis. Blendas consideradas miscíveis exibem um platô do módulo de armazenamento intermediário aos polímeros puros, variando a posição conforme a composição do elementos. Blenda imiscíveis apresentam duas quedas no valor do módulo, representando as características dos polímeros individuais e a falta de adesão entre eles. A intensidade dessas quedas é proporcional à fração em peso de cada componente (CANEVAROLO, 2010; KALOGERAS, 2016; OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979; PAUL e SPERLING, 1986; ROBESON, 2007).

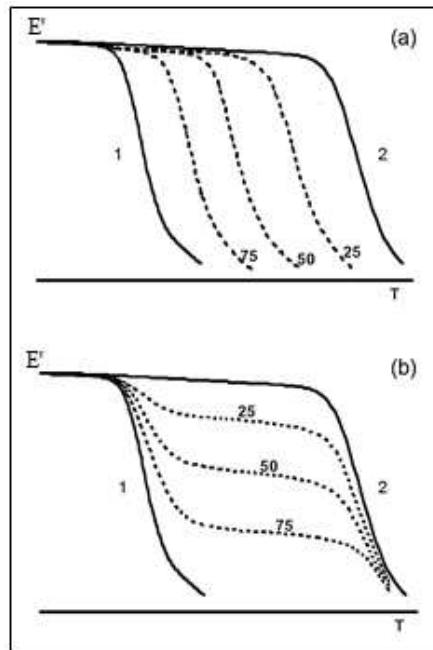


Figura 15 – Miscibilidade de Blendas Poliméricas pela Avaliação do E' . (a) Blendas Miscíveis (b) Blendas Imiscíveis, (Gráficos E' vs. Temperatura). (Adaptado de ROBESON (2007).

3.3.2.2 Temperatura de Transição Vítreia (T_g)

A temperatura de transição vítrea é uma das propriedades térmicas fundamentais dos materiais poliméricos e pode ser observada em polímeros amorfos ou em regiões amorfas de polímeros semicristalinos. Esta temperatura é o valor médio de uma faixa de temperaturas que, durante o aquecimento de um material polimérico, permite que as cadeias moleculares da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, com o fornecimento de energia ao material são adquiridas condições suficientes para mudança de conformação. Ao contrário, em temperaturas abaixo da T_g o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslizamento (movimentos translacionais e rotacionais) de uma cadeia em relação a outra, deixando, portanto, os segmentos de cadeia congelados em posições fixas. Nessas condições, o material se encontra em um estado vítreo (*glass*) caracterizado por se apresentar duro e quebradiço (CANEVAROLO, 2010). O comportamento molecular na região de transição vítrea varia de acordo com a estrutura dos polímeros, necessitando quantidades diferentes de energia para sobrepor essas barreiras térmicas e conformacionais. Essa diferença de energia proporciona diferentes temperaturas de transição vítrea para cada polímero (MANIAS e UTRACKI, 2014; OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979).

O uso da temperatura de transição vítrea tem sido aceito universalmente como um indicativo de miscibilidade de polímeros por muitos investigadores (BARLOW e PAUL, 1981; MANIAS e UTRACKI, 2014; OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979; PAUL e NEWMAN, 1978; ROBESON, 2007; THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, 2015; UTRACKI, 1989). Quando dois polímeros são misturados para formar uma blenda, a mistura resultante pode apresentar uma única temperatura de transição vítrea ou apresentar duas Tg's independentes (Figura 16). O aparecimento de uma única Tg em uma blenda binária sugere a existência de uma única fase amorfa, com homogeneidade em nível molecular e os domínios cristalinos, se existirem, apresentam dimensões inferiores a 10nm. Essa transição vítrea única ocorre geralmente em uma posição intermediária entre os valores das Tg's dos polímeros puros, variando de acordo com a composição desses elementos. Essa temperatura intermediária reflete o ambiente misto no qual os dois tipos de segmentos de cadeia coexistem. Por outro lado, uma mistura polimérica binária imiscível exibe temperaturas de transição vítrea semelhantes às Tg's dos componentes no estado puro (duas Tg's diferentes com valores muito próximos a Tg's dos polímeros puros).

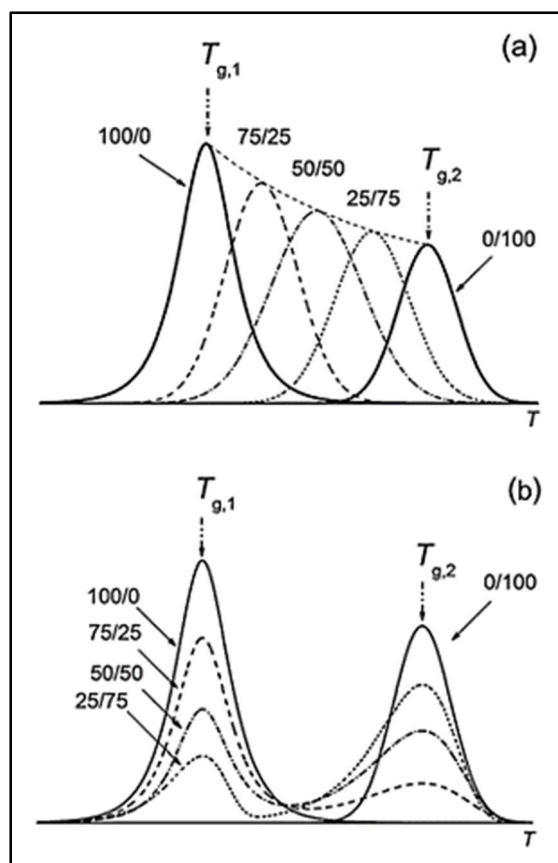


Figura 16 – Miscibilidade de Blendas Poliméricas pela Avaliação da T_g . (a) Blendas Miscíveis (b) Blendas Imiscíveis, (Gráficos $\tan \delta$ vs. Temperatura). (Adaptado de KALOGERAS (2016))

A temperatura de transição vítrea é relativamente simples e rápida de medir, porém existem incertezas inerentes às medições que precisam ser cuidadosamente examinadas. Por exemplo, o uso de métodos calorimétricos (DSC) são menos sensíveis para determinação da T_g quando a transição vítrea dos componentes ocorre em temperaturas semelhantes ou quando a concentração de um dos polímeros na blenda é baixa. Já os métodos térmico dinâmico mecânicos (DMTA) são geralmente mais precisos do que os métodos calorimétricos. Dessa forma, esses métodos devem ser utilizados para avaliação da T_g em misturas contendo polímeros cujas T_g 's diferem em menos de 10°C um do outro e/ou quando a quantidade de um dos componentes é inferior a 10% em massa (MANIAS e UTRACKI, 2014; OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979; PAUL e NEWMAN, 1978; ROBESON, 2007; THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, 2015).

3.3.2.3 Depressão da Temperatura de Fusão no Equilíbrio (T_m°)

O estudo dos processos de cristalização e fusão de blendas poliméricas onde um dos polímeros é cristalizável, pode fornecer informações relevantes sobre a miscibilidade e a magnitude das interações presentes nesse sistema. Se os componentes da blenda forem considerados miscíveis, a temperatura de fusão do componente semicristalino na blenda será mais baixa (sofrerá uma depressão, uma queda) em relação a sua temperatura de fusão no seu estado puro. Este comportamento resulta de fatores cinéticos, morfológicos e termodinâmicos (MANDELKERN, 2002; MANIAS e UTRACKI, 2014; OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979; PAUL e SPERLING, 1986).

A depressão do ponto de fusão (em inglês "*melting point depression*"), causada por efeitos morfológicos está associada a mudanças nas dimensões do cristal, perfeição e geometria, bem como diferentes históricos térmicos das amostras. Cristais imperfeitos, assim como cristais pequenos, causam a diminuição da temperatura de fusão de equilíbrio (T_m°). Os fatores cinéticos estão principalmente associados à formação de cristais a temperaturas abaixo da temperatura de fusão de equilíbrio (T_m°). Nestas temperaturas a estrutura cristalina é formada e suas dimensões e perfeição são dependentes da temperatura de cristalização e do tempo de permanência nessa temperatura. Fatores termodinâmicos predizem que, quando um diluente miscível é adicionado a um polímero semicristalino, a temperatura de fusão no equilíbrio desse componente cristalizável pode sofrer uma depressão devido à interação existente entre os dois elementos. A energia livre do componente cristalizável (potencial químico) diminuirá quando seus cristais estiverem em uma mistura miscível na fusão (MANDELKERN, 2002; MANIAS e UTRACKI, 2014; OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979; PAUL e NEWMAN, 1978; PAUL e SPERLING, 1986).

Para garantir que as temperaturas de fusão observadas sejam verdadeiros valores de equilíbrio e não sejam influenciados por fatores cinéticos e morfológicos, o método de Hoffman-Weeks é muitas vezes utilizado. Nesse método, amostras do polímero (blenda) são submetidas a cristalizações isotérmicas, em diferentes temperaturas, com subsequente etapa de fusão. Os valores das temperaturas de fusão correspondentes (T_m) são observados e registrados. Os valores de T_m são então dispostos em um gráfico versus a temperatura de cristalização (T_c), como apresentado na Figura 17 (T_m x T_c). A extrapolação de dados experimentais para a linha $T_m = T_c$ resulta no valor da temperatura de fusão de equilíbrio (T_m°). Esta análise assume que os efeitos da formação de cristais são desprezíveis, que o processo de formação desses

cristais é independente da temperatura e que não ocorre recristalização durante a etapa de fusão (CANEVAROLO, 2010; HOFFMAN e WEEKS, 1962; MANDELKERN, 2002; MANIAS e UTRACKI, 2014; PAUL e SPERLING, 1986).

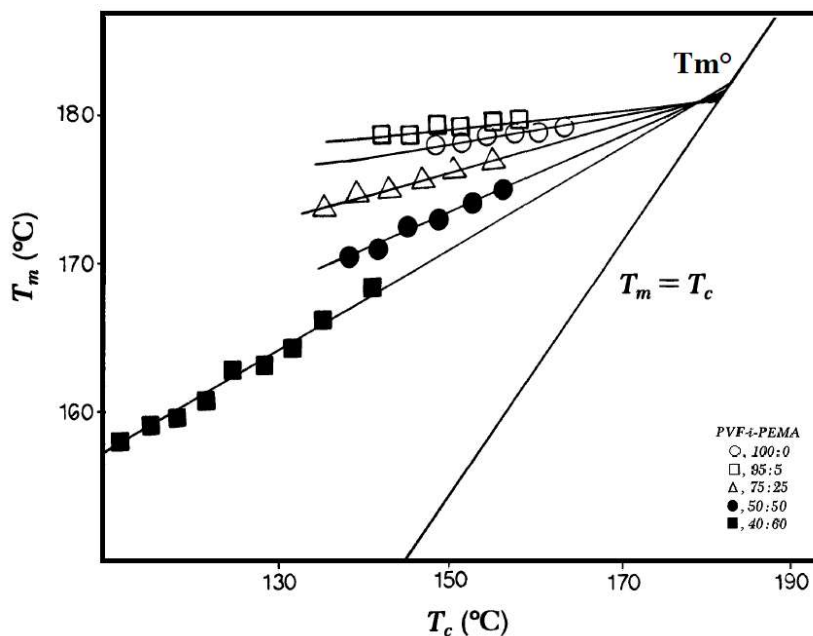


Figura 17 – Gráfico Hoffman-Weeks para Determinação de T_m° . (Adaptado de PAUL e SPERLING (1986).

3.3.2.4 Parâmetro de Interação de Flory-Huggins (χ_{12})

Conforme visto anteriormente, a miscibilidade em blendas de materiais poliméricos é controlada por fatores termodinâmicos e interações específicas entre esses materiais podem ser descritas através do parâmetro de Flory-Huggins (χ_{12}). Para blendas poliméricas onde um dos polímeros é cristalizável, a magnitude do parâmetro de interação χ_{12} poderá ser estimada através da depressão do ponto de fusão desse polímero na presença de um diluente miscível. Em blendas com dois polímeros semicristalinos, onde ambos cristalizam independentemente um do outro a partir de uma massa fundida homogênea, a depressão da temperatura de fusão do componente de fusão superior, poderá ser analisada de maneira similar (análoga) (MANDELKERN, 2002; MANIAS e UTRACKI, 2014; OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979; PAUL e NEWMAN, 1978; PAUL e SPERLING, 1986; ROBESON, 2014).

Considerando a contribuição da entropia combinatorial negligenciável para o processo de mistura, um grau elevado de polimerização dos materiais envolvidos e as temperaturas de fusão no equilíbrio (T_m°), o parâmetro de Flory-Huggins poderá ser estimado a partir da Equação 9, desenvolvida por SCOTT (1949) e NISHI e WANG (1975).

$$\chi_{12} = \frac{\Delta H_{2u} V_{1u}}{R V_{2u}} \left[\frac{1}{T_m^\circ} - \frac{1}{T_m} \right] \left[\frac{1}{(1 - \phi_2)^2} \right] \quad (9)$$

Onde: ΔH_{2u} é a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino (polímero de maior T_m na blenda), R é a constante universal dos gases, V_{iu} é o volume molar dos componentes que compõem a blenda, ϕ_2 é a fração volumétrica do componente cristalizável na blenda e χ_{12} é o parâmetro de interação entre os componentes 1 e 2, onde um sinal negativo do mesmo representa uma interação favorável entre os elementos da blenda.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Blendas com Biopoliamidas e Análise de Miscibilidade

Estudos mais recentes voltados para o desenvolvimento de blendas poliméricas têm demonstrado um grande interesse em blendas utilizando biopolímeros na composição, visando substituir, no todo ou em parte, os materiais produzidos à base de petróleo. Nesse sentido, as blendas com biopoliamidas são alternativas promissoras para substituição das poliamidas petroquímicas mais utilizadas pela indústria atualmente (PA6, PA66, PA12), pois conseguem produzir materiais capazes de superar as deficiências dessas “petro-poliamidas” em termos de absorção de água e estabilidade dimensional, e atingir propriedades similares no que se refere a resistência química, resistência mecânica e resistência ao calor (BREHMER, 2014; EUROPEAN-BIOPLASTICS, 2019; GREENE, 2014; NOORDOVER, 2012). Apesar de ser uma proposta bastante promissora, a mistura de biopoliamidas é um assunto com literatura muito restrita e praticamente recente, com publicações realizadas nos últimos seis anos, aproximadamente (DORGAN *et al.*, 2016; RUEHLE *et al.*, 2013).

Na literatura foi possível visualizar um estudo realizado em 2013 por Ruehle e colaboradores sobre blendas de PA11 e PA610, ambas poliamidas derivadas do mesmo recurso bio-renovável (óleo de mamona), porém com conteúdos diferentes (PA11 = 100%, PA610 = 63%). Nos estudos de DSC foram encontrados picos endotérmicos distintos para cada componente da blenda, indicando a cristalização separada das fases. Os experimentos com DRX mostraram também a coexistência dos cristais de ambos homopolímeros nas blendas, sem variações significativas nas dimensões das células unitárias. As análises de DMTA demonstraram que o módulo de armazenamento das misturas ficou entre os valores da PA610 e da PA11 puras, aumentando o valor do módulo com o aumento do conteúdo de PA610 na blenda. Condição semelhante foi encontrada nos ensaios de tração com o módulo de elasticidade, onde os autores mencionam que tal comportamento poderia ser justificado pela presença de um percentual maior do componente de maior cristalinidade (PA610), além da existência de uma interação significativa entre os dois polímeros (miscibilidade). As análises de DMTA apresentaram a presença de uma única temperatura de transição vítrea (T_g) para as blendas PA610/PA11, localizada entre os valores dos componentes puros, indicando miscibilidade na fase amorfa dessas biopoliamidas. Miscibilidade também foi citada pelos autores em função da depressão das temperaturas de fusão em DSC e pela

obtenção de valores negativos para os parâmetros de interação de Flory-Huggins (RUEHLE *et al.*, 2013).

Blendas de PA410 e PA610 foram estudadas por Dorgan e demais autores em 2016, com o objetivo de investigar as relações existentes entre as propriedades físicas e a morfologia resultante desse sistema binário. As técnicas de caracterização utilizadas pelos autores foram DSC, DRX, DMTA, ensaios de tração, resistência ao impacto (IZOD) e análises termogravimétricas (TGA). Segundo os autores, essa combinação de ferramentas de análise permitiu constatar uma depressão do ponto de fusão da poliamida PA410 (polímero com maior T_m) nas blendas e encontrar valores negativos para o parâmetro de interação polímero-polímero (χ_{12}), evidenciando que todas as formulações analisadas (20/80, 40/60, 50/50, 60/40 e 80/20) são termodinamicamente miscíveis. Outra indicação de miscibilidade foram os resultados de propriedade mecânica, onde os valores encontrados nos ensaios de tração, impacto e DMTA (módulo de armazenamento) ficaram intermediários aos valores encontrados para os polímeros puros (fases imiscíveis tipicamente diminuem as propriedades mecânicas). Sobre o critério de miscibilidade utilizando a T_g , os autores mencionaram a existência de apenas uma única temperatura de transição vítrea para as blendas PA410/PA610, o que confirma essa hipótese de miscibilidade. Além desses resultados, eles constataram também que as curvas das blendas nos experimentos de DMTA possuíam perfil de distribuição próximo aos homopolímeros, indicando um ambiente molecular homogêneo na fase amorfa (DORGAN *et al.*, 2016).

Kiziltas e colaboradores em 2015 produziram uma blenda de PA610 com material reciclado da PA6 (30/70) e também analisaram compósitos desses materiais utilizando fibras naturais. As propriedades mecânicas da blenda mostraram resultados intermediários aos valores dos materiais puros, porém localizados próximos aos limites encontrados para o PA6 reciclado. Nas curvas de DSC, a mistura das poliamidas apresentaram uma entalpia de cristalização inferior aos valores encontrados tanto da PA6 quanto da PA610. Em função disso, os autores indicaram que a mistura das duas poliamidas interferiu na cristalização de ambas as partes. Nos testes de resistência ao impacto, a blenda PA6/PA610 apresentou valor ligeiramente reduzido em comparação com os polímeros individuais, mas foi justificado que tal resultado poderia ser em função da incerteza e precisão do teste. Os autores mencionaram ainda que a resistência ao impacto da PA610, mesmo sendo maior em comparação com a PA6, pareceu não contribuir para o aumento do valor dessa propriedade na blenda. Em sua conclusão, eles destacam que a adição de 30% de PA610 no conteúdo da blenda não interferiu

significativamente para melhoria das propriedades mecânicas e térmicas da PA6, apesar de contribuir com outros benefícios, como o aumento de material proveniente de fonte renovável (aspecto ambiental) (KIZILTAS *et al.*, 2014).

Em 2016, Ying Shi desenvolveu um estudo envolvendo blendas de PA6 com a biopoliamida PA612 e a intenção do autor em misturar esses polímeros era obter materiais com reduzida absorção de umidade, maior resistência mecânica e custo relativamente baixo. Comparada com a PA6, a biopoliamida PA612 possui menor módulo elástico, maior alongamento e menor temperatura de fusão. No entanto, a PA612 tem a vantagem de absorver metade do teor de umidade em relação a PA6, proporcionando uma melhor estabilidade dimensional e maior tenacidade. Visando então obter as propriedades esperadas acima, os elementos constituintes das blendas deveriam apresentar níveis de interação suficientes para que o material resultante fosse miscível. Análises por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram realizadas por Ying Shi em cinco formulações diferentes (20/80, 40/60, 50/50, 60/40 e 80/20). A temperatura de transição vítrea da blenda 20/80 (%PA6 e %PA612 respectivamente) ficou localizada de forma intermediária aos componentes puros (entre 54°C e 46°C), porém as demais blendas apresentaram Tg ainda menores (42 – 45°C) que a PA612 pura (46°C). Sobre as temperaturas de fusão no equilíbrio, foi possível observar uma redução em todos os valores da Tm, ficando abaixo até mesmo da PA612 que possui menor ponto de fusão, não existindo uma dependência clara de mudança dessa característica em função da composição das blendas. Os parâmetros de interação de Flory-Huggins foram calculados pelo autor e os resultados encontrados ficaram praticamente nulos (entre 0 e -0.002), tornando difícil a análise e confirmação do nível de miscibilidade entre a PA6 e a PA612, embora o autor considere em sua conclusão que todas as formulações desenvolvidas eram miscíveis (SHI, 2016).

5 MATERIAIS E METODOLOGIA

5.1 Materiais

As biopoliamidas PA610 e PA1010 utilizadas nesse trabalho foram fornecidas pela EVONIK BRASIL. As referências utilizadas pela fabricante são respectivamente: Vestamid Terra HS18 e Vestamid Terra DS18. A Figura 18 apresenta a estrutura química dessas biopoliamidas e a Tabela 4 relaciona suas propriedades.

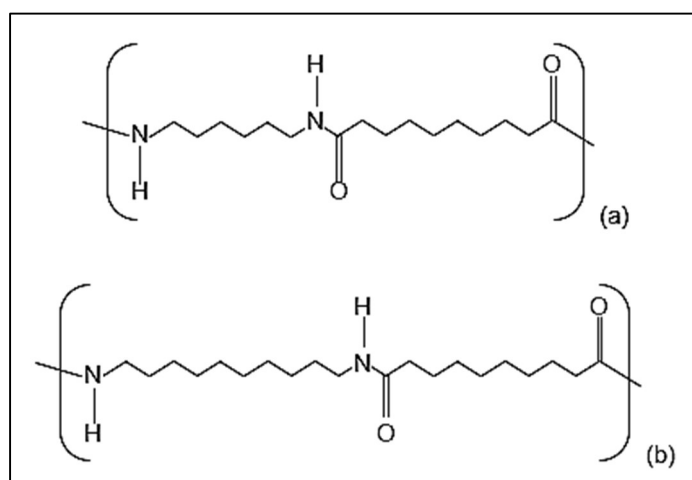


Figura 18 – Estrutura Química dos Biopoliamidas (a) PA610 e (b) PA1010. (Adaptado de QUILES-CARRILLO *et al.* (2017)).

Tabela 4 – Informações Técnicas das Biopoliamidas PA610 e PA1010. (Adaptado de EVONIK (2019)).

Propriedades	Método de Teste	Unidade de Medida	PA610 <i>Vestamid Terra HS18</i>	PA1010 <i>Vestamid Terra DS18</i>
Densidade	ISO 1183	g/cm3	1.07	1.06
Índice de Viscosidade	ISO 307	cm³/g	180	180
Temperatura de Fusão	ISO 11357	°C	223	200
Temperatura de Transição Vítrea	ISO 11357	°C	48	37
Tensão no Escoamento	ISO 527	MPa	61	54
Módulo de Elasticidade	ISO 527	MPa	2100	1700

5.2 Metodologia

Os procedimentos adotados para obtenção das blendas de biopoliamidas PA610 e PA1010 foram: mistura mecânica dos polímeros no estado fundido (via processo de extrusão) e posterior moldagem dos corpos de prova por injeção. O detalhe de cada uma das etapas está descrito a seguir e o fluxograma da Figura 19 apresenta de forma esquemática os métodos adotados neste trabalho para preparação das blendas.

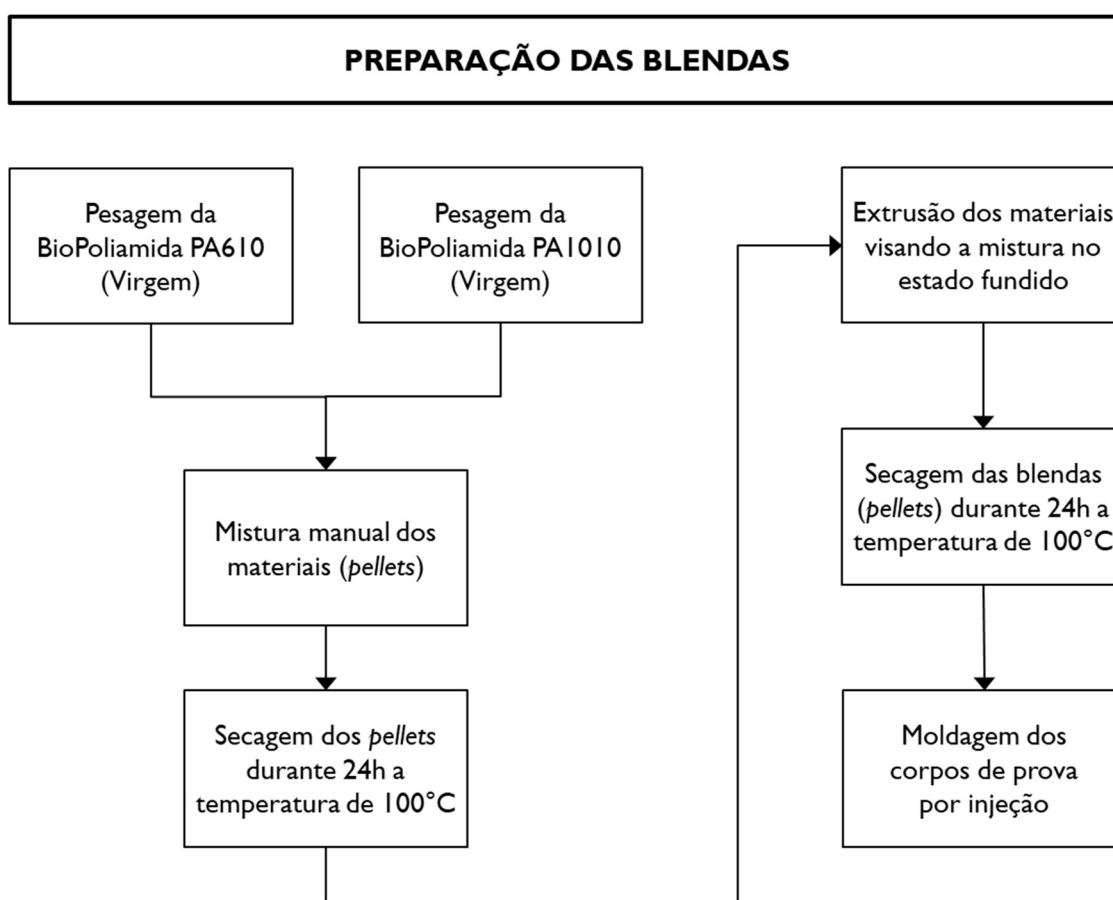


Figura 19 – Fluxograma das Etapas de Mistura e Moldagem das Blendas

5.2.1 Composição das Blendas

As blendas de biopoliamidas PA610/PA1010 foram avaliadas em diversas concentrações para identificar o efeito da incorporação de cada componente no conteúdo da blenda sobre as propriedades resultantes (térmicas, mecânicas e morfológicas). A Tabela 5 apresenta os códigos utilizados para designar cada uma das

formulações e também fornece os detalhes da composição das biopoliamidas em cada blenda. A nomenclatura utilizada para as amostras contempla o percentual da biopoliamida PA1010 no conteúdo da blenda, onde, por exemplo, na amostra “30PA1010”, o valor 30 representa 30% da PA1010 na blenda com a PA610.

Tabela 5 – Composição e Designação das Formulações

Amostras	Poliamida 610 (%)	Poliamida 1010 (%)
100PA610	100	0
30PA1010	70	30
50PA1010	50	50
60PA1010	40	60
70PA1010	30	70
80PA1010	20	80
90PA1010	10	90
100PA1010	0	100

5.2.2 Mistura das Biopoliamidas pelo Processo de Extrusão

A preparação das blendas foi por mistura mecânica no estado fundido pelo processo de extrusão em uma extrusora monorosca Wortes, modelo MEX 30 (Figura 20), diâmetro da rosca de 30 mm, L/D = 34, utilizando uma rosca com geometria de mistura tipo Maddock para aumentar a eficiência da mistura. O perfil de temperatura utilizado foi de 200 a 240°C e rotação da rosca de 70 rpm. Todos os polímeros (*pellets*) foram secos em estufa a vácuo por 24 horas a 100°C antes da etapa de extrusão. Os procedimentos mencionados acima (secagem e extrusão dos materiais) foram realizados no Laboratório do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (LMDCEM) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

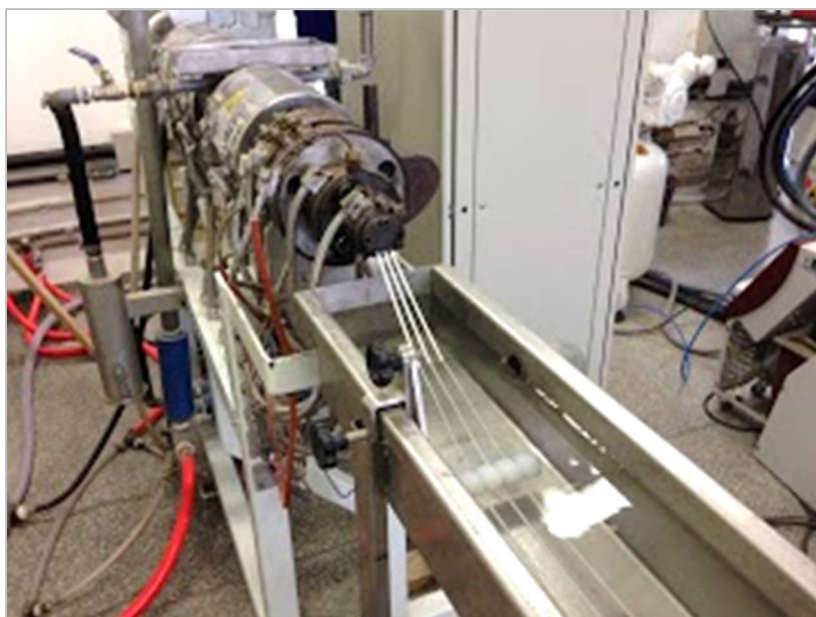


Figura 20 – Extrusora Monorosca Wortes MEX 30

5.2.3 Preparação dos Corpos de Prova Através de Moldagem por Injeção

Posteriormente ao processo de mistura por extrusão, as blendas de PA610/PA1010 foram moldadas por injeção em uma injetora Battenfeld, modelo HM 45/210 (Figura 21), e a geometria dos corpos de prova seguiu a norma universal ISO 3167 (2002). As condições de moldagem e parâmetros de injeção estão descritos na Tabela 6. Todos os polímeros e as blendas (*pellets*) foram secos em estufa a vácuo por 24 horas a 100°C antes do processo de moldagem por injeção. Os procedimentos mencionados acima (secagem e moldagem dos corpos de prova) foram realizados nos laboratórios do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (DCEM) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).



Figura 21 – Injetora Battenfeld HM 45/210

Tabela 6 – Condições de Moldagem dos Corpos de Prova

Etapas do Processo de Moldagem	Condições de Processamento (Parâmetros)
Injeção	Alimentação = 200°C Compressão = 220°C Dosagem = 240°C Bico = 225°C Molde = 35°C Vazão = 50 cm ³ /s Comutação por pressão = 900 bar
Recalque	Pressão = 900 bar Tempo = 15 s
Dosagem	Rotação da rosca = 150 m/s Volume dosado = 40 cm ³ Volume de descompressão = 5 cm ³ Contra-pressão = 30 bar
Resfriamento	Tempo = 30 s

5.2.4 Métodos de Caracterização

Os métodos de caracterização das blendas de biopoliamidas PA610/PA1010 estão descritos a seguir. O Laboratório do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (LMDCEM) da Universidade Federal de Sergipe (UFS) foi utilizado para realização dos ensaios de tração, análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios X (DRX) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). Os ensaios de impacto e as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados no Centro Integrado de Manufatura e Tecnologia (SENAI/CIMATEC) em Salvador/BA. As microscopias ópticas com luz polarizada (POM) foram realizadas na UFS (utilização do *hot stage*) e no Laboratório da Ford Motor Company do Brasil em Camaçari/BA (obtenção das imagens). O fluxograma da Figura 22 apresenta de forma esquemática os métodos de caracterização adotados neste trabalho.

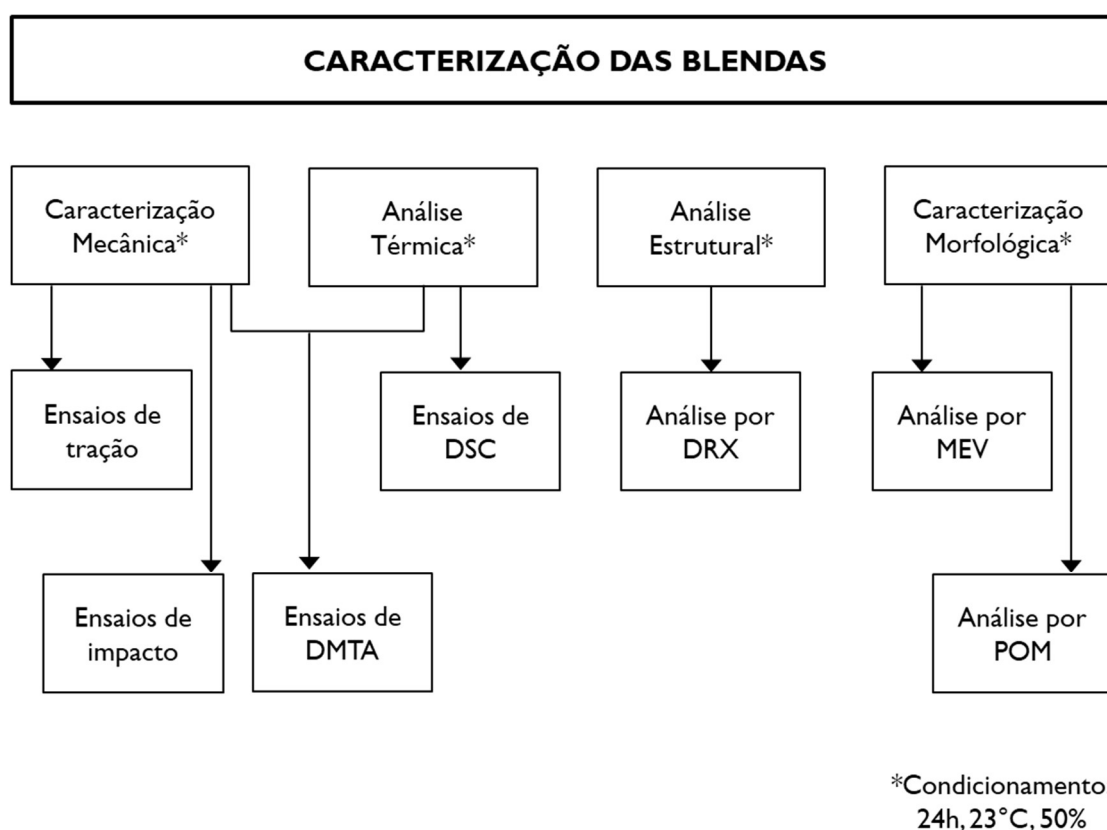


Figura 22 – Métodos de Caracterização das Blendas PA610/PA1010

5.2.4.1 Ensaios Mecânicos: Tração e Impacto

Os ensaios de tração foram conduzidos em uma máquina universal de ensaios Instron, modelo 3367 (Figura 23), utilizando célula de carga de 30 kN e velocidade de teste de 50 mm/min, conforme ISO 527-1 (2012). As dimensões nominais dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração, conforme especificado pela ISO 3167 (2002), foram: largura = 10 mm, comprimento inicial L_0 = 115 mm e espessura = 4 mm. As propriedades obtidas neste experimento foram o módulo de elasticidade (MPa) e a tensão no escoamento (MPa).

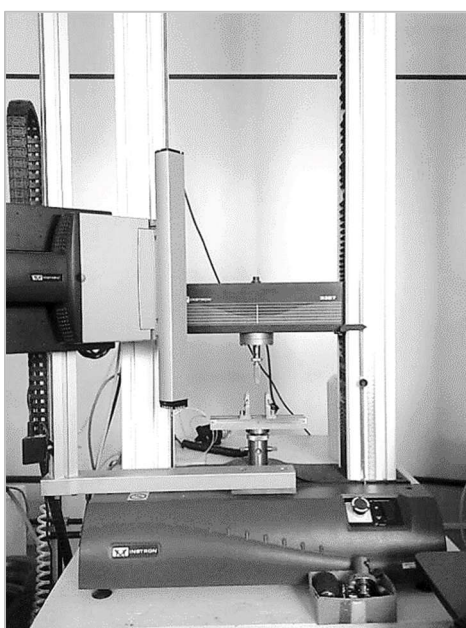


Figura 23 – Máquina Universal de Ensaios Instron 3365

Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram conduzidos em uma máquina do tipo Pêndulo Instron, modelo CEAST 9050 (Figura 24), seguindo os procedimentos adotados pela norma ISO 180 (2000), tipo A. Os corpos de prova foram obtidos a partir das blendas moldadas pelo processo de injeção. Esses corpos de prova foram entalhados antes de serem submetidos aos testes de impacto (profundidade do entalhe = 2 mm, ângulo = 45°, raio = 0.25 mm) e a energia do martelo utilizado foi de 2.7 J. A energia necessária para romper o corpo de prova na região do entalhe foi registrada para posterior cálculo da resistência ao impacto (J/m).

Todas as amostras utilizadas nos ensaios de tração e impacto foram acondicionadas em ambiente climatizado a uma temperatura de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$, conforme recomendado pela ISO 291 (2008), por um tempo de no mínimo 24 horas antes da realização dos ensaios. No mínimo cinco amostras foram testadas para cada formulação.



Figura 24 – Pêndulo Instron CEAST 9050

5.2.4.2 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A caracterização térmica dinâmico-mecânica das amostras foi realizada em um reômetro da Anton Paar, modelo MCR302 (Figura 25). As medidas foram realizadas no regime dinâmico oscilatório para todas as formulações e componentes puros. Todos os corpos de prova das formulações estudadas passaram por uma etapa de tratamento térmico (120°C por 4 horas) para secagem antes da execução dos experimentos. Tais corpos de prova foram obtidos da região útil das gravatas para ensaio de tração das blendas. A frequência utilizada foi de 1 Hz com amplitude de deformação de 1%. O intervalo de temperatura analisado foi de 23°C à 120°C , com uma taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A atmosfera de aquecimento foi ar seco.

As propriedades obtidas neste experimento foram o módulo de armazenamento E' e a tangente do ângulo de defasagem ou atraso entre a tensão e a deformação máxima ($\tan \delta$, denominada também de fator de perda ou “*damping*”), sendo avaliado o comportamento dos mesmos em função da temperatura. As amostras utilizadas nos estudos de DMTA foram acondicionadas em ambiente climatizado a uma temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$, conforme recomendado pela ISO 291 (2008), por um tempo de no mínimo 24 horas antes da realização dos testes. No mínimo cinco amostras foram testadas para cada formulação.



Figura 25 – Espectrômetro Anton Paar MCR302

5.2.4.3 Difração de Raios X (DRX)

Análises por DRX de todas as formulações envolvidas foram realizadas em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000 (Figura 26), com tensão no cátodo de 40 kV e corrente de 30 mA no filamento. A radiação utilizada foi $\text{CuK}\alpha$ e o comprimento de onda foi $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$. As medições foram realizadas à temperatura ambiente em modo contínuo de varredura, com passo angular de 0.02° e tempo de contagem de 1.20 segundos ($1^\circ/\text{min}$). Utilizou-se um intervalo de varredura (2θ) de 10° a 30° . Com o auxílio dessa técnica foi possível calcular a distância interplanar das blendas desenvolvidas (Equação 10), utilizando os picos de difração característicos. Os cálculos foram baseados na lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin (\theta) \quad (10)$$

Onde n é a ordem de reflexão do pico, λ é o comprimento de onda dos raios X utilizado na análise, d é distância interplanar para um dado plano (hkl) e θ é o ângulo de Bragg determinado pela posição do pico de difração.

Os corpos de prova utilizadas nos estudos de DRX foram obtidos a partir das blendas moldadas pelo processo de injeção e os mesmos ficaram acondicionados em ambiente climatizado a uma temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$, conforme recomendado pela ISO 291 (2008), por um tempo de no mínimo 24 horas antes da realização dos experimentos.



Figura 26 – Difratorômetro raio X Shimadzu XRD-6000

5.2.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A caracterização térmica das biopoliamidas PA610 e PA1010 puras e de suas blendas foi realizada em um equipamento de DSC da marca Netzsch, modelo 200 F3 Maia (Figura 27). Uma atmosfera inerte com fluxo de nitrogênio foi utilizada para esta análise (vazão de 25 ml/min). As amostras destinadas para as análises de DSC foram obtidas das gravatas para ensaio de tração. Pequenas camadas foram removidas desses materiais, sendo posteriormente pesadas em uma balança analítica para garantir que as amostras apresentassem valores na faixa de 6 a 7 mg. Logo após a pesagem, as amostras foram acondicionadas em porta-amostras de alumínio fechado.



Figura 27 – Calorímetro Exploratório Diferencial Netzsch 200 F3 Maia

O gráfico apresentado na Figura 28 ilustra o procedimento experimental que foi empregado nesse estudo para execução da caracterização térmica por DSC. As amostras de PA610 e PA1010 puros e suas blendas foram inicialmente aquecidas até 240°C (T_{m1}), a taxa de aquecimento de 10 °C/min, e mantidas por um tempo de 5 min nessa temperatura para remoção completa do histórico térmico e destruição de núcleos de cristais remanescentes. Na sequência foram então resfriadas até a temperatura ambiente (RT = 25°C), utilizando uma taxa de arrefecimento de 10°C/min sendo obtida

a partir desta, a temperatura de cristalização (T_c) e a entalpia de cristalização. Finalizado esse processo, as amostras foram submetidas a uma segunda etapa de aquecimento até 240°C (T_{m2}), utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, visando a completa fusão do componente cristalino. Através desta segunda curva de aquecimento, foram relatados os dados de entalpia de fusão e temperatura de fusão (T_m) dos materiais. Os experimentos foram realizados em duplicata e os valores apresentados correspondem às médias obtidas.

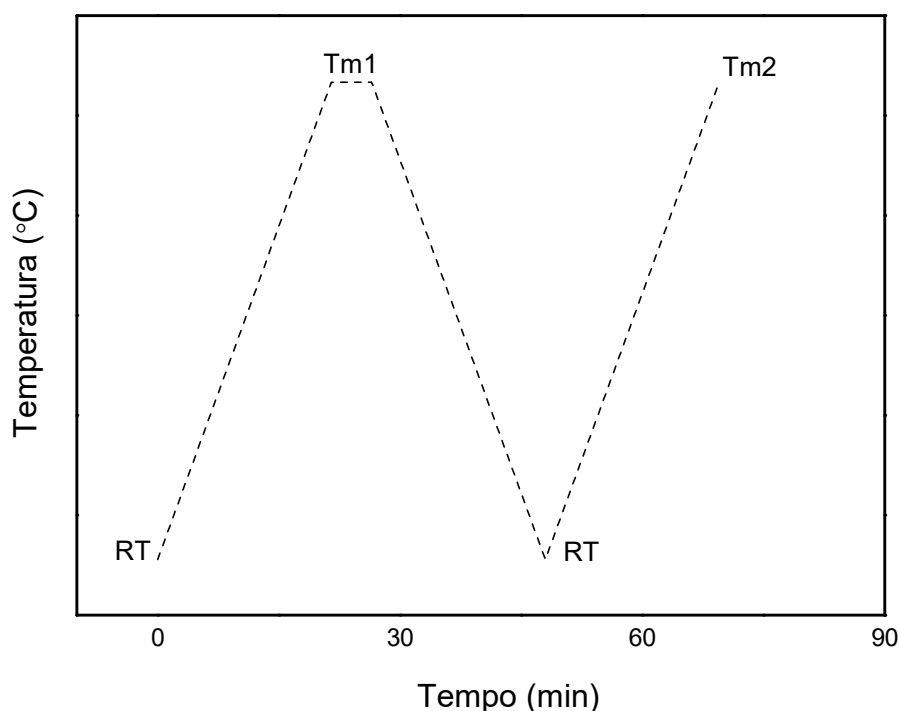


Figura 28 – Procedimento para Caracterização Térmica por DSC

O índice de cristalinidade (X_c) foi determinado pela razão da entalpia de fusão da amostra pela entalpia de fusão da biopoliamida totalmente cristalina. O cálculo foi realizado conforme a Equação 11. A entalpia de fusão da PA610 100% cristalina é de 254 J/g e a entalpia de fusão da PA1010 100% cristalina é de 244 J/g, segundo (PAGACZ *et al.*, 2015).

$$X_c (\%) = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \right) 100 \quad (11)$$

Onde ΔH_f e ΔH_f° são respectivamente o valor da entalpia de fusão da amostra e a entalpia de fusão da biopoliamida 100% cristalina.

5.2.4.4.1 Determinação da Temperatura de Fusão no Equilíbrio (T_m)

A cristalização isotérmica faz parte da classe dos experimentos conhecidos como “*time-to-event experiments*” (TTE), isto é, experimentos usados para estudar processos que são dependentes tanto do tempo quanto da temperatura. Dessa forma, a escolha adequada da temperatura alvo, bem como a taxa de resfriamento para chegar nessa temperatura e o tempo mantido na isoterma são parâmetros críticos para as análises de cristalização isotérmica (BROWN e GALLAGHER, 1998; LORENZO *et al.*, 2007; MARCUS e BLAINE, 1997). As poliamidas em geral (incluindo as biopoliamidas) são materiais de cristalização rápida e, nesses casos, segundo RUEHLE *et al.* (2013), experimentos por DSC precisariam também utilizar taxas de resfriamento elevadas para evitar que a resina cristalizasse de forma não intencional antes de atingir a temperatura alvo (isoterma). Essas taxas também deveriam ser adequadas para não promover desvios muito significativos ao tentar alcançar o equilíbrio térmico (retorno à linha de base). Muitos autores consideram que obter de forma rápida o “equilíbrio” na temperatura alvo é mais importante para a qualidade dos dados obtidos do que o resfriamento rápido (BROWN e GALLAGHER, 1998; LORENZO *et al.*, 2007; MARCUS e BLAINE, 1997). Na prática, isso significa que estudos de cristalização isotérmica podem ser realizados com sucesso sem recorrer a dispositivos ou procedimentos de resfriamento elaborados. Nesse sentido, experimentos isotérmicos devem ser realizados nos equipamentos de DSC disponíveis para avaliar a capacidade da amostra e a habilidade do equipamento em atingir o equilíbrio térmico mais rapidamente, com o mínimo de variação na temperatura de teste (*over/undershoot*) (BROWN e GALLAGHER, 1998; LORENZO *et al.*, 2007; MARCUS e BLAINE, 1997).

Levando em conta as considerações acima, nesse trabalho foram realizados estudos de DSC prévios para estabelecer um protocolo adequado para cristalização isotérmica das biopoliamidas PA610 e PA1010. Taxas de resfriamento de 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min foram avaliadas e o valor que demonstrou resultados satisfatórios foi a de 10°C/min. Nessa velocidade chegou-se a condições que permitiram um desvio máximo aproximado de 1°C e um tempo para alcançar estabilidade na linha base menor do que 1 minuto. Com relação à determinação das temperaturas das isotermas, foram realizadas corridas de DSC visando obter um mapeamento do comportamento da cristalização da PA610 com o aumento da temperatura. O ponto de partida foi 196°C e as avaliações seguintes ocorreram em intervalos incrementais de 2°C até alcançar uma temperatura em que o processo atingisse a cristalização completa do material (linha de base completa) em um tempo inferior a 20min. Posteriormente, os resultados que foram

encontrados na cristalização da biopoliamida PA610 pura serviram de base para seleção das isothermas das blendas com PA1010, conforme descrito na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros para Cristalização Isotérmica

Amostras	Velocidade de Resfriamento*	Temperatura de Cristalização Isotérmica (Ti)	Permanência em cada Isoterma (t)
	(°C/min)	(°C)	(min)
PA610	10	196	10
	10	198	10
	10	200	10
	10	202	15
	10	204	15
	10	206	20
	10	208	20
	10	200	10
30PA1010	10	202	15
	10	204	15
	10	206	20
	10	208	20
	10	200	10
50PA1010	10	202	15
	10	204	15
	10	200	10
	10	202	15
70PA1010	10	196	10
	10	198	10
	10	200	10
	10	202	15
	10	204	15

*A velocidade de resfriamento indicada acima corresponde a taxa de arrefecimento do material a partir do ponto de fusão das amostras (240°C) até alcançar a Ti alvo. Ti é a temperatura da isoterma.

A Figura 29 ilustra graficamente o procedimento que foi adotado na execução das análises de cristalização isotérmica. O ciclo de avaliação iniciou com o aquecimento das amostras, partindo da temperatura ambiente (25°C) até alcançar uma temperatura acima da Tm dos materiais envolvidos, denominada de Tm1 = 240°C. A taxa desse primeiro aquecimento foi de 20°C/min. Chegando nesse patamar (Tm1), as amostras foram mantidas por um determinado tempo (5 min) para remoção completa do histórico térmico. Na sequência, foram então resfriadas até a temperatura de cristalização isotérmica requerida (Ti alvo) e mantidas em condições isotérmicas até a completa cristalização das amostras. Finalizada esta etapa, as amostras foram resfriadas até a

temperatura ambiente (RT = 25°C). O ciclo térmico foi encerrado com a realização da segunda etapa de aquecimento até Tm2 = 240°C. Os dados de temperatura de fusão (Tm) foram registrados logo após a finalização desse processo. As taxas de resfriamento (Ti para RT) e aquecimento (RT para Tm2) foram de 10°C/min.

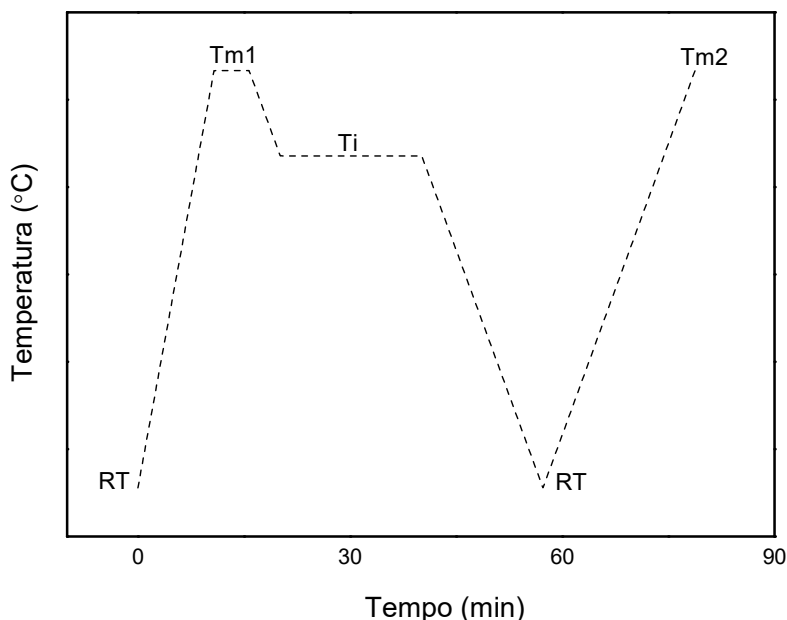


Figura 29 – Ciclo Térmico para Cristalização Isotérmica

Para cada valor de isoterma de cristalização (Ti), listada na Tabela 7, foi determinada a temperatura de fusão Tm no segundo aquecimento (de RT até Tm2). Esta temperatura corresponde à temperatura na qual o último traço detectável de cristalinidade desaparece. Com base nesses valores e utilizando o método de Hoffman-Weeks (Figura 17) foi determinada a temperatura de fusão no equilíbrio (Tm°) para cada blenda e também para a PA610 pura. Partindo-se dos valores de Tm° foi possível calcular o parâmetro de interação polímero-polímero " χ_{12} " de Flory-Huggins (Equação 9). Dados referentes a cristalização em função do tempo foram registrados até que nenhuma variação com respeito à linha base fosse observada. A partir desses dados foi possível determinar a curva da fração cristalizada (ou curva normalizada) e a realização dos cálculos dos parâmetros de Avrami (AVRAMI, 1939, 1940, 1941).

5.2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das misturas foi investigada por microscopia eletrônica de varredura usando um microscópio de marca JEOL, modelo SEM-FEG JSM-6330F (Figura 30), do Laboratório do Centro Integrado de Manufatura e Tecnologia (SENAI/CIMATEC) em Salvador/BA.



Figura 30 – Microscópio JEOL JSM-6330F.

As amostras destinadas as análises por MEV foram obtidas dos corpos de prova submetidos aos ensaios de impacto IZOD e a região analisada foi a superfície da fratura destes corpos de prova. Devido ao caráter isolante dos polímeros, as amostras foram recobertas com um filme fino de carbono depositado por pulverização catódica (*sputtering*), antes das análises por MEV. A tensão de aceleração utilizada para as análises foi de 20 kV. As condições de teste seguiram as recomendações indicadas na norma ISO 291 (2008).

5.2.4.6 Microscopia Óptica com Luz Polarizada (POM)

As amostras destinadas à análise por microscopia óptica foram obtidas dos mesmos corpos de prova que foram moldados pelo processo de injeção. Assim como nos experimentos por DSC, pequenas camadas foram removidas desses materiais, sendo posteriormente pesadas em uma balança analítica para garantir que as amostras

apresentassem valores na faixa de 6 a 7 mg. Esse material foi colocado entre lamínulas circulares de vidro (Linkam W16G) e aquecido até a fusão (240°C) para formação de filmes poliméricos (Figura 31). Em seguida, essas amostras (filmes) foram resfriadas até a temperatura ambiente, mantendo uma distância entre as lamínulas de 20 µm.



Figura 31 – Filmes das Biopoliamidas para Microscopia Óptica (POM).

Posteriormente, essas amostras de PA610 e das blendas com PA1010 foram submetidas ao processo de cristalização isotérmica, semelhante ao protocolo indicado na Figura 29. A diferença é que, para esses estudos de microscopia, a temperatura alvo escolhida foi de 204°C, comum para todas as amostras. Nesta temperatura, garante-se somente a cristalização da fase de PA610 e o tempo de total cristalização é rápido o suficiente para minimizar a degradação térmica da amostra. As taxas de resfriamento e aquecimento também foram as mesmas para todos os experimentos (10°C/min). Essa etapa de cristalização das amostras foi realizada em uma placa de estágio a quente (*hot stage*), Mettler, conectado a um controlador automático de temperatura (Figura 32).



Figura 32 – *Hot Stage* Mettler com Controlador de Temperatura.

A morfologia desenvolvida durante a cristalização isotérmica foi analisada através de um microscópio óptico de marca Linkam, equipado com sistema de luz polarizada. A etapa de obtenção dos filmes bem como as análises de microscopia óptica foram realizadas no Laboratório do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (LMDCEM) e no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe (UFS-DEQ). Posteriormente, as fotomicrografias foram refeitas em outro microscópio óptico (Olympus, modelo BX51) no Laboratório da Fábrica de Motores da FORD Motor Company em Camaçari/BA (Figura 33).

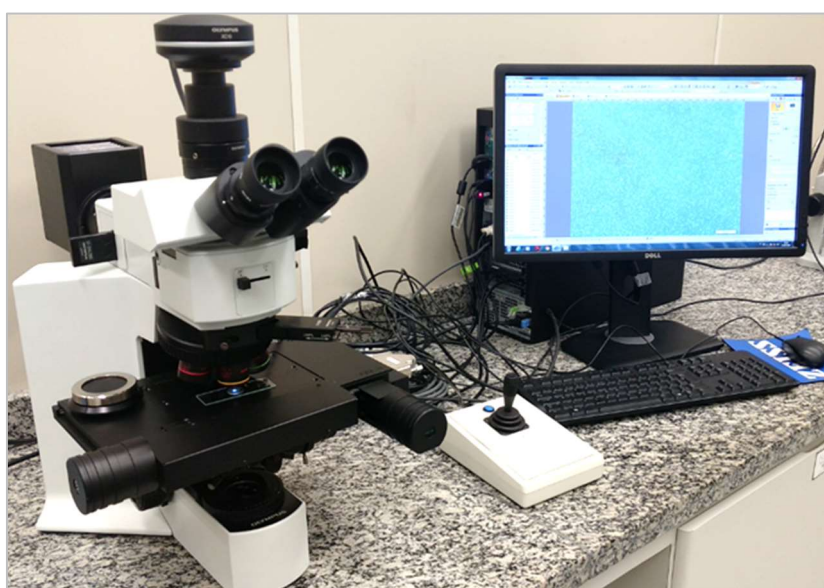


Figura 33 – Microscópio Óptico Olympus BX51.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios realizados com as biopoliamidas PA610 e PA1010 puras bem como os resultados obtidos com as blendas desses polímeros em concentrações de 30% a 90% de PA1010 no conteúdo das mesmas.

6.1 Ensaios Mecânicos: Tração e Impacto

Os resultados das propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração e impacto das composições em estudo estão apresentados na Tabela 8. Os resultados de módulo de elasticidade, tensão no escoamento e resistência ao impacto encontrados para as biopoliamidas estão compatíveis com a literatura (BREHMER, 2014; BRYDSON, 1999; XENOPOULOS e CLARK, 1995), evidenciando o elevado desempenho mecânico que as poliamidas de uma forma geral possuem, consequência da elevada energia de coesão existente entre as cadeias, induzida pela presença dos grupos amida, e pela flexibilidade molecular conferida pelas sequências de grupos metilênicos.

Tabela 8 – Propriedades Mecânicas das Blendas de Biopoliamidas

Formulação	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Resistência ao Impacto (J/m)
100PA610	1868.62 ± 20.47	45.66 ± 0.38	41.25 ± 1.51
30PA1010	1862.89 ± 22.90	44.56 ± 0.29	37.50 ± 1.48
50PA1010	1815.80 ± 11.96	43.52 ± 0.31	36.25 ± 1.49
70PA1010	1808.28 ± 27.88	43.34 ± 0.47	36.48 ± 1.36
PA1010	1341.81 ± 25.31	28.81 ± 0.49	32.91 ± 1.98

Os valores encontrados para o módulo de elasticidade e para resistência à tração no escoamento demonstraram valores intermediário destas propriedades em relação aos polímeros puros, porém muito similares a PA610 de acordo com o teor dessa biopoliamida no conteúdo das blendas. Utilizando o módulo de elasticidade como exemplo, a PA610 atingiu um valor de 1868 MPa e a PA1010 chegou ao limite máximo

de 1341 MPa. As blendas ficaram localizadas em um intervalo de 1808 a 1862 MPa. Pode-se observar que mesmo uma pequena quantidade de PA610 que foi incorporada na composição da mistura (30% de PA610) fez o módulo de elasticidade aumentar de 1342 para 1808 MPa (acréscimo de quase 35%). Ruehle e colaboradores observaram fenômeno similar quando o PA610 foi adicionado nas misturas com a biopoliamida 11 (PA11), onde o valor do módulo de elasticidade aumentou com a adição de PA610 na composição da blenda. Os autores também identificaram que a adição de apenas 25% de PA610 na blenda fez crescer o módulo de elasticidade em 50%, comparado com o valor da PA11 pura (RUEHLE *et al.*, 2013).

As Figura 34 e Figura 35 apresentam os resultados de módulo de elasticidade e tensão no escoamento, respectivamente, para as biopoliamidas puras e as blendas de PA610 e PA1010. Pode-se dizer que os valores encontrados nesse estudo para os homopolímeros ficaram intermediários entre os valores reportados pelo fornecedor da matéria-prima (Tabela 4, (EVONIK, 2019)) e os valores disponíveis na literatura, porém mais próximos das informações disponíveis nos trabalhos da literatura. Seguindo o exemplo anterior, para o módulo de elasticidade, foram encontrados na literatura, considerando as mesmas condições de teste (como por exemplo a velocidade de ensaio de 50 mm/min), valores de 1640 MPa (LI *et al.*, 2009) para a biopoliamida PA610 e para a PA1010 um módulo de elasticidade de 1440 MPa (LIU, ZHOU e YAN, 2004). Os valores prestados pela EVONIK (2019) foram de 2100 MPa e 1700 MPa para o módulo de elasticidade das biopoliamidas PA610 e PA1010 respectivamente.

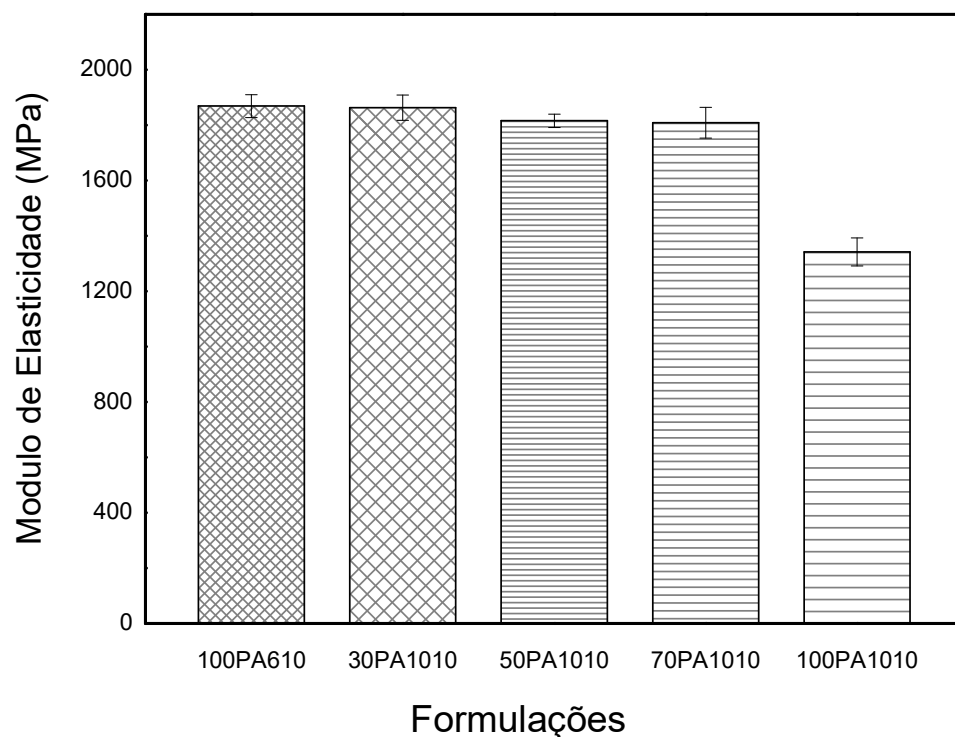


Figura 34 – Módulo de Elasticidade das Blendas

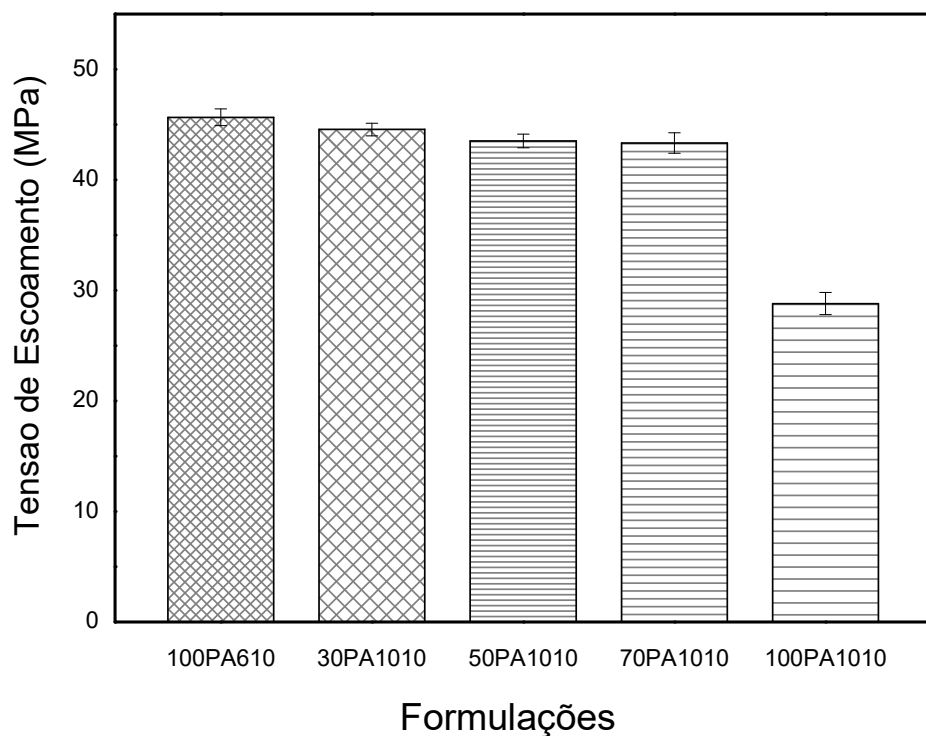


Figura 35 – Tensão no Escoamento das Blendas

A resistência ao impacto das blendas exibiu um comportamento intermediário em relação aos componentes individuais, onde os polímeros puros PA610 e PA1010 atingiram valores de 41.25 e 32.91 J/m, respectivamente, e as blendas permaneceram com 37.50 J/m (30PA1010), 36.25 J/m (50PA1010) e 36.48 J/m (70PA1010). A Figura 36 apresenta esses valores de forma gráfica para melhor visualização. Segundo CANEVAROLO (2003), a tenacidade de um material solicitado sob impacto depende de um número significativo de variáveis. Nesse sentido, os “desvios” encontrados nos resultados de resistência ao impacto podem estar relacionados com a “sensibilidade” as condições ambientais de ensaio, as condições de fabricação dos corpos de prova, as variações de velocidade com que estes corpos de prova sofrem o impacto, entre outras variáveis. Contudo, os resultados encontrados nesse estudo estão semelhantes aos valores de resistência ao impacto apresentados na literatura para ambas biopoliamidas, com valores entre 39 a 45 J/m para a PA610 (KIZILTAS e LEE, 2014; LI *et al.*, 2009; PAI, LAI e CHU, 2013; RUEHLE *et al.*, 2013) e valores de 33 a 38 J/m para a PA1010 (LIU, ZHOU e YAN, 2004; ZHANG *et al.*, 1997).

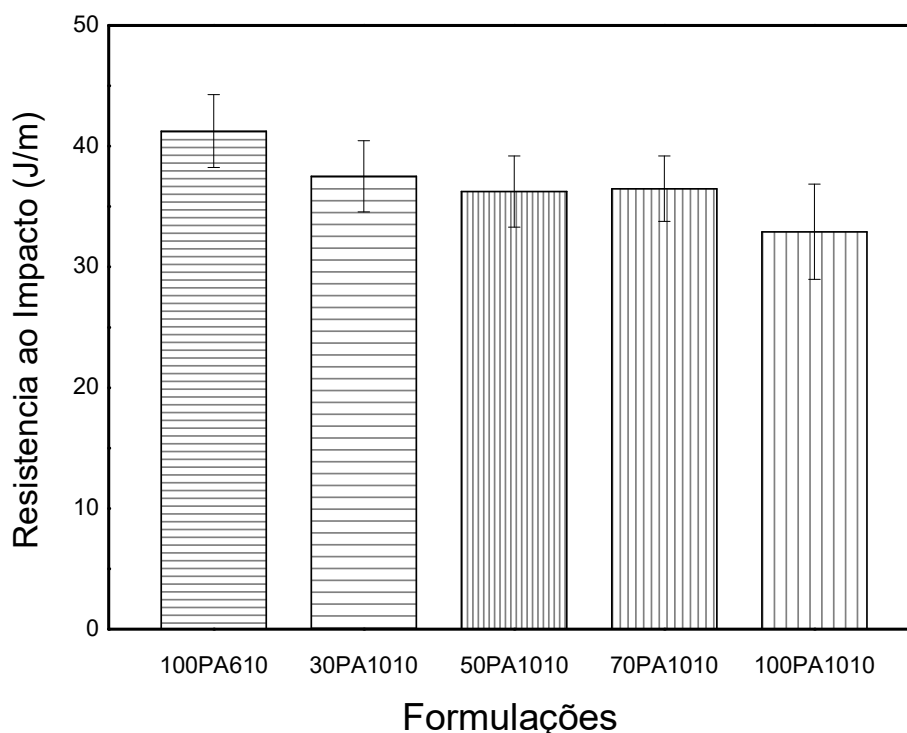


Figura 36 – Resistência ao Impacto das Biopoliamidas

De uma forma geral, os resultados dos ensaios de tração e impacto indicam que as blendas de PA610 e PA1010 são miscíveis, uma vez que as blendas atingiram valores intermediários dos polímeros puros, que será confirmada por outras técnicas. De forma contrária, a falta de uma miscibilidade efetiva resultaria em redução da resistência mecânica das blendas em comparação aos componentes individuais. Nos estudos realizados por DORGAN *et al.* (2014), blendas de PA11 e PLA (poliácido láctico) exibiram resistências à tração e ao impacto inferiores aos homopolímeros, comportamento característico de blendas imiscíveis, com destaque aos valores de resistência ao impacto, por ser uma propriedade mais sensível ao grau da mistura e da eficiência da adesão entre as fases. Exemplo disso foi a blenda 25/75% PA11/PLA que apresentou apenas 50% da resistência ao impacto em comparação ao polímero mais frágil (PA11: 248 J/m; PLA: 42 J/m; Blenda PA11/PLA: 22 J/m). Caso semelhante aconteceu no trabalho de KIZILTAS *et al.* (2014), onde o valor da resistência ao impacto da blenda 70/30 PA6/PA610 ficou abaixo dos valores dos homopolímeros, indicando possível imiscibilidade da blenda.

6.2 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As propriedades avaliadas nas análises por DMTA foram o módulo de armazenamento E' e o fator $\tan \delta$, sendo observado o comportamento dessas propriedades em função da temperatura e da composição das biopoliamidas em cada blenda. A Figura 37 compara a variação de E' com o aumento da temperatura para as amostras de polímeros puros e suas blendas. Através dos resultados encontrados foi possível observar que todas as formulações apresentaram comportamento semelhante (perfil de transição), tanto na região vítrea como nas regiões de transição e plateau elástico. Em comparação aos resultados dos ensaios mecânicos, o valor de E' também exibiu um comportamento intermediário em relação aos componentes puros, provavelmente pela adição da PA610 no conteúdo das blendas. A presença de um polímero com cadeias mais curtas (PA610) e com grupos polares (amidas) em maior quantidade nas blendas pode ter contribuído para o aumento do valor do módulo de armazenamento. Esses grupos amida possibilitam a formação de interações entre as cadeias poliméricas, em particular, a formação de ligações de hidrogênio. Consequentemente, tais ligações presentes no sistema podem aumentar as forças de atração em nível molecular e influenciar as propriedades mecânicas do polímero resultante (COLEMAN, GRAF e PAINTER, 1991).

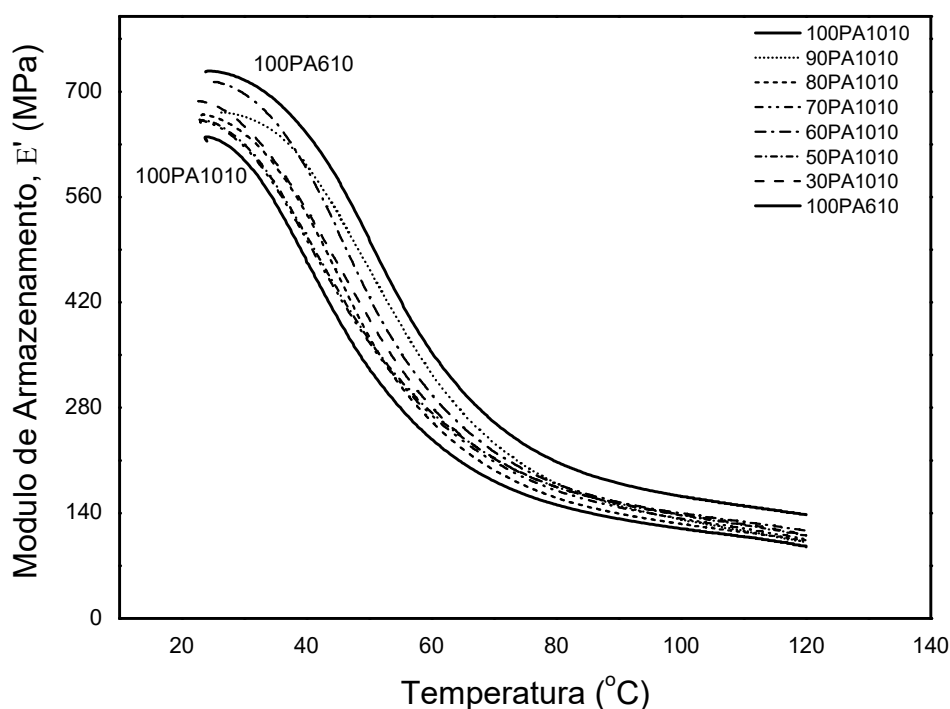


Figura 37 – Módulo de Armazenamento (E') das Blendas

Como visto anteriormente, a temperatura de transição vítrea (T_g) é uma propriedade chave para a determinação do comportamento de fases de uma blenda polimérica e o uso dessa temperatura tem sido universalmente aceito como evidência de miscibilidade de polímeros por muitos investigadores (BARLOW e PAUL, 1981; MANIAS e UTRACKI, 2014; OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979; PAUL e NEWMAN, 1978; ROBESON, 2007; THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, 2015; UTRACKI, 1989). Visualizando as curvas $\tan \delta$ (Figura 38) foi possível constatar que todas as formulações apresentaram uma única T_g , indicando uma mistura miscível desses polímeros. Outro fator importante que reforça essa afirmação é que as temperaturas de transição vítrea das blendas ficaram localizadas de forma intermediária aos valores da PA610 e da PA1010, em uma faixa aproximada de 58 a 64°C. Comportamento semelhante ocorreu com Dorgan e seus colaboradores (DORGAN *et al.*, 2016) onde os valores da T_g das blendas ficaram intermediários aos polímeros envolvidos nas misturas (PA610 & PA410). Todas as blendas exibiram uma única T_g e os autores sugerem a esse fato à presença de apenas uma fase amorfa miscível. Adicionalmente, os autores mencionaram que a transição vítrea, medida pela largura dos picos da T_g , não foi muito larga nas misturas, indicando um ambiente molecular de fase amorfa semelhante nas blendas e nos homopolímeros (homogeneidade em nível molecular).

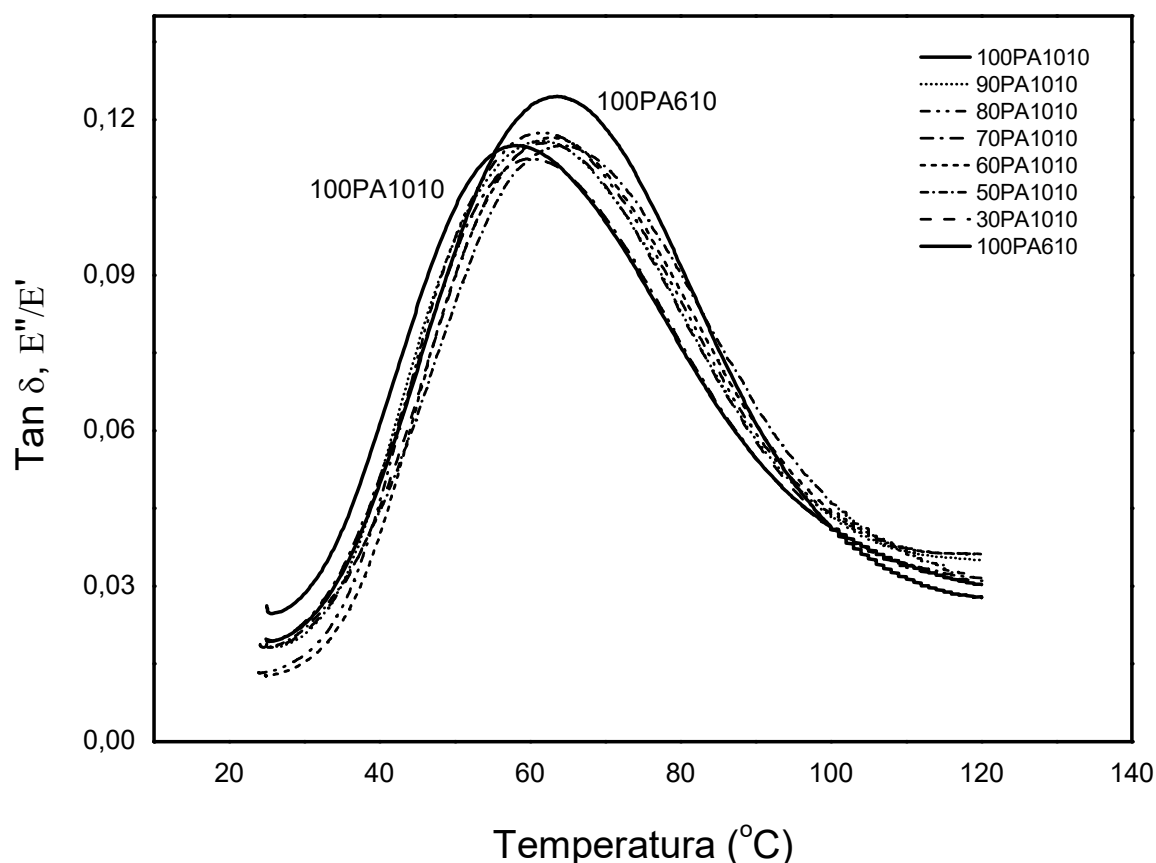


Figura 38 – *Damping* (Tan δ) das Biopoliamidas

Em comparação a PA1010 pura, todas as blendas tiveram um aumento no valor da Tg, até mesmo a formulação com 30% de PA610 no conteúdo da blenda. Esse aumento no valor da Tg das blendas em relação a PA1010 mostrado no gráfico Tan δ (Figura 38), pode estar relacionado as restrições à movimentação molecular das cadeias poliméricas, impostas pelo aumento da quantidade de PA610 nas blendas, visto que esse material possui um número maior de grupos amidas o que faz aumentar as forças de atração entre as cadeias. Desta maneira, quanto maior a força de atração existente, maior será a energia requerida para ocorrer à transição (movimentação molecular) e, em consequência, maior será a temperatura (Tg) para se atingir e ultrapassar essa energia (BREHMER, 2014; BRYDSON, 1999; KOHAN et al., 2016; XENOPOULOS e CLARK, 1995). Esses resultados da Tg estão de acordo com os valores encontrados para as propriedades mecânicas, pois a adição de PA610 fez aumentar a rigidez das blendas e em consequência o acréscimo nas temperaturas de transição vítrea.

6.3 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para investigar a estrutura dos cristais formados nas misturas de PA610/PA1010 e também para estudar as possíveis modificações dessas estruturas em função do processo de formação das blendas. A Figura 39 apresenta os difratogramas obtidos para cada blenda e para os polímeros puros. As localizações dos picos nos difratogramas foram encontradas através de ajuste dos dados e os valores correspondentes de espaçamento estão mostrados na Tabela 9. Os cálculos dos espaçamentos interplanares foram realizados seguindo a Equação 10.

Tabela 9 – Resultados de Difração de Raios X – PA610/PA1010

Amostras	Espaçamentos (nm)		Ângulo 2 θ (graus)	
	(100)	(010)	(100)	(010)
100PA610	0.434	0.379	20.44	23.48
30PA1010	0.440	0.385	20.18	23.12
50PA1010	0.437	0.384	20.32	23.16
60PA1010	0.434	0.376	20.48	23.64
70PA1010	0.440	0.382	20.16	23.30
80PA1010	0.436	0.376	20.38	23.64
90PA1010	0.437	0.379	20.30	23.44
100PA1010	0.438	0.382	20.26	23.26

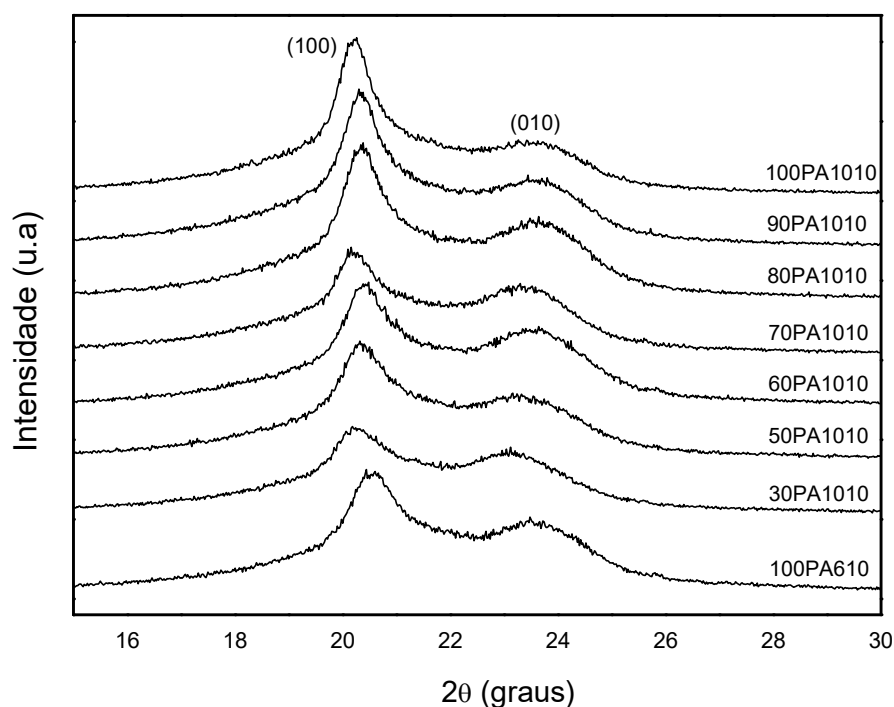


Figura 39 – Difratoigramas de Raios X para as Blendas PA610/PA1010

Os difratogramas de DRX apresentaram planos de difração (2θ) característicos da fase α -triclínica dos cristais destas biopoliamidas, com picos mais intensos (valores médios das blendas) à 20.30° (100) e 23.38° (010). Segundo JONES *et al.* (1997), esses planos de difração representam planos adjacentes as cadeias das poliamidas, ligados por pontes de hidrogênio (100) ou por ligações de Van der Waals (010/110). Nas blendas, o plano cristalográfico 100 foi o pico mais predominante em todas as formulações avaliadas, característica principal da estrutura das poliamidas. Como não foram identificadas novas difrações nas blendas, é possível dizer que a mistura dessas biopoliamidas não afetou a estrutura cristalina das mesmas, eliminando a possibilidade de cocrystalização. Os espaçamentos medidos nos homopolímeros PA610 e PA1010, estão de acordo com os valores previamente relatados na literatura (DORGAN *et al.*, 2016; JONES *et al.*, 1997; PAGACZ *et al.*, 2015; RUEHLE *et al.*, 2013; ZHISHEN *et al.*, 1993). Os espaçamentos observados nas blendas ($d_{100} = 0.437 \pm 0.003$ e $d_{010} = 0.380 \pm 0.005$) apresentaram valores semelhantes a PA610 e a PA1010, sugerindo que a mistura desses materiais não promoveu alterações na distância interplanar das biopoliamidas. Esses valores de espaçamento diferem da Tabela 3 pois representam a projeção da célula unitária sobre um plano normal ao eixo c (Figura 7), que é a altura da célula ou comprimento da unidade química de repetição (BUNN e GARNER, 1947).

6.4 Caracterização Térmica por Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC)

A análise por calorimetria exploratório diferencial (DSC) foi realizada com o propósito de avaliar as propriedades térmicas das blendas de PA610 e PA1010, identificar possíveis mudanças na entalpia de fusão das formulações estudadas, obter as temperaturas de fusão no equilíbrio e entender o comportamento de cada biopoliamida nos processos de cristalização e fusão das blendas e o impacto gerado nas propriedades térmicas resultantes.

6.4.1 Caracterização Térmica das Blendas PA610/PA1010

A Tabela 10 apresenta os valores médios de entalpia de fusão total das biopoliamidas puras e blendas (ΔH_f), índice de cristalização total (X_c), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) de cada formulação. Os valores dessas propriedades são consequência de duas corridas (testes com replicação) para cada formulação das blendas e também para os polímeros puros. O grau de cristalinidade total (X_c), foi calculado usando a Equação 11. Os valores de T_c e T_m foram coletados nos pontos de máxima cristalização e fusão, respectivamente.

Tabela 10 – Propriedades Térmicas das Blendas PA610/PA1010

Formulações	ΔH_f (PA610 + PA1010) J/g	X_c (PA610 + PA1010) %	T_c (PA610) °C	T_c (PA1010) °C	T_m (PA610) °C	T_m (PA1010) °C
100PA610	70.02	27.57	190.5	---	225.0	---
30PA1010	69.20	27.58	190.6	177.9	224.9	198.3
50PA1010	66.82	26.85	190.7	177.6	224.4	198.8
60PA1010	68.73	27.84	190.7	177.5	224.1	199.6
70PA1010	67.84	27.47	186.4	177.7	224.1	199.5
80PA1010	64.98	26.47	---	176.9	223.9	200.2
90PA1010	68.39	27.94	---	175.8	223.1	200.4
100PA1010	64.26	26.34	---	175.3	---	200.5

Através dos dados apresentados na Tabela 10, foi possível observar, de uma forma geral, que o valor de cristalização total das blendas (calculada através da Equação 11) permanece em torno de um valor médio aproximado de 27%. Essa constatação mostra uma certa correlação entre os dados de cristalização com os valores das propriedades mecânicas, que também apresentaram valores de módulo de elasticidade e tensão no escoamento dentro de um intervalo mais discreto (com pouca variação) e localizados entre os valores dos polímeros puros. Pode-se dizer então que a mistura de PA610 com PA1010 não promove perda nos valores de cristalização total e redução das propriedades mecânicas, sendo um indicativo que as blendas formadas seguem o comportamento de blendas miscíveis.

Embora as estruturas das biopoliamidas PA610 e PA1010 sejam semelhantes, o PA610 apresentou uma entalpia de fusão (70.02 J/g) maior que a PA1010 (64.26 J/g). Isso se justifica pelo fato da PA610 possuir uma densidade mais elevada de grupos amida por unidade de massa que a PA1010. Esses grupos amida em maior quantidade proporcionam a PA610 um potencial maior para formar ligações de hidrogênio que vai acarretar em uma temperatura de fusão maior também. Com relação aos valores de entalpia de fusão das blendas, foi possível notar que os valores observados nas misturas de PA610/PA1010 são menores que a PA610 pura. Para fins de comparação, as blendas apresentaram em média um valor de entalpia de fusão de 67.66 J/g e a biopoliamida isoladamente atingiu 70.02 J/g. Esse comportamento sugere a formação de cristais menores e/ou com menos perfeição em relação aos cristais formados pela PA610 pura. Essa diminuição na entalpia de fusão também pode estar relacionada a existência de interações intermoleculares entre os elementos constituintes da blenda, levando a uma redução da mobilidade das cadeias em direção aos cristais em crescimento, produzindo cristais menores e/ou menos perfeitos (MANDELKERN, 2002; MANIAS e UTRACKI, 2014; OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979; PAUL e NEWMAN, 1978; PAUL e SPERLING, 1986).

Em relação as temperaturas de cristalização e fusão da PA610 e PA1010 puras, os valores apresentados na Tabela 10 são resultados próximos aos valores identificados na literatura, considerando os trabalhos que utilizaram as mesmas condições de teste, como por exemplo as taxas de aquecimento de resfriamento = 10°C/min (DORGAN *et al.*, 2016; PAI, LAI e CHU, 2013; RUEHLE *et al.*, 2013; YAN e LIU, 2004; YANG *et al.*, 2002). A Tabela 10 mostra um valor de temperatura de cristalização de 175.3°C para a PA1010 e 190.5°C para a PA610. Como referência, os trabalhos de DORGAN *et al.* (2016) e YAN e LIU (2004) encontraram valores semelhantes, sendo 175.8°C para a T_c

da PA1010 e 190.0°C para a T_c da PA610. Para as temperaturas de fusão das biopoliamidas, a Tabela 10 exibe valores de 200.5°C e 225.0°C para a PA1010 e PA610 respectivamente. Na literatura foram encontrados resultados similares para a T_m da PA610 de 224.5 – 226°C (PAI, LAI e CHU, 2013; RUEHLE *et al.*, 2013) e também para a T_m da PA1010 que foi 203°C (YANG *et al.*, 2002).

As Figura 40 e Figura 41 mostram a sobreposição das curvas de aquecimento e resfriamento obtidos para as biopoliamidas puras e também para as diferentes blendas de PA610 e PA1010. As curvas de DSC das blendas mostram dois picos de cristalização e fusão, evidenciando a presença de fases cristalinas específicas para a PA610 e para a PA1010. Esses picos diferem entre si quanto a localização devido a amplitude existente entre as temperaturas de transição das fases da PA610 e da PA1010. Pode-se notar ainda nessas curvas outras particularidades quanto o deslocamento desses picos para temperaturas mais elevadas, como também depressão nas temperaturas, em função da conteúdo de cada polímero na composição da blenda.

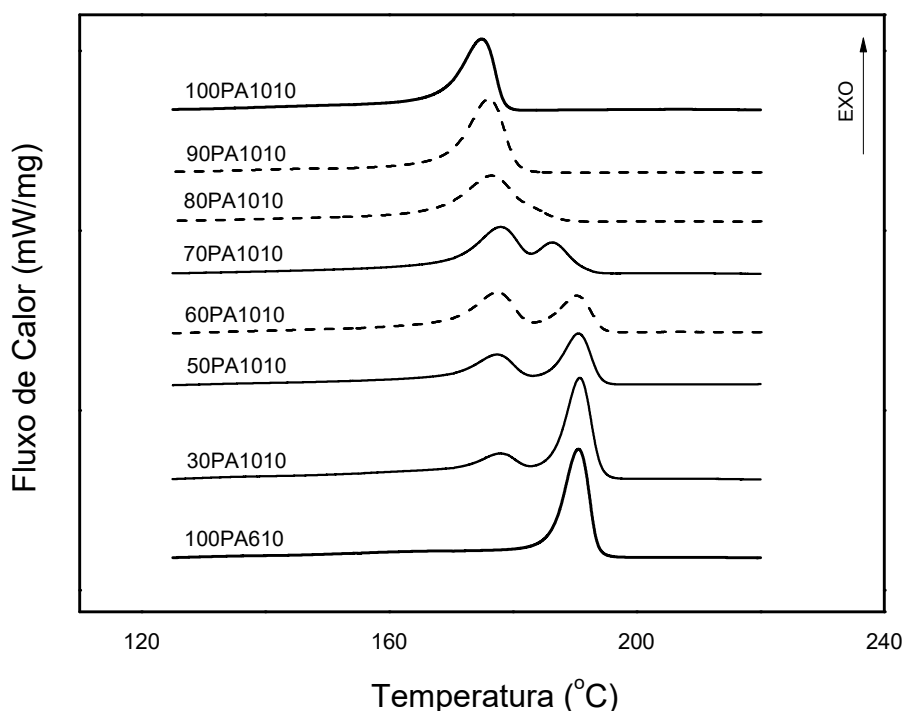


Figura 40 – Termograma de Resfriamento das blendas.

Na curva relacionada à cristalização (Figura 40), foi possível observar que o pico exotérmico do componente PA1010 nas blendas apresentou alterações com relação a sua posição quando puro. O pico referente à temperatura de cristalização (T_c) da PA1010 foi sendo deslocado de forma gradual para temperaturas mais altas da T_c em comparação ao material puro, elevando de 175.3°C (puro) para 176.9°C (80PA1010), estabilizando em um valor médio de 177.7°C a partir da amostra 70PA1010 (blendas acima de 30% de PA610 na composição). Este aumento da T_c do PA1010 pode provavelmente estar relacionado a adição do PA610 no conteúdo da blenda que possui uma temperatura de cristalização mais elevada. Neste sentido, cristais da PA610 já formados antecipadamente (por volta de 190.7°C) podem ter agido como agentes nucleantes, facilitando a cristalização da PA1010 em temperaturas maiores do que o polímero puro. De acordo com MANIAS e UTRACKI (2014), quando dois polímeros cristalizáveis são misturados e possuem valores diferentes de T_c , é esperado que a cristalização de uma das fases induza diretamente a cristalização da outra fase, pois os cristais formados poderão servir de agentes nucleadores para a cristalização do outro polímero.

Na Figura 40 (curva da cristalização) pode-se também constatar que o pico exotérmico da PA610 pura ($T_c = 190.5^\circ\text{C}$) apresentou localização semelhante nas blendas com PA1010 nas seguintes proporções: 30%, 50% e 60% (30PA1010, 50PA1010 e 60PA1010); A temperatura de cristalização média da PA610 nessas blendas ficou em torno de 190.7°C (sem alterações significativas). A partir da amostra com 70% de PA1010, o pico deslocou-se para 186.4°C e nas próximas composições de 80% e 90% já não foi possível mais observar (com certa clareza) a presença do pico exotérmico da PA610. Para RUEHLE *et al.* (2013), a falta de um pico de cristalização durante o resfriamento de um polímero em uma blenda significa que ele não conseguiu obter a mesma cinética de cristalização encontrada no seu estado puro. Desta forma, nas blendas contendo valores de PA1010 acima de 70%, pode-se inferir que a biopoliamida PA610 não consegue obter mesmas habilidades ou condições suficientes para o crescimento dos seus cristais, pois está confinada em um estado de fusão miscível e com alta concentração da PA1010.

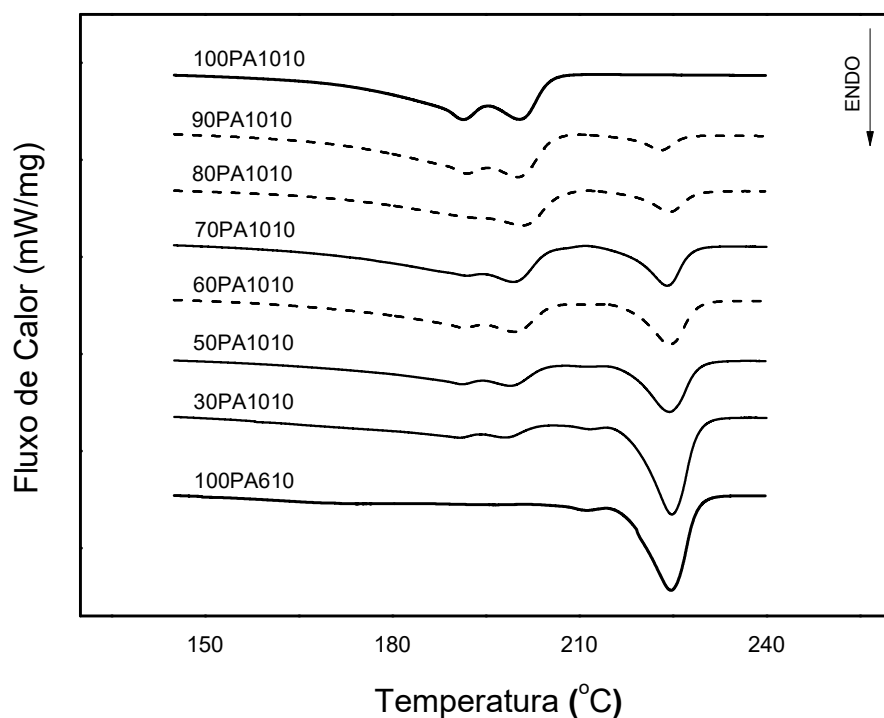


Figura 41 – Termograma do 2º Aquecimento das blendas.

Com relação a curva de segundo aquecimento (Figura 41), foi possível verificar a existência de picos endotérmicos (T_m 's) específicos para cada polímero na blenda (um pico para a PA610 próximo a 225.0°C e outro para a PA1010 em 200°C, aproximadamente), evidenciando que são formados cristais independentes para cada material, indicando que os dois homopolímeros foram capazes de cristalizar a partir de um estado de fusão miscível. É possível fazer então um contraponto ao que foi visualizado na curva de cristalização para as formulações contendo valores acima de 70% de PA1010 sobre a inexistência do pico de fusão da PA610. Para MANIAS e UTRACKI (2014), o conteúdo dos polímeros em uma blenda pode afetar a cristalização de um dos componentes, perturbando ou até mesmo inibindo o crescimento dos seus cristais. O que pode ser entendido é que a PA610 encontra-se de fato em um ambiente com alto teor de PA1010 mas consegue cristalizar em proporções menores daquelas quando no estado puro, evidenciado pelos picos endotérmicos da PA610 nas blendas 80PA1010 e 90PA1010.

Ainda na curva da Figura 41, pode-se notar a existência de um pico adicional para a PA610 em torno de 211°C e para o PA1010 em 191°C, que pode ser justificado pela fusão de cristais com baixa estabilidade térmica ou pela ocorrência de uma cristalização secundária (recristalização) durante a exploração térmica (LI *et al.*, 2009; MARTINO *et al.*, 2014; PAGACZ *et al.*, 2015; THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, 2015).

6.4.2 Determinação da Temperatura de Fusão no Equilíbrio (T_m°)

As curvas de DSC provenientes das análises de cristalização isotérmica da biopoliamida PA610 pura estão apresentadas na Figura 42. Através dos resultados encontrados nessas curvas é possível visualizar o comportamento da cristalização da PA610 em função do tempo em cada T_i . A Figura 43 faz um comparativo entre a cristalização do polímero em estado puro e nas blendas em uma temperatura de cristalização fixa (204°C) para mostrar o efeito da concentração dos componentes no processo de cristalização. Essa representação da Figura 43 foi obtida através da normalização (integral) da fração cristalizada (X_t) pelo tempo.

A partir das isotermas de cristalização da PA610, apresentadas na Figura 42, é possível constatar que ocorre uma alteração no perfil (formato) das curvas no sentido de aumentar o tempo necessário para realizar a cristalização da biopoliamida à medida que a T_i aumenta. Tendo como exemplo as T_i 's 196°C e 208°C, pode-se inferir que o tempo para cristalização da PA610 aumentou em torno de três vezes com o aumento da temperatura das isotermas (de 196°C para 208°C). Em função disso, a taxa de cristalização da PA610 se torna mais lenta com a elevação das temperaturas de cristalização e pode ser atribuída a uma variação na viscosidade do polímero e consequente restrição ao movimento segmental, interferindo tanto na velocidade de nucleação, quanto na velocidade de crescimento dos cristais.

A literatura disponível apresenta estudos de cristalização isotérmica que demonstram comportamentos semelhantes em outras poliamidas, como na PA6 em WENG, CHEN e WU (2003) e RAHIMI e OTAIGBE (2016), na poliamida PA1212 em LIU *et al.* (2003), no estudo da PA911 em CUI, QING e YAN (2005) e também na PA69 em SUN *et al.* (2016). Os autores descrevem que obtiveram curvas que variaram em função do tempo e das temperaturas de cristalização utilizadas. Tais curvas ficaram deslocadas para tempos de cristalização maiores com o acréscimo das T_i 's, indicando uma progressiva redução na taxa de cristalização.

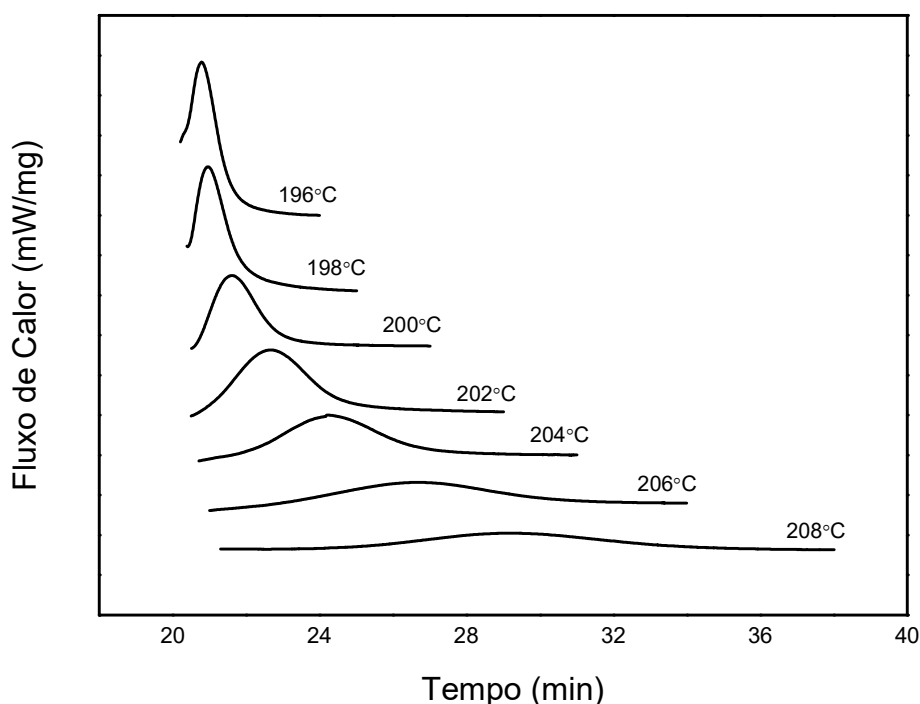


Figura 42 – Termogramas de Cristalização Isotérmica da PA610

A Figura 43 apresenta as curvas de fração cristalizada em função do tempo da PA610 nas blendas com 30%, 50% e 70% de PA1010. É possível verificar que a forma das curvas difere entre as formulações, indicando que a concentração dos componentes possui certa influência sobre o processo de cristalização da PA610 nas blendas, além da considerável dependência da T_i (assim como ocorreu na cristalização isotérmica da PA610 pura).

Nas blendas de 30% e 50% de PA1010 é possível verificar que a PA610 consegue cristalizar em tempos menores do que no seu estado puro, deslocando os gráficos para esquerda. Para esses casos, pode-se inferir que a PA1010 presente em baixas e médias concentrações, proporcionou uma maior facilidade para difusão das cadeias do PA610 pela fase amorfa da blenda, reduzindo a energia necessária para iniciar a cristalização, acelerando o processo, obtendo tempos menores de cristalização em relação ao polímero puro.

Ao contrário, concentrações maiores de PA1010 na blenda (70%) fez deslocar a curva de fração cristalizada para direita, para tempos maiores de cristalização. É possível então prever que a biopoliamida PA610 nessas condições não consegue obter as habilidades suficientes (mobilidade das cadeias) para o crescimento dos seus

cristais, pois está confinada em um estado de fusão miscível e com alto teor de PA1010. No estudo de RUEHLE *et al.* (2013), a poliamida PA610 encontra restrição semelhante para formação dos seus cristais em concentrações acima de 75% de PA11 na blenda. Os autores mencionam em seu trabalho que a cristalização nessas condições é governada por processos lentos de difusão das cadeias, visto que a PA610 está presa em uma concentração muito elevada de PA11, dificultando a nucleação e o crescimento cristalino.

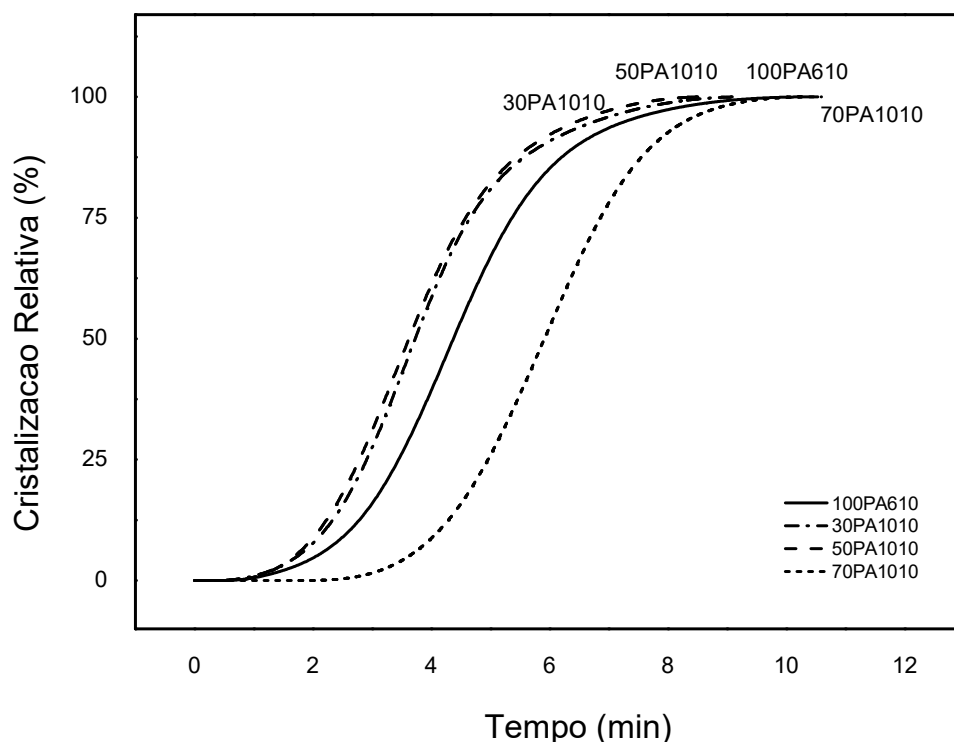


Figura 43 – Comparativo de Cristalização da PA610 Pura e nas Blendas. $T_i = 204^{\circ}\text{C}$

A determinação da T_m° , temperatura na qual um cristal perfeito de tamanho infinito se funde, foi realizada seguindo o método proposto por HOFFMAN e WEEKS (1962), onde a temperatura de fusão (T_m) de cada amostra cristalizada isotermicamente é disposta em um gráfico em função da sua temperatura de cristalização (T_i). A T_m° é a temperatura corresponde à intersecção da curva com a linha $T_m = T_i$. O valor da temperatura de fusão de equilíbrio para a PA610 pura foi obtida então com a projeção da reta de ajuste que intercepta a reta $T_m = T_i$, representada na Figura 44. Procedendo de forma análoga, obteve-se também a temperatura de fusão em condições de equilíbrio para as blends PA610/PA1010.

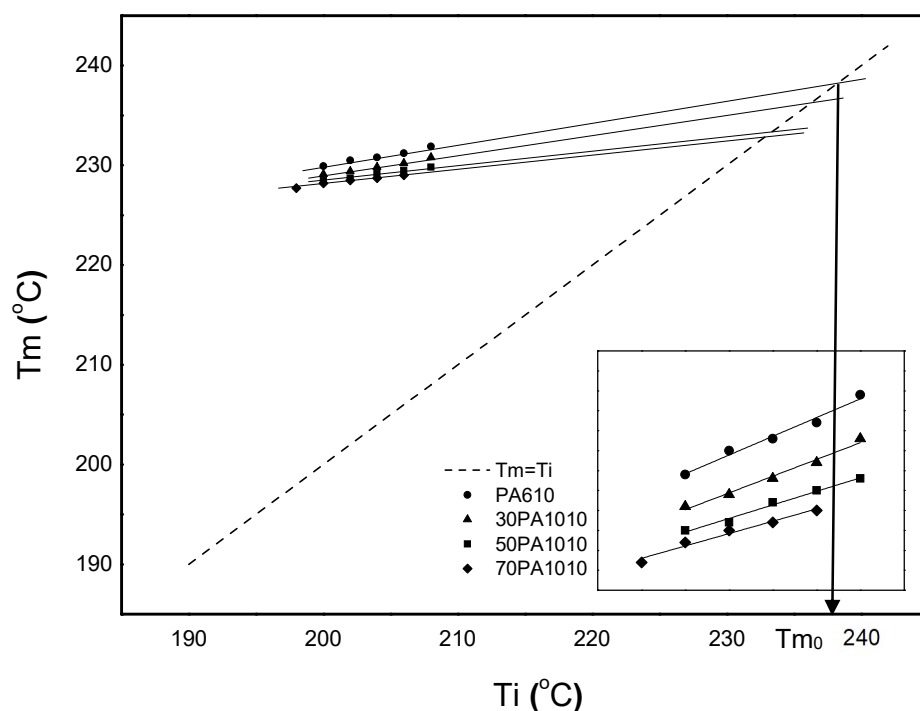


Figura 44 – Gráfico Hoffman-Weeks para PA610 Pura e Blendas com PA1010

Para todas as composições analisadas de PA610/PA1010, a T_m apresentou uma dependência linear com T_c , como apresentado na Figura 44. Observando as retas de ajuste formadas pelos pontos de fusão, pode-se verificar que houve uma redução (depressão) nos valores das T_m 's das blendas em relação a PA610 pura. Esses resultados mostram um comportamento típico de blendas miscíveis (MANDELKERN, 2002; MANIAS e UTRACKI, 2014; OLABISI, ROBESON e SHAW, 1979; PAUL e SPERLING, 1986). A Tabela 11 mostra as temperaturas fusão de equilíbrio (T_m°) da biopoliamida PA610 e das blendas com 30%, 50% e 70% de PA1010 na composição.

A PA610 pura apresentou uma temperatura de fusão de equilíbrio de 239.1°C e esse valor encontrado está de acordo com a literatura que apresenta uma faixa de temperatura de 235°C a 255°C (WANG e YAN, 1998). Para fins de comparação, o valor da T_m° da PA610 pode ser considerado adequado em relação às seguintes poliamidas:

Tabela 11 – Valores de Tm° para PA610 e Blendas PA610/PA1010

Amostras	Temperatura de Fusão de Equilíbrio (°C)
100PA610	239.1
30PA1010	236.7
50PA1010	234.3
70PA1010	233.3

a) PA1212 = 188.0°C (LIU *et al.*, 2003)

b) PA911 = 199.1°C (CUI, QING e YAN, 2005)

c) PA1010 = 214.0°C (ZHISHEN *et al.*, 1993)

d) PA610 = 239.1°C

e) PA410 = 250.4°C (DORGAN *et al.*, 2016)

f) PA66 = 280.0°C (WUNDERLICH, 1980)

6.4.2.1 Determinação do Parâmetro de Interação de Flory-Huggins (χ_{12})

Conforme visto anteriormente, a depressão do ponto de fusão em uma blenda polimérica implica em um parâmetro de interação “negativo” de Flory-Huggins (FLORY, 1953; NISHI e WANG, 1975), fornecendo assim uma energia livre de mistura “negativa” e uma consequente blenda “miscível”. Os parâmetros de interação entre a PA610 e a PA1010 foram calculados em função da composição das misturas utilizando a Equação 9. Considerando a PA1010 como sendo o componente 1 e a PA610 como componente 2, os parâmetros adicionais necessários para os cálculos foram: $\Delta H_{2u} = 56.8$ (kJ/mol), $V_{1u} = 335.4$ (cm³/mol), $V_{2u} = 269.4$ (cm³/mol). Os valores calculados dos parâmetros de interação de Flory-Huggins estão apresentados na Tabela 12 e ilustrados na Figura 45. O desenvolvimento dos cálculos está mostrado no Anexo I. Os valores de Tm° utilizados nos cálculos foram os resultados encontrados nos experimentos de DSC, Tabela 11.

Tabela 12 – Valores Calculados de χ_{12} para as Blendas PA610/PA1010

Amostras	Temperatura de Fusão de Equilíbrio (°C)	χ_{12}
100PA610	239,1	---
30PA1010	236,7	-0,87
50PA1010	234,3	-0,63
70PA1010	233,3	-0,39

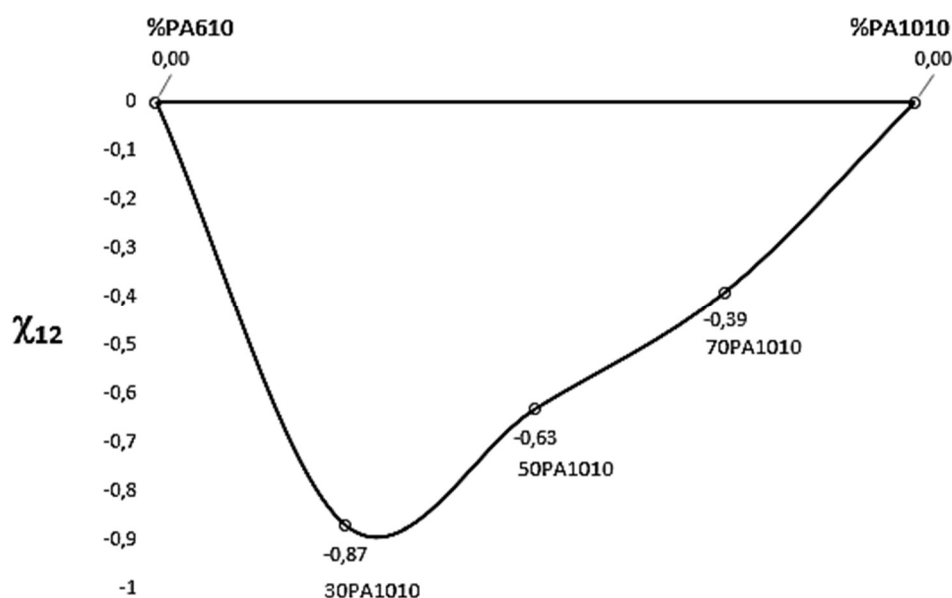


Figura 45 – Parâmetros de Flory-Huggins – Blendas PA610/PA1010

É possível inferir, através dos dados da Tabela 12 e Figura 45, que existe uma considerável interação entre os componentes da blendas PA610/PA1010, evidenciada pelos parâmetros negativos de Flory-Huggins que foram encontrados. A forte interação molecular entre os polímeros está relacionada muito provavelmente as ligações de hidrogênio que são formadas pela presença dos grupos funcionais amida. Outra constatação possível é que parâmetros de interação negativos correspondem a um comportamento típico de blendas miscíveis, demonstrado em todas as composições

avaliadas (30%, 50% e 70% PA610/PA1010). De forma similar, os trabalhos de RUEHLE *et al.* (2013) e DORGAN *et al.* (2016) apresentaram parâmetros negativos de Flory-Huggins para as blendas formadas de PA610/PA11 e PA410/PA610, respectivamente. Ambos estudos fazem menção a miscibilidade dos sistemas, identificada através do resultado “negativo” desse parâmetro de interação e pela depressão do ponto de fusão das misturas.

6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através de imagens coletadas da superfície da fratura dos corpos de prova submetidos nos ensaios de resistência ao impacto, foi constatado a presença de uma única fase, salvo algumas irregularidades características da amostra. Para as diferentes composições da blenda, a morfologia observada na caracterização não apresenta separação de fases e não exibe a presença de domínios significativos das biopoliamidas PA610 e PA1010 na blenda, o que caracteriza uma mistura homogênea e com boa dispersão dos componentes, como apresentado na Figura 46. Estes resultados corroboram com os dados obtidos nos ensaios anteriores e sugerem que ocorre interação favorável entre os componentes, reforçando a possível existência de miscibilidade entre os materiais estudados.

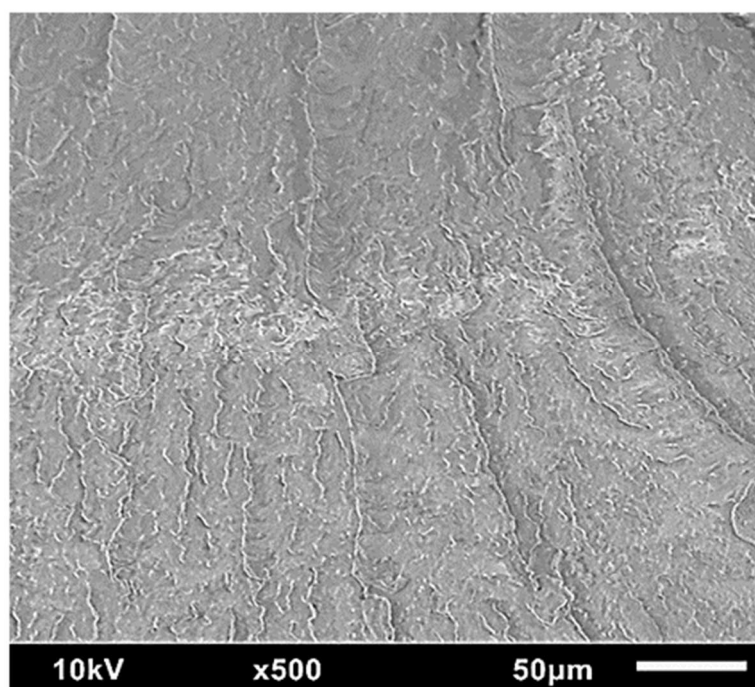


Figura 46 – Microscopia da Blenda 50PA1010. (Ampliação: 500x).

6.6 Microscopia Óptica com Luz Polarizada (POM)

Além de apresentar a morfologia da fase cristalina da PA610, os experimentos de microscopia óptica com luz polarizada foram realizados com o intuito de verificar a influência da concentração da PA1010 sobre a formação dos cristais da biopoliamida PA610 (efeito na sua morfologia). Para realização desses experimentos, a temperatura (T_i) escolhida para a isoterma foi uma temperatura média dentro da faixa dos experimentos isotérmicos de DSC apresentados anteriormente ($T_i = 204^\circ\text{C}$). Na Figura 47 está uma imagem de microscopia óptica da poliamida PA610 mostrando a geometria típica de um “esferulito” (Cruz de Malta) (LINDEGREN, 1961; MANDELKERN, 2002; PIORKOWSKA e RUTLEDGE, 2013).

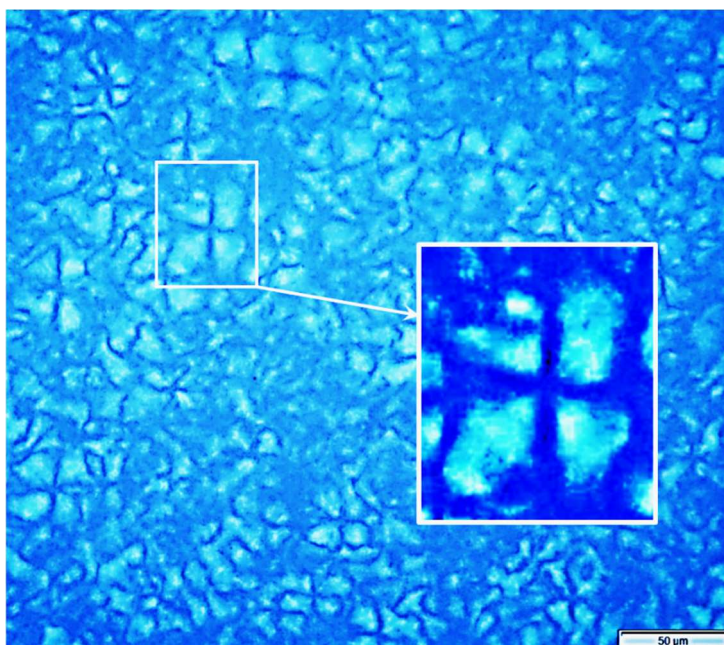


Figura 47 – Microscopia Óptica – Esferulito PA610. (Ampliação: 200x, 50µm).

No caso das micrografias de 30% e 50% de PA1010 (Figura 48 e Figura 49), observa-se um tipo de morfologia similar com o padrão da Cruz de Malta, um pouco mais difusas, mas ainda assim indicando a formação de esferulitos. Foi possível constatar também que o tamanho do esferulito da amostra 30PA1010 é muito próximo da PA610 pura, porém nas amostras de 50% e 70% de PA1010 (Figura 48 e Figura 49) é possível identificar uma redução nas dimensões desses cristais.

Analisando as micrografias das Figura 48 e Figura 49, pode-se visualizar com um pouco mais de detalhe nas formulações 30PA1010 e 50PA1010 uma maior densidade de estruturas menos perfeitas (formato dos esferulitos). Nas micrografias da formulação 70PA1010 fica evidenciado o efeito imposto pela presença (concentração elevada) da poliamida PA1010 no desenvolvimento dos cristais da PA610, dificultando a estabilização e crescimento dos cristais fazendo com que os mesmos não tenham capacidade de deslocamento para gerar regiões cristalinas mais ordenadas (esferulitos).

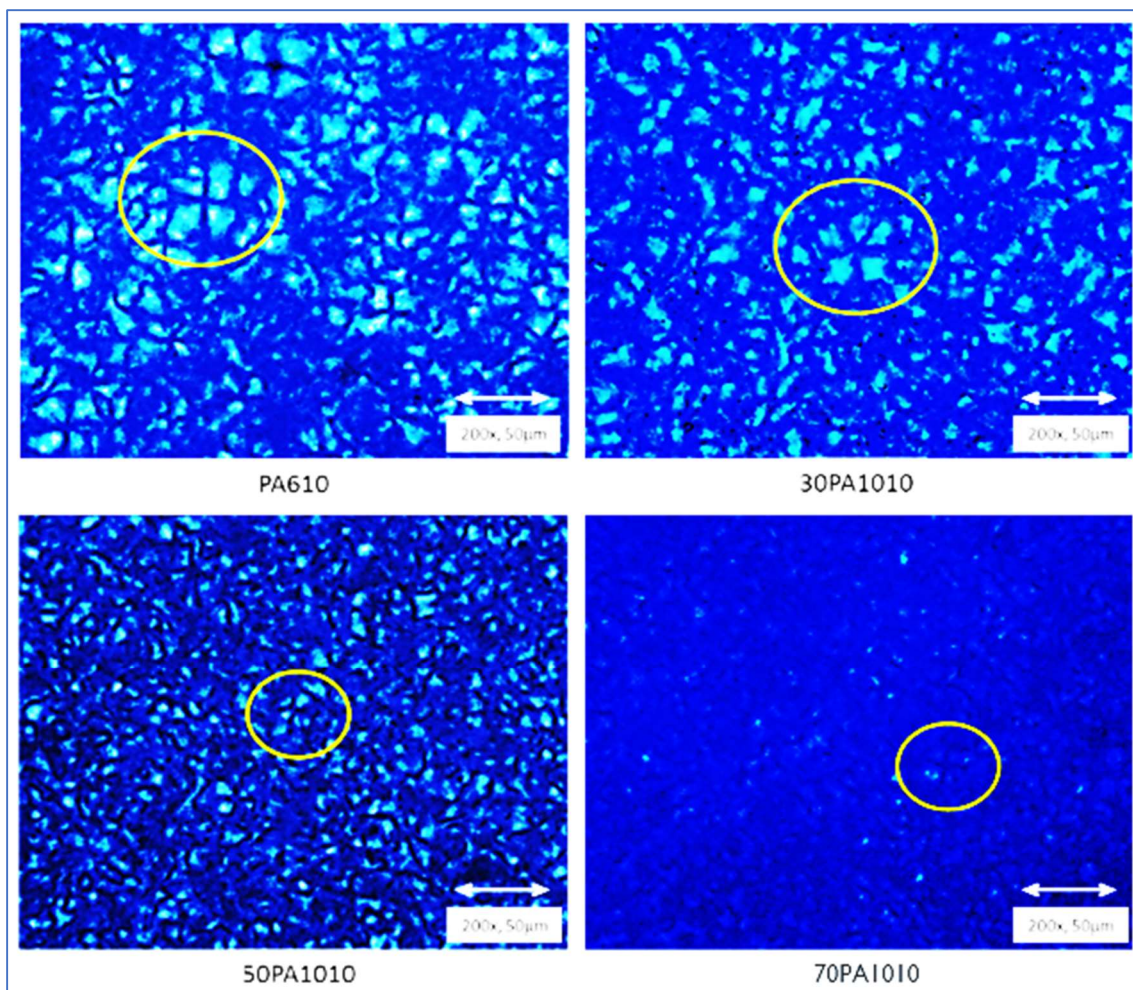


Figura 48 – Microscopia Óptica – PA610 Pura e Blendas PA610/PA1010. (Ampliação: 200x, 50µm).

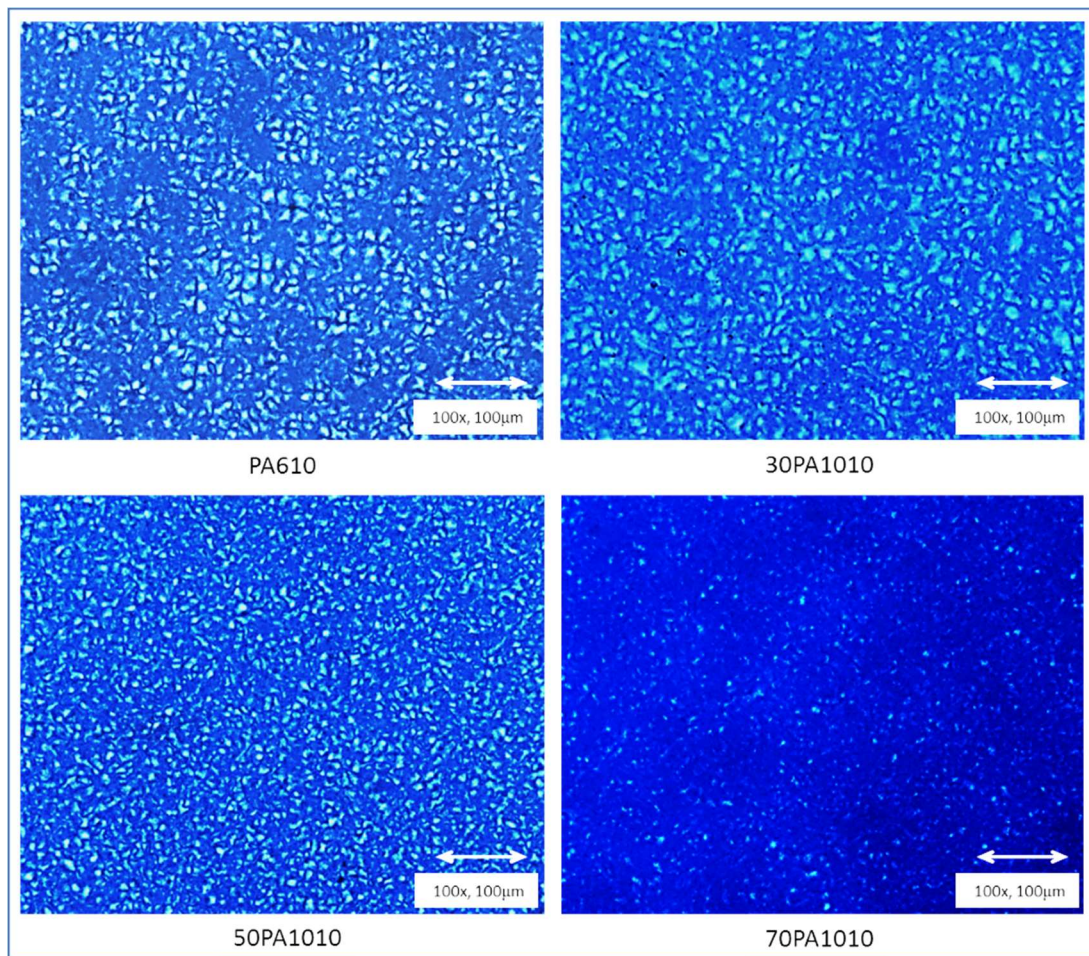


Figura 49 – Microscopia Óptica – PA610 Pura e Blendas com PA1010. (Ampliação: 100x, 100μm).

7 CONCLUSÕES

As principais conclusões a partir deste trabalho foram:

- Os **ensaios mecânicos** mostraram que não houve perda ou degradação das propriedades, apresentando valores entre os resultados dos polímeros puros, assim como para o valor de E' , nos **ensaios de DMTA**. Pode-se observar ainda que mesmo uma pequena quantidade de PA610 que foi incorporada nas blendas fez aumentar os resultados de módulo de elasticidade e a tensão no escoamento. Exemplo foi a formulação com 30% de PA610 que aumentou o módulo de 1342 para 1808 MPa (acréscimo de quase 35%);
- Nos **ensaios de DMTA** foi possível identificar uma única temperatura de transição vítrea (T_g) para cada blenda nas curvas $\tan \delta$, ficando localizada de forma intermediária aos valores da PA610 e da PA1010 (entre 58 – 64°C), sugerindo miscibilidade na fase amorfa das blendas;
- As **análises por DRX** mostraram planos de difração (2θ) característicos dos cristais destas biopoliamidas, sem variações significativas na estrutura cristalina das blendas com relação aos polímeros puros;
- **Ensaio de cristalização isotérmica (DSC)** foi possível observar uma depressão nos valores das temperaturas de fusão no equilíbrio das blendas em relação a PA610 pura. Através da obtenção de valores negativos para os parâmetros de interação (χ_{12}), foi possível evidenciar a existência de miscibilidade dessas biopoliamidas em todas as composições observadas, comprovadas também pelas **análises de microscopia (MEV e POM)** e pelos **ensaios de DMTA**.

8 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios mecânicos das blendas 60, 80 e 90% PA1010;
- Desenvolver análise de miscibilidade para as blendas 10 e 20% PA1010;
- Estudo dos comportamentos reológicos das blendas PA610/PA1010;
- Estudo da cinética de cristalização das blendas PA610/PA1010.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACS, A. C. S. **Wallace Carothers and the Development of Nylon**. Disponível em: <<https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/carotherspolymers.html>>.
- AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **AIP - The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, 1939.
- AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation Time Relations for Random Distribution of Nuclei. **AIP - The Journal of Chemical Physics**, v. 8, n. 2, p. 212–224, 1940.
- _____. Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III. **AIP - The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 2, p. 177–184, 1941.
- BARLOW, J. W.; PAUL, D. R. Polymer Blends and Alloys - A Review of Selected Considerations. **Polymer Engineering and Science**, v. 21, n. 15, p. 985–996, 1981.
- BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULK, E. A. (EDS.). **Polymer Handbook**. 4. ed. New York, United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 1999. v. 1
- BREHMER, B. "Polyamides from Biomass Derived Monomers". In: KABASCI, S. (Ed.). **Bio-based Plastics : Materials and Applications**. 1. ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2014. v. 1p. 275–294.
- BROWN, M. E.; GALLAGHER, P. K. (EDS.). **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry - Principles and Practice**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 1998. v. 1
- BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**. 7. ed. Oxford, England: Butterworth-Heinemann, 1999. v. 1
- BUNN, C. W.; GARNER, E. V. The Crystal Structures of Two Polyamides (Nylons). **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 189, p. 39–68, 1947.
- CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2003.
- CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2010.
- CAROTHERS, W. H. **Linear Polyamides and their Production**. US 2130523, 1938.
- CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações

em Polímeros e Blendas Poliméricas. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 255–263, 2005.

COLEMAN, M. M.; GRAF, J. E.; PAINTER, P. C. **Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends: Practical Guides for Predicting & Designing Miscible Polymer Mixtures**. 1. ed. Pennsylvania: CRC Press, 1991. v. 1

CUI, X.; QING, S.; YAN, D. Isothermal and Nonisothermal Crystallization Kinetics of Novel Odd-Odd Polyamide 911. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 12, p. 3060–3068, 2005.

DASGUPTA, S.; HAMMOND, W. B.; GODDARD, W. A. Crystal Structures and Properties of Nylon Polymers from Theory. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 49, p. 12291–12301, 1996.

DORGAN, J.; PATEL, R.; RUEHLE, D.; HALLEY, P.; MARTIN, D. Biorenewable Blends of Polyamide-11 and Polylactide. **Polymer Engineering and Science**, v. 34, n. 7, 2014.

DORGAN, J. R.; MORAN, C. S.; BARTHELON, A.; PEARSALL, A.; MITTAL, V. Biorenewable Blends of Polyamide-410 and Polyamide-610. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 45, p. 43626-1–9, 2016.

ENDRES, H.-J. Bio-Based Thermoplastic and Thermosets Polymer. *In*: FARUK, O.; TJONG, J.; SAIN, M. (Eds.). **Lightweight and Sustainable Materials for Automotive Applications**. New York: CRC Press, 2017. p. 514.

ENDRES, H.; SIEBERT-RATHS, A. **Engineering Biopolymers - Market, Manufacturing, Properties and Applications**. 1. ed. Munich: Hanser Publications, 2011.

EUROPEAN-BIOPLASTICS. **Bioplastic Materials**. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/>>.

EVONIK. **VESTAMID®Terra - Technical properties**. Disponível em: <<https://www.vestamid.com/product/vestamid/en/products-services/vestamid-terra>>.

FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. 1. ed. New York: Cornell University Press, 1953.

GANDINI, A.; LACERDA, T. M. **Polymers from Plant Oils**. 1. ed. Shawbury, England: Smithers Rapra Technology Ltd, 2015. v. 1

GRATZER, W. **Giant Molecules - from Nylon to Nanotubes**. 1. ed. Oxford: Oxford University Press, 2009.

GREENE, J. **Sustainable Plastics: Environmental Assessments of Biobased, Biodegradable and Recycled Plastics**. 1. ed. Hoboken, United States of America: John

Wiley & Sons, Inc., 2014. v. 1

GROBERG, A.; KHOKLOV, A. **Giant Molecules**. 2. ed. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1997. v. 1

HOFFMAN, J. D.; WEEKS, J. J. Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene. **Journal of Research of the National Bureau of Standards -Section A: Physics and Chemistry**, v. 66A, n. 1, p. 13, 1962.

HUISMAN, M. R. S.; HAVENITH, B. Plastic Solutions to Meet Sustainability Trends and Needs in the Automotive Area. **SAE Technical Papers**, p. 5, 2011.

HUSSEIN, A. O.; HAMEED, I. H.; JASIM, H.; KAREEM, M. A. Determination of alkaloid compounds of Ricinus communis by using gas chromatography- mass spectroscopy (GC-MS). **Journal of Medicinal Plants Research**, v. 9, n. 10, p. 349–359, 2015.

INOUE, K.; HOSHINO, S. Crystal Structure of Nylon 12. **Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics**, v. 11, p. 1077–1089, 1973.

ISO-180. **Plastics - Determination of Izod impact strength**. Switzerland: International Organization for Standardization, 2000. v. 1

ISO-291. **Plastics - Standard atmospheres for conditioning and testing**. Switzerland: International Organization for Standardization, 2008. v. 1

ISO-3167. **Plastics - Multipurpose test specimens**. Switzerland: International Organization for Standardization, 2002. v. 1

ISO-527-1. **Plastics - Determination of Tensile Properties - Part 1: General principles**. Switzerland: International Organization for Standardization, 2012. v. 1

JIANG, Y.; LOOS, K. Enzymatic Synthesis of Biobased Polyesters and Polyamides. **Polymers**, v. 8, n. 7, p. 243–296, 2016.

JONES, N. A.; ATKINS, E. D. T.; HILL, M. J.; COOPER, S. J.; FRANCO, L. Chain-Folded Lamellar Crystals of Aliphatic Polyamides: Investigation of Nylons 48, 410, 412, 610, 612, 618 and 812. **Polymer**, v. 38, n. 11, p. 2689–2699, 1997.

KALOGERAS, I. M. Glass-Transition Phenomena in Polymer Blends. In: ISAYEV, A. I. (Ed.). **Encyclopedia of Polymer Blends**. 1. ed. Verlag: Wiley-VCH, 2016. p. 1–134.

KIZILTAS, A.; BIRCH, A.; CASTEL, C. D.; MIELEWSKI, D. **Development of Cost Effective and Sustainable Polyamide Blends for Automotive Applications** 14th ACCE - Automotive Composites Conference & Exhibition (SPE). **Anais...Novi**: SPE, 2014

KIZILTAS, A.; LEE, E. **Sustainable Composites Based on Polyamides and Cellulose Fibers** 14th ACCE - Automotive Composites Conference & Exhibition (SPE). **Anais...** 2014 Disponível em:

<http://www.speautomotive.com/SPEA_CD/SPEA2014/pdf/SC/SC3.pdf>

KOHAN, M.; BARINEAU, J.; RAO, M.; GALANTY, P.; BONGERS, J.; MOOIJ, H.; BUIJTENEN, S.; MIYAMOTO, A.; ROHDE-LIEBENAU, U.; APGAR, G.; HARRIS, J. "Commercial Nylon and Their Applications". In: KOHAN, M. (Ed.). **Nylon Plastic Handbook**. 1. ed. Munich, Germany: Hanser Publications, 1995. v. 1p. 487–599.

KOHAN, M.; ERZOG, B.; MESTEMACHER, S.; PAGILAGAN, R.; REDMOND, K. "Polyamides". In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. v. 2p. 697–732.

KROSCWITZ, J. (ED.). "Polyamides". In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2004. v. 19p. 215–277.

KUCIEL, S.; KUZNIAR, P.; LIBER-KNEC, A. Polyamides from Renewable Sources as Matrices of Short Fiber Reinforced Biocomposites. **Polimery**, v. 37, p. 627–634, 2012.

LI, Z.; XU, S.; LIU, W.; HE, S.; ZHU, C. Preparation and Characterization of Nylon 610/Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 1, p. 2805–2812, 2009.

LINDEGREN, C. R. Spherulites in Nylon 610 and Nylon 66. **Journal of Polymer Science**, v. 50, n. 153, p. 181–189, 1961.

LIU, M.; ZHAO, Q.; WANG, Y.; ZHANG, C.; MO, Z.; CAO, S. Melting Behaviors, Isothermal and Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Nylon 1212. **Polymer**, v. 44, n. 8, p. 2537–2545, 2003.

LIU, Z.; ZHOU, P.; YAN, D. Preparation and Properties of Nylon-1010/Montmorillonite Nanocomposites by Melt Intercalation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 3, p. 1834–1841, 2004.

LORENZO, A. T.; ARNAL, M. L.; ALBUERNE, J.; MÜLLER, A. J. DSC Isothermal Polymer Crystallization Kinetics Measurements and the Use of the Avrami Equation to fit the Data: Guidelines to Avoid Common Problems. **Polymer Testing**, v. 26, n. 2, p. 222–231, 2007.

MANDELKERN, L. **Crystallization of Polymers: Equilibrium Concepts**. 2. ed. Edinburgh: Cambridge University Press, 2002. v. 1

MANIAS, E.; UTRACKI, L. A. "Polymer Blends: Introduction". In: UTRACKI, L. A.;

WILKIE, C. A. (Eds.). . **Polymer Blends Handbook**. 2. ed. Dordrecht, Netherlands: Springer Reference, 2014. v. 70p. 3–170.

MARCUS, S. M.; BLAINE, R. L. Bias in Isothermal Time-To-Event Studies due to Approach to Test Temperature. **Journal of Thermal Analysis**, v. 49, n. 1, p. 1485–1492, 1997.

MARK, H. "Polyamides, Plastic". *In*: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. 3. ed. Pensilvânia, United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 2003. v. 3p. 618–642.

MARTINO, L.; BASILISSI, L.; FARINA, H.; ORTENZI, M. A.; ZINI, E.; SILVESTRO, G. DI; SCANDOLA, M. Bio-Based Polyamide 11: Synthesis, Rheology and Solid-State Properties of Star Structures. **European Polymer Journal**, v. 59, n. 1, p. 69–77, 2014.

MCKEEN, L. W. **The Effect of Temperature and Other Factors on Plastics and Elastomers**. 3. ed. Oxford: WA-Elsevier, 2014.

MITCHELL, B. **An Introduction to Materials Engineering and Science: for Chemical and Materials Engineers**. 1. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2004. v. 1

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1–2, p. 19–26, 2002.

NISHI, T.; WANG, T. T. Melting Point Depression and Kinetic Effects of Cooling on Crystallization in Poly(vinylidene fluoride)-Poly(methyl methacrylate) Mixtures. **Macromolecules**, v. 8, n. 6, p. 909–915, 1975.

NOORDOVER, B. A. J. "Polyesters, Polycarbonates and Polyamides Based on Renewable Resources". *In*: MITTAL, V. (Ed.). . **Renewable Polymers: Synthesis, Processing, and Technology**. 1. ed. Abu Dhabi: Scrivener Publishing LLC & John Wiley & Sons, Inc, 2012. v. 1p. 344–348.

OGUNNIYI, D. S. Castor Oil: A Vital Industrial Raw Material. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1086–1091, 2006.

OLABISI, O.; ROBESON, L. M.; SHAW, M. **Polymer-Polymer Miscibility**. 1. ed. New York: AP Academic Press, 1979.

PAGACZ, J.; RAFTOPOULOS, K. N.; LESZCZYŃSKA, A.; PIELICHOWSKI, K. Bio-Polyamides Based on Renewable Raw Materials: Glass Transition and Crystallinity Studies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 1225–1237, 2015.

- PAI, F. C.; LAI, S. M.; CHU, H. H. Characterization and Properties of Reactive Poly(lactic acid)/Polyamide 610 Biomass Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 4, p. 2563–2571, 2013.
- PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymer Blends**. 1. ed. New York: AP Academic Press, 1978. v. 1
- PAUL, D. R.; SPERLING, L. H. **Multicomponent Polymer Materials**. 1. ed. Washington: ACS-American Chemical Society, 1986.
- PIORKOWSKA, E.; RUTLEDGE, G. C. (EDS.). **Handbook of Polymer Crystallization**. 1. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2013. v. 1
- PUKÁNSZKY, B.; TÜDŐS, F. Miscibility and Mechanical Properties of Polymer Blends. **Macromolecular Symposia**, v. 38, n. 1, p. 221–231, 1990.
- QUILES-CARRILLO, L.; MONTANES, N.; BORONAT, T.; BALART, R.; TORRES-GINER, S. Evaluation of the Engineering Performance of Different Bio-Based Aliphatic Homopolyamide Tubes Prepared by Profile Extrusion. **Polymer Testing**, v. 61, p. 421–429, 2017.
- RAHIMI, S. K.; OTAIGBE, J. U. The Role of Particle Surface Functionality and Microstructure Development in Isothermal and Non-Isothermal Crystallization Behavior of Polyamide 6/Cellulose Nanocrystals Nanocomposites. **Polymer**, v. 107, n. 1, p. 316–331, 2016.
- ROBESON, L. M. **Polymer Blends: a Comprehensive Review**. 1st. ed. Munich: Hanser Gardner Publications, Inc., 2007. v. 1
- _____. Historical Perspective of Advances in the Science and Technology of Polymer Blends. **Polymers**, v. 6, n. 5, p. 1251–1265, 2014.
- RUEHLE, D. A.; PERBIX, C.; CASTAÑEDA, M.; DORGAN, J. R.; MITTAL, V.; HALLEY, P.; MARTIN, D. Blends of Biorenewable Polyamide-11 and Polyamide-610. **Polymer**, v. 54, n. 26, p. 6961–6970, 2013.
- SCOTT, R. L. The thermodynamics of high polymer solutions. V. Phase equilibria in the ternary system: Polymer 1 - polymer 2 - solvent. **The Journal of Chemical Physics**, v. 17, n. 3, p. 279–284, 1949.
- SEVERINO, L. S. *et al.* A Review on the Challenges for Increased Production of Castor. **Agronomy Journal**, v. 104, n. 4, p. 853–880, 2012.
- SHI, Y. Phase Behavior of Polyamide 6/612 Blends. **Plastics Engineering**, v. 72, n. 4, p. 46–49, 2016.

SUN, Z.; WANG, X.; GUO, F.; JIANG, C.; PAN, Q. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of bio-sourced nylon 69. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 5, p. 638–645, 2016.

THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. (ED.). **Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2015.

UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamic and Rheology**. 1. ed. Munich: Hanser Publications, 1989. v. 1

UTRACKI, L. A. (ED.). "Thermodynamics of Polymer Blends". *In: Polymer Blends Handbook*. [s.l.] Kluwer Academic Publishers, 2002. v. 70p. 156–7.

UTRACKI, L. A.; WALSH, D. J.; WEISS, R. A. "Polymer Alloys, Blends, and Ionomers: An Overview". *In: UTRACKI, LESZEK A.; WEISS, R. A. (Eds.). . Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*. 1. ed. Washington: ACS-American Chemical Society, 1989. v. 1p. 1–37.

WANG, G.; YAN, D. **Crystallisation and Melting of Nylon 610****Chinese Journal of Polymer Science**, 1998.

WENG, W.; CHEN, G.; WU, D. Crystallization Kinetics and Melting Behaviors of Nylon 6/Foliated Graphite Nanocomposites. **Polymer**, v. 44, n. 26, p. 8119–8132, 2003.

WINNACKER, M.; RIEGER, B. Biobased Polyamides: Recent Advances in Basic and Applied Research. **Macromolecular Journal**, v. 37, n. 17, p. 1391–1413, 2016.

WUNDERLICH, B. **Macromolecular Physics: Crystal Melting**. 1. ed. Troy: AP Academic Press, 1980. v. 3

XENOPOULOS, A.; CLARK, E. "Physical Structure". *In: KOHAN, M. (Ed.). . Nylon Plastic Handbook*. 1. ed. Munich, Germany: Hanser Publications, 1995. v. 1p. 107–138.

YAN, D.; LIU, Z. Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Polyamide 1010/Montmorillonite Nanocomposite. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 5, p. 861–867, 2004.

YANG, J.; DONG, W.; LUAN, Y.; LIU, J.; LIU, S.; GUO, X.; ZHAO, X.; SU, W. Crystallization and Crosslinking of Polyamide-1010 under Elevated Pressure. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, n. 12, p. 2522–2527, 2002.

YU, L. (ED.). **Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources**. 1. ed. Hoboken, United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

ZHANG, X.; LI, X. L.; WANG, D.; YIN, Z.; YIN, J. Morphology, Thermal Behavior, and Mechanical Properties of PA1010/PP and PA1010/PP-g-GMA blends. **Journal of**

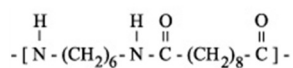
Applied Polymer Science, v. 64, n. 8, p. 1489–1498, 1997.

ZHISHEN, M.; DONGLIN, C.; JINHUA, F.; HONGFANG, Z.; QINGBO, M. Crystal Structure and Thermodynamic Parameters of Nylon-1010. **Polymer International**, v. 32, n. 1, p. 53–60, 1993.

ANEXO I – Planilha de Cálculo para Determinação do Parâmetro de Interação de Flory-Huggins (χ_{12})

PA610

Densidade (ρ) g/mol



	Vm	#	Total
> NH	8,5	2	17
- CO -	10,7	2	21,4
- CH2 -	16,5	14	231

Volume Molar (Vm) cm³/mol

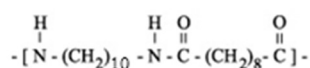
	M	#	Total
C	12	16	192
O	16	2	32
H	1	30	30
N	14	2	28

Massa Molar (M) g/mol

M / ρ = Vm cm³/mol

PA1010

Densidade (ρ) g/mol



	Vm	#	Total
> NH	8,5	2	17
- CO -	10,7	2	21,4
- CH2 -	16,5	18	297

Volume Molar (Vm) cm³/mol

	M	#	Total
C	12	20	240
O	16	2	32
H	1	38	38
N	14	2	28

Massa Molar (M) g/mol

M / ρ = Vm cm³/mol

[1] PA1010

[2] PA610

ΔH_{2u} kJ/mol

ϕ_2 PA610

V_{1u} cm³/mol

T_m^0 °C

V_{2u} cm³/mol

T_m °C

$$\chi_{12} = \frac{\Delta H_{2u} V_{1u}}{R V_{2u}} \left[\frac{1}{T_m^0} - \frac{1}{T_m} \right] \left[\frac{1}{(1 - \phi_2)^2} \right]$$

(9)

χ_{12} PA1010 70% 30% PA610

Tm [°C]

	PA610	χ_{12}
100PA610	239,1	---
30PA1010	236,7	-0,87
50PA1010	234,3	-0,63
70PA1010	233,3	-0,39

