

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS (PPGE3M)**

TESE DE DOUTORADO

**RELAÇÃO ESTRUTURA-PROPRIEDADES-PROCESSAMENTO DE BLENDS
COMPATIBILIZADAS DE PLA-TPE**

GIORDANO PIEROZAN BERNARDES

Orientadora: Prof^a Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Co-orientadora: Prof^a Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

**Porto Alegre
2020**

GIORDANO PIEROZAN BERNARDES

**RELAÇÃO ESTRUTURA-PROPRIEDADES-PROCESSAMENTO DE BLENDA
COMPATIBILIZADAS DE PLA-TPE**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) da Universidade do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia, modalidade Acadêmica.

***Orientadora:* Prof^a Dra. Maria Madalena de Camargo Forte**

***Co-orientadora:* Prof^a Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana**

**Porto Alegre
2020**

Bernardes, Giordano Pierozan

RELAÇÃO ESTRUTURA-PROPRIEDADES-PROCESSAMENTO DE BLENDA
COMPATIBILIZADAS DE PLA-TPE – Giordano Pierozan Bernardes – 2020

153 f.

Orientadora: Maria Madalena de Camargo Forte.

Co-orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto
Alegre, BR-RS, 2020.

1. RELAÇÃO. 2. BLENDA. 3. PLA. 4. TPE

I. de Camargo Forte, Maria Madalena, orient. II. Campomanes Santana, Ruth Marlene,
co-orient. III. Título.

**RELAÇÃO ESTRUTURA-PROPRIEDADES-PROCESSAMENTO DE BLENDA
COMPATIBILIZADAS DE PLA-TPE**

Esta tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Orientador, Co-orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte, orientador

Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana, co-orientador

**Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Carmen Iara Walter Calcagno – IFSUL/ Sapucaia do Sul

Prof. Dr. Matheus Poletto – UCS/CENT

Prof. Dr. Otávio Bianchi – UFRGS/EE

TRABALHOS EM REVISTAS CIENTÍFICAS E ANAIS DE CONGRESSO

- 1) BERNARDES, G.P.; LUIZ, N.R.; SANTANA, R.M.C.; FORTE, M.M.C. **Rheological behavior and morphological and interfacial properties of PLA/TPE blends.** Journal of Applied Polymer Science. **2019**, 136, 47962. DOI: 10.1002/app.47962
- 2) BERNARDES, G.P.; LUIZ, N.R.; SANTANA, R.M.C.; FORTE, M.M.C. **Influence of the morphology and viscoelasticity on the thermomechanical properties of poly (lactic acid)/polyurethane thermoplastic blends compatibilized with ethylene-ester copolymer.** Journal of Applied Polymer Science. **2020**, 137, 48926. DOI: 10.1002/app.48926
- 3) BERNARDES, G.P.; JANKEE, G.S.; GESSI, L.C.; LUIZ, N.R.; SANTANA, R.M.C.; FORTE, M.M.C. **Influência do elastômero etilênico no comportamento termomecânico de blendas com poli(ácido láctico) (PLA).** 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (13º CBECIMAT), Foz do Iguaçu, Brasil, novembro 2018.
- 4) BERNARDES, G.P.; LUIZ, N.R.; SANTANA, R.M.C.; FORTE, M.M.C. **Influência do compatibilizante etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila (EBG) no comportamento mecânico de blendas PLA/elastômero termoplástico (TPE).** 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (13º CBECIMAT), Foz do Iguaçu, Brasil, novembro 2018.
- 5) MONTICELLI, B.; SPIEKERMANN, F.D.; BERNARDES, G.P.; SANTANA, R.M.C.; FORTE, M.M.C. **Influência do tempo de residência no processamento de misturas PLA/TPU: propriedades reológicas e mecânicas.** 57º Congresso Brasileiro de Química (57º CBQ). Gramado, RS. Resumo expandido, outubro 2017.
- 6) MONTICELLI, B.; DOLGANOV, A.; BERNARDES, G.P.; SANTANA, R.M.C.; FORTE, M.M.C. **Avaliação da sinergia entre tempo de residência no processamento e modificador de impacto etilênico nas propriedades reológicas e mecânicas do poliácido láctico.** 57º Congresso Brasileiro de Química (57º CBQ). Gramado, RS. Resumo expandido, outubro 2017.

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Elisete e João
Carlos, ao meu irmão Guilherme,
aos meus padrinhos, Eliane e
Ricardo, e aos meus avós paternos
(in memoriam), Olício e Adelaide.
Nada disso teria sido possível sem
você como meus alicerces.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela presença em minha vida e guia para que as ferramentas certas não me faltassem durante a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Elisete e João Carlos, pelo apoio incondicional e paciência, sobretudo neste período. Ao meu irmão Guilherme, pelo companheirismo, compreensão e por ter sempre estado ao meu lado ao longo desses anos.

Às Professoras Dra. Maria Madalena de Camargo Forte e Ruth Marlene Campomanes Santana, meu imenso carinho e admiração durante toda esta jornada. Pelas correções, sugestões e conselhos para a vida pessoal e profissional.

Aos membros da banca, Prof. Dra. Carmen Iara Walter Calcagno, Prof. Dr. Matheus Poletto e Prof. Dr. Otávio Bianchi, pelas contribuições e sugestões de forma a enriquecer este trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) por todo apoio na realização desta Tese.

À doutora Paula Cristina Dartora, pelas discussões dos resultados deste trabalho, e ao doutorando Mauro Ricardo da Silva Silveira pelas análises e discussões sobre DMA.

Aos colegas da Sala 117, pelas discussões filosóficas, políticas e sobre polímeros.

Aos bolsistas Ana Kelly Cattelan, Nicole Tocchetto, Jefferson Souza e Carlos Eduardo Antônio Ferreira pelas realizações das análises térmicas e ensaios mecânicos.

Às bolsistas de iniciação científica Alice Dolganov, Bruna Monticelli, Gabriela da Silveira Jankee, Loara Costa por toda a ajuda, compromisso e dedicação nas atividades de laboratório. Um agradecimento especial à bolsista de iniciação Nathalia da Rosa Luiz, pelo apoio, dedicação e determinação ao longo da pesquisa.

Aos amigos Mara e Alex, Eduardo, Roner e Ana Paula, Rogério, Camilo, Rafael, Leila, Alzir e Bruno, pelas palavras de incentivo durante o meu doutorado.

Aos amigos que a UFRGS me permitiu conhecer, Carlos Henrique Beraldo, Vinícius, Ludmila, Bruno e Luana, meu muito obrigado pela amizade de vocês.

Aos técnicos Martin e Wilbur, pelas longas conversas, incentivo e apoio.

Aos amigos do Aikido e do Karate por acreditarem na minha capacidade em realizar este trabalho.

Ao programa SIBRATEC-RESAG, pelo auxílio financeiro na montagem da infraestrutura laboratorial.

Às empresas DuPont e Prisma Montelur, pela doação das amostras utilizadas neste trabalho.

À CAPES, pela bolsa de doutorado.

A todos que, direta ou indiretamente, me ajudaram vencer mais esta etapa em minha vida.

EPÍGRAFE

Invictus

“(...) E ainda assim, a ameaça do tempo vai me encontrar e deve-me achar destemido. Não importa se o portão é estreito, não importa o tamanho do castigo, Eu sou o dono do meu destino, eu sou o capitão d´minha alma.”

William Ernest Henley

RESUMO

O poli(ácido láctico) (PLA) é um dos principais polímeros biodegradáveis, exibindo alto módulo elástico e biocompatibilidade. Porém, sua baixa tenacidade demanda a modificação com a adição de elastômeros termoplásticos (TPEs) para atender a requisitos de projetos. A baixa compatibilidade entre PLA e TPEs requer o uso de agente compatibilizante (AgC) para melhor interação entre fases e, conseqüentemente, suas propriedades mecânicas e viscoelásticas. O comportamento reológico, as propriedades de interface e a processabilidade governam a formação da fase dispersa em uma blenda, afetando seus comportamentos viscoelástico e mecânico. Neste trabalho investigou-se a modificação das características mecânicas, morfológicas e viscoelásticas do PLA pela incorporação dos TPEs poliuretano termoplástico (TPU) e elastômero de etileno (EEt) sem e com a presença do AgC terpolímero etileno-acrilato de butila-metacrilato de glicidila (EBG) por mistura física. As blendas PLA/TPEs foram preparadas nas proporções mássicas de 10 e 30% em misturador interno, sendo as blendas PLA/TPEs (70/30) aditivadas com 5%EBG, e a blenda PLA/TPU (70/30) aditivada com os teores com 2,5 e 7,5%EBG. PLA, TPEs e EBG foram caracterizados quanto ao comportamento reológico, propriedades de superfície e miscibilidade. As blendas PLA/TPEs (sem e com EBG) foram caracterizadas quanto à sua processabilidade, propriedades reológicas, térmicas, mecânicas, viscoelásticas, morfológicas e de interface. A compatibilização com EBG reduziu a tensão interfacial e aumentou a espessura da interface da blenda PLA/TPU. A adição de 10% de TPE aumentou a viscosidade do PLA de 2123 para até 2300 Pa.s, enquanto que 30% de TPE acresceu a viscosidade para até 2650 Pa.s. O uso de 7,5%EBG reduziu o diâmetro das partículas de TPU na blenda PLA/TPU (70/30) de 3,9 para 2,3 μm . O uso de baixo %EEt retardou a degradação térmica do PLA, enquanto a presença de EBG nas blendas PLA/TPU retardou a decomposição dos segmentos de TPU. A temperatura de transição vítrea no PLA (medida por DSC) foi 61 °C, não tendo sido afetada pela presença/%TPE e de EBG. A Energia Mecânica Específica (EME) aumentou com o aumento do %TPE nas blendas PLA/TPE. A $\tan \delta$ diminuiu com o aumento do %TPE, aumentando o caráter elástico do PLA. O PLA apresentou aumento da resistência ao impacto de 1,9 para 5,0 kJ/m² com 30%TPU e para 7,0 kJ/m² com 7,5%EBG. A presença de TPE promoveu aumento da deformação no escoamento e melhora no balanço módulo-tenacidade do PLA. EBG mostrou-se um compatibilizante efetivo para as blendas PLA/TPU, sendo o teor de 7,5% o mais adequado.

Palavras-chave: PLA, TPE, EBG, blendas, compatibilização, tenacificante.

ABSTRACT

Poly (lactic acid) is one of the main biodegradable polymers, exhibiting high elastic modulus and biocompatibility. However, its low tenacity demands modification with the addition of thermoplastic elastomers (TPEs) to fulfill project requirements. The low compatibility between PLA and TPEs requires the use of a compatibilizer agent (AgC) for better interaction between phases and, consequently, their mechanical and viscoelastic properties. Rheological behavior, interface properties, and processability govern the formation of the dispersed phase in a blend, affecting its viscoelastic and mechanical behaviors. In this work, the modification of the mechanical, morphological and viscoelastic characteristics of PLA was investigated by the incorporation of TPEs thermoplastic polyurethane (TPU) and ethylene elastomer (EEt) without and with the presence of the AgC ethylene-butyl methacrylate-ethylene acrylate (EBG) by physical mixing. The PLA/TPEs blends were prepared in the weighted proportions of 10 and 30%, while PLA/TPEs (70/30) blends were prepared with 5% w/w EBG, and PLA/TPU (70/30) blend were also prepared with 2.5 and 7.5%EBG. PLA, TPEs, and EBG were characterized by rheological behavior, surface properties, and miscibility. The PLA/TPEs blends (without and with EBG) were characterized by their processability, rheological, thermal, mechanical, viscoelastic, morphological and interface properties. The use of EBG reduced the interfacial tension and increased the thickness of the PLA/TPU blend interface. The addition of 10% TPE increased the PLA viscosity from 2123 to up to 2300 Pa.s, while 30% TPE rose the viscosity to up to 2650 Pa.s. The use of 7.5%EBG reduced the TPU particle diameter in the PLA/TPU (70/30) blend from 3.9 to 2.3 μm . The use of low %EEt delayed the thermal degradation of the PLA, while the presence of EBG in the PLA/TPU blends delayed the decomposition of the TPU segments. The glass transition temperature in the PLA (measured by DSC) was 61 $^{\circ}\text{C}$, not being affected by the presence/%TPE and EBG. Specific Mechanical Energy (EME) rose with the increase of %TPE in the PLA/TPE blends. $\text{Tan } \delta$ decreased with the increase of %TPE, increasing the elastic behavior of PLA. PLA increased its impact resistance from 1.9 to 5.0 kJ/m^2 (with 30%TPU) and to 7.0 kJ/m^2 (with 7.5% EBG). The presence of TPE promoted an increase in the yield strain and an improvement in the PLA modulus-toughness balance. EBG proved to be an effective compatibilizer for PLA/TPU blends, with 7.5% content being the most appropriate.

Keywords: PLA, TPE, EBG, blends, compatibilization, toughening agent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema figurativo da ação de um AgC numa blenda polimérica AB genérica.....	29
Figura 2. Representação química da estrutura monomérica dos isômeros ópticos do PLA	30
Figura 3. Esquema ilustrativo das principais famílias de TPEs em função da natureza e composição química ...	35
Figura 4. Ilustração da morfologia de um copolímero em bloco (segmentos rígido (HS) e flexível (SS))	36
Figura 5. Representação da diferença de interação entre partículas da superfície e do <i>bulk</i> de um material	37
Figura 6. Representação gráfica das tensões interfaciais e suas respectivas interfaces para uma gota sésil sobre uma superfície sólida em equilíbrio com o vapor.....	38
Figura 7. Representação gráfica dos diferentes níveis de espalhamento de uma gota de água em um substrato ..	39
Figura 8. Ilustração gráfica dos fenômenos de coesão e de adesão entre duas superfícies.....	40
Figura 9. Número de capilaridade (Ca) vs. razão viscosimétrica de diferentes blendas poliméricas	44
Figura 10. Influência do teor de elastômero na transição frágil-dúctil de blendas nylon 66/CEPC em função do diâmetro médio de partícula (a) e distância interparticular (b).....	47
Figura 11. Fluxograma de preparação e caracterização de PLA, TPEs, EBG e blendas PLA/TPE	52
Figura 12: Representação da estrutura química e possível interação intermolecular entre cadeias de PLA-TPU e PLA-EEt com e sem EBG	69
Figura 13: Log viscosidade vs log taxa de cisalhamento a 190 °C do PLA, TPEs e EBG	73
Figura 14: Estimativa da viscosidade no misturador (η_H) das blendas PLA/TPE em função do %TPE	74
Figura 15: Micrografias de MEV (1000x) da superfície de fratura das blendas PLA/TPU (a,b,c) e PLA/EEt (d,e,f) sem e com 5% de EBG	77
Figura 16: Micrografias de MEV (1000x) da superfície de fratura da blenda PLA3T-C em função do % EBG ..	80
Figura 17: Curvas de perda de massa e derivada vs. temperatura das blendas PLA/TPU (a,b) e PLA/EEt (c,d)..	82
Figura 18: Curvas de perda de massa (a) e derivada (b) vs. temperatura das blendas PLA3T-C.....	86
Figura 19: Termogramas de DSC do PLA e blendas PLA/TPU (a) e PLA/EEt (b) (2° aquecimento)	87
Figura 20: Termogramas de DSC da blenda PLA3T-C com diferentes %EBG (2° aquecimento).....	92
Figura 21: Curvas de torque vs. tempo e magnificadas na região de torque estável das blendas PLA/TPU (a,b) e PLA/EEt (c,d).....	94
Figura 22: Curvas de torque vs. tempo (a) e magnificadas na região de torque estável das blendas PLA3T-C (b)	97
Figura 23: Energia mecânica específica das blendas PLA/TPE em função do %TPE	98
Figura 24: Curvas de EME e viscosidade das blendas PLA/TPE em função do %TPE.....	99
Figura 25: Energia mecânica específica da blenda PLA3T-C em função do %EBG	100
Figura 26: Log E' vs. temperatura das blendas PLA/TPU (a) e PLA/EEt (b)	100
Figura 27: Log E' vs. temperatura da blenda PLA3T-C em função %EBG.....	102
Figura 28: Log $\tan \delta$ vs. temperatura das blendas PLA/TPU (a) e PLA/EEt (b)	105
Figura 29: Log $\tan \delta$ vs. temperatura da blenda PLA3T-C em função %EBG.....	105
Figura 30: Resistência ao impacto e distância interparticular das blendas PLA/TPU (a) e PLA/EEt (b) sem e com 5% EBG.....	108
Figura 31: Resistência ao impacto e densidade interparticular da blenda PLA3T-C em função do %EBG.....	110

Figura 32: Curvas tensão-deformação do PLA e blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE (a) e deformação na ruptura e densidade de entrelaçamento em função do tipo e teor de TPE (b).....	112
Figura 33: Curvas tensão-deformação (a) e deformação na ruptura e densidade de entrelaçamento (b) das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG.....	115
Figura 34: Curvas tensão-deformação (a) e deformação na ruptura e densidade de entrelaçamento (b) da blenda PLA3T-C em função do %EBG	118
Figura 35: Resistência à tração (a), tensão no escoamento (b) e resistência ao impacto (c) da blenda PLA3T-7C com PP, PP- H, PEAD e PEBDL (<i>grades</i> de injeção).....	122

ANEXOS

Figura AI - 1: CMM da resistência ao impacto Izod das blendas PLA/TPE com 10 e 30%TPE.	A1
Figura AI - 2: CMM da resistência ao impacto Izod das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5%EBG.	A2
Figura AI - 3: CMM da resistência ao impacto Izod da blenda PLA3T-C	A2
Figura AII - 1: CMM do módulo elástico das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE.....	A3
Figura AII - 2: CMM de resistência à tração das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE.	A3
Figura AII - 3: CMM da tensão na ruptura das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE.	A4
Figura AII - 4: CMM da deformação na ruptura das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE.....	A4
Figura AII - 5: CMM da tensão no escoamento das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE.....	A5
Figura AII - 6: CMM da deformação no escoamento de blendas PLA/TPE com 10 e 30%TPE.	A5
Figura AII - 7: CMM do módulo elástico de blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5%EBG.	A6
Figura AII - 8: CMM da resistência à tração das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5%EBG.	A7
Figura AII - 9: CMM da tensão no escoamento de blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5%EBG.	A8
Figura AII - 10: CMM da deformação no escoamento de blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5%EBG.....	A9
Figura AII - 11: CMM da tensão na ruptura de blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5%EBG.....	A9
Figura AII - 12: CMM da deformação na ruptura de blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5%EBG.....	A10
Figura AII - 13: CMM do módulo elástico das blendas PLA3T-C	A10
Figura AII - 14: CMM da tensão no escoamento de blendas PLA3T-C.....	A11
Figura AII - 15: CMM da deformação no escoamento de blendas PLA3T-C	A11
Figura AII - 16: CMM da resistência à tração de blendas PLA3T-C	A11
Figura AII - 17: CMM da tensão na ruptura de blendas PLA3T-C	A12
Figura AII - 18: CMM da deformação na ruptura das blendas PLA3T-C.....	A12

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Efeito do elastômero no valor da propriedade de interesse de blendas PLA/elastômeros	33
Tabela 2. Micrografias de MEV da superfície de fratura de blendas de PLA/elastômeros/AgCs	34
Tabela 3. Dados de propriedades físicas, reológicas, estruturais e térmicas de PLA, TPEs e EBG.....	50
Tabela 4. Nomenclatura e formulação (em m% e v%) das amostras estudadas	51
Tabela 5. Parâmetros das condições de injeção de PLA e blendas PLA/TPE.....	51
Tabela 6. Componentes da tensão superficial da água (H ₂ O) e diiodometano (CH ₂ I ₂)	53
Tabela 7. Parâmetros de Hildebrand dos componentes puros das blendas PLA/TPE.....	55
Tabela 8. Parâmetros da ANOVA para 2 fatores com repetição	61
Tabela 9. Valores de ângulo de contato e de energia de superfície estimados, trabalho de coesão e polaridade do PLA, TPEs e EBG em diferentes temperaturas.	64
Tabela 10. Estimativas de tensão interfacial, trabalho de adesão, espessura da interface e parâmetro de interação de Girifalco-Good entre os componentes das blendas PLA/TPE a diferentes temperaturas.....	66
Tabela 11. Estimativa do coeficiente de espalhamento para as blendas PLA/TPE-EBG a 25 °C	70
Tabela 12. Estimativa das entalpias de mistura (ΔH_{mix}) das blendas PLA/TPE e valores das frações volumétricas (V_i) e parâmetros de Hildebrand (δ) dos componentes das blendas PLA/TPE.....	71
Tabela 13. Relação $\log \eta \times \log \gamma$ e estimativa da viscosidade no misturador (η_H) das blendas PLA/TPE..	73
Tabela 14. Estimativa de número de capilaridade e diâmetro mínimo de partícula das blendas PLA/TPE	75
Tabela 15. Diâmetro médio e polidispersão do tamanho de partículas de TPE nas blendas PLA/TPE	77
Tabela 16. Diâmetro médio e polidispersão do tamanho de partículas de TPU nas blendas PLA3T-C	80
Tabela 17. Resultados das avaliações dos parâmetros de TG e DTG de PLA e blendas PLA/TPE	83
Tabela 18. Transições térmicas de PLA e blendas PLA/TPE (2° aquecimento)	88
Tabela 19. Transições térmicas de PLA e blendas PLA3T-C (2° aquecimento)	93
Tabela 20. Valores dos torques máximo e estabilizado do PLA e das blendas PLA/TPE sem e com EBG .	94
Tabela 21. Módulo de armazenamento (E') a 25 e 90 °C e densidade de entrelaçamentos (N') estimada das blendas PLA/TPE	103
Tabela 22. Valores de Tg e $\tan \delta$ (DMA) do PLA e blendas PLA/TPE.....	106
Tabela 23. Propriedades mecânicas de tração e parâmetro K de blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE	113
Tabela 24. Propriedades mecânicas de tração e parâmetro K de blendas PLA/TPE sem e com 5% de EBG	116
Tabela 25. Propriedades mecânicas da tração e parâmetro K das blendas PLA3T-C.....	118

ANEXOS

Tabela AI - 1: Dados da ANOVA de resistência ao impacto das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE	A1
Tabela AI - 2: Dados da ANOVA de resistência ao impacto das blendas PLA/TPE (70/30) com 5% de EBG	A1
Tabela AI - 3: Dados da ANOVA de resistência ao impacto das blendas PLA3T-C.....	A2

Tabela AII - 1: Dados da ANOVA de módulo elástico das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE	A3
Tabela AII - 2: Dados da ANOVA de resistência à tração das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE .	A3
Tabela AII - 3: Dados da ANOVA de tensão na ruptura das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE ...	A4
Tabela AII - 4: Dados da ANOVA de deformação na ruptura das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE	A4
Tabela AII - 5: Dados da ANOVA de tensão no escoamento das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE	A5
Tabela AII - 6: Dados da ANOVA de deformação no escoamento das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE	A5
Tabela AII - 7: Dados da ANOVA de módulo elástico das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG	A6
Tabela AII - 8: Dados da ANOVA de resistência à tração das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG	A7
Tabela AII - 9: Dados da ANOVA de tensão no escoamento das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG	A8
Tabela AII - 10: Dados da ANOVA de deformação no escoamento das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG	A9
Tabela AII - 11: Dados da ANOVA de tensão na ruptura das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG	A9
Tabela AII - 12: Dados da ANOVA de deformação na ruptura das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG	A10
Tabela AII - 13: Dados da ANOVA de módulo elástico da blenda PLA3T-C.....	A10
Tabela AII - 14: Dados da ANOVA de tensão no escoamento da blenda PLA3T-C	A11
Tabela AII - 15: Dados da ANOVA de deformação no escoamento da blenda PLA3T-C.....	A11
Tabela AII - 16: Dados da ANOVA de resistência à tração da blenda PLA3T-C	A11
Tabela AII - 17: Dados da ANOVA de tensão na ruptura da blenda PLA3T-C	A12
Tabela AII - 18: Dados da ANOVA de deformação na ruptura da blenda PLA3T-C	A12

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A	Fator principal A (ANOVA)
AB	Interação entre os fatores principais A e B (ANOVA)
ABS-g-GMA	Terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno <i>graftizado</i> com metacrilato de glicidila
AC	Interação entre os fatores principais A e C
AgC	Agente compatibilizante
AN	Agente Nucleante
ANOVA	Análise de Variância
APTES	3-aminopropil trietóxisilano
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B	Fator principal B (ANOVA)
BA-EA-GMA	Terpolímero acrilato de butila – acrilato de etila – metacrilato de glicidila
C	Fator principal C (ANOVA)
CEPC	Copolímero etileno-propileno carboxilatado
CMM	Comparação Múltipla de Médias
COPA	Copoliâmidas
COPE	Copoliésteres
D	Fator principal D (ANOVA)
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
DTG	Derivada 1ª da curva perda de massa
EAC	Copolímero etileno-acrilato
EBG	Terpolímero etileno-acrilato de butila-metacrilato de glicidila
EEt	Elastômero de etileno
EGMA	Copolímero etileno-metacrilato de glicidila
EMAGMA	Terpolímero etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila
EMA-I	Ionômero poli (etileno-co-ácido metacrílico)
EME	Energia Mecânica Específica
EOC	Copolímero etileno-octeno
EPDM	Terpolímero etileno-propileno-monômero dieno
EPR	Copolímero etileno-propileno
EPR-g-AM	Copolímero etileno-propileno <i>graftizado</i> com anidrido maleico
EPX	Copolímero etileno-propileno <i>graftizado</i> com grupos carboxílicos
EVA	Copolímero etileno-acetato de vinila
GC	Goma de Cajueiro
GDL	Graus de Liberdade
GMA	Metacrilato de glicidila
HDT	Temperatura de deflexão térmica
HS	Segmento rígido
HYT	Elastômero termoplástico base copoliéster
IC	Intervalo de Confiança
LTI	Etil-éster L-Lisina triisocianato
MDI	4,4-metileno diisocianato de difenileno

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPEG-PLA	Monometóxi poli (etileno glicol) - PLA
mPOE	Copolímero etileno-octeno <i>graftizado</i> com metacrilato de glicidila
NR	Borracha natural
OBC	Copolímero olefínico em bloco
PA 6,66	Poliamida 6,66
PA6	Poliamida 6
PAE	Poliamida elastomérica
PBA	Poli (acrilato de butila)
PBAT	Poli (adipato de butileno-co-tereftalato)
PBD	Polímero biodegradável
PBS	Poli (succinato de butileno)
PBSA	Poli (succinato de butileno-co-adipato)
PBT	Poli (tereftalato de butileno)
PCL	Poli (ϵ -caprolactona)
PDI	Diisocianato 1,4-fenileno
PDMS	Polidimetisiloxano
PEAD	Poliétileno de alta densidade
PEBA	Poli (éter-b-amida)
PEBD	Poliétileno de baixa densidade
PEBDL	Poliétileno de baixa densidade linear
PEG	Poli (etileno glicol)
PE-g-AM	Poliétileno <i>graftizado</i> com anidrido maleico
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PETG	Poli (tereftalato de etileno-co-glicol)
PET-g-PMA	PET <i>graftizado</i> com acrilato de metila
PGA	Poli (ácido glicólico)
PHA	Poli(hidróxialcanoato)
PHB	Poli (3-hidróxibutirato)
PIB	Poliisobutileno
PLA	Poli (ácido láctico)
PLA-g-AA	PLA <i>graftizado</i> com ácido acrílico
PLA-g-AM	PLA <i>graftizado</i> com anidrido maleico
PLA-g-GMA	PLA <i>graftizado</i> com metacrilato de glicidila
POE	Copolímero etileno-octeno
POE-g-GMA	POE <i>graftizado</i> com metacrilato de glicidila
POP	Plastômero poliolefínico
PP	Polipropileno
PPG	Poli (propileno glicol)
PP-g-AM	PP <i>graftizado</i> com anidrido maleico
PP-g-GMA	PP <i>graftizado</i> com metacrilato de glicidila
PP-H	PP copolímero heterofásico
PS	Poliestireno
PTT	Poli (tereftalato de trimetileno)
SBS	Poli (estireno- <i>b</i> -butadieno- <i>b</i> -estireno)
SEBS	Poli (estireno- <i>b</i> -etileno/butileno- <i>b</i> -estireno)
SIS	Poli (estireno- <i>b</i> -isopreno- <i>b</i> -estireno)
SS	Segmento flexível
TFD	Transição frágil-dúctil

TGA	Análise termogravimétrica
TPE	Elastômero termoplástico
TPO	Elastômero termoplástico olefínico
TPS	Amido termoplástico
TPU	Poliuretano termoplástico
TPV	Blenda polimérica dinamicamente vulcanizada
VR	Variável-Resposta

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Número de níveis do Fator A (ANOVA)
b	Número de níveis do Fator B (ANOVA)
Ca	Número de capilaridade
Ca _{crit}	Número de capilaridade crítico
cos θ	Cosseno do ângulo de contato
D(-)	Forma enantiomérica dextrógira
d _i	Diâmetro das partículas de TPE medido em um intervalo
DI	Distância interparticular
DI _c	Distância interparticular crítica
DL	Mistura racêmica dos enantiômeros D e L
d _n	Diâmetro médio da partícula de TPE
E	Módulo elástico
E'	Módulo de armazenamento
EME	Energia Mecânica Específica
F _{calc}	Teste de Fischer calculado
f _i	Fração mássica de “i”
F _{tab}	Teste de Fischer tabelado
IF	Índice de fluidez
k	Constante de Boltzmann
K	<i>Weightage factor</i>
L(+)	Forma enantiomérica levógira
L _{AB}	Espessura da interface entre os polímeros A e B
LD	Limite de decisão
ln	Logaritmo natural
log	Logaritmo na base 10
log $\dot{\gamma}$	Logaritmo na base 10 da taxa de cisalhamento real
log η	Logaritmo na base 10 da viscosidade aparente
m	Índice de consistência
m/m	Massa por massa
M(t)	Torque de mistura como uma função do tempo
m _{amostra}	massa da amostra
M _{est}	Torque estabilizado
M _i	Torque quando t = “i” minutos
M _{máx}	Torque máximo
MQR	Média dos quadrados do erro
M _w	Massa molar ponderal média
n	Expoente do modelo de Lei de Potências
N	Total de medidas de partículas elastoméricas
N _i	Total de medidas em um intervalo
N'	Densidade de entrelaçamentos da fração amorfa
n _i	Número de moléculas do polímero “i” presente na blenda
p	Pressão
pcr	Partes por cem de resina
P _i	Parâmetro P na temperatura “i”
PDI	Índice de polidispersão
R	Constante dos gases ideais
R ₁	Distância centro do rotor-parede da câmara de mistura
R ₂	Raio do rotor

R^2	Coefficiente de correlação de Pearson
SQ	Soma dos quadrados
$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida de cristalização
T	Temperatura de interesse
$T_{25\text{ °C}}$	Temperatura de 25 °C
$T_{5\%}$	Temperatura onde se registrou perda de massa de 5%
$\tan \delta$	Tan delta
T_{cf}	Temperatura de cristalização a frio
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{mis}	Temperatura de mistura
t_{mis}	Tempo total de mistura
T_{onset}	Início da temperatura de degradação
$T_{p\text{ máx},i}$	I-ésimo pico de perda de massa de DTG
T_{tf}	Temperatura de transformação de fase
v/v	Volume por volume
VA	Velocidade de rotação
V_B	Fração volumétrica de elastômero na blenda
V_i	Fração volumétrica do componente “i” da blenda
V_{TPE}	Fração volumétrica de TPE
W_{ad}	Trabalho de adesão entre duas interfaces
$W_{c,i}$	Trabalho de coesão do polímero “i”
x_i	Fração molar do polímero “i”
X_p	Polaridade
$\%X_c$	Percentual de cristalinidade
α	Cristalito de PLA do tipo α
α'	Cristalito de PLA do tipo α'
α_{min}	Diâmetro mínimo de partícula da fase dispersa quando $Ca = Ca_{crit}$
β	Cristalito de PLA do tipo β
δ	Cristalito de PLA do tipo δ
δ_i	Parâmetro de solubilidade de Hildebrand do polímero “i”
ϵ_{esc}	Deformação no escoamento
ϵ_R	Deformação na ruptura
γ	Cristalito de PLA do tipo γ
γ_{AB}	Tensão interfacial entre os polímeros A e B
$\gamma_{AB, T}$	Tensão interfacial entre os polímeros A e B à temperatura de processamento
γ_i	Energia de superfície do polímero “i”
γ_{LV}	Tensão superficial entre líquido e vapor
γ_{LV}^D	Componente disperso da tensão superficial do líquido
γ_{LV}^P	Componente polar da tensão superficial do líquido
γ_{SL}	Tensão interfacial entre sólido e líquido
γ_{SV}	Energia de superfície do sólido
γ_{SV}^D	Componente disperso da energia de superfície total do sólido
γ_{SV}^P	Componente polar da energia de superfície total do sólido
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento real
$\dot{\gamma}_H$	Taxa de cisalhamento real medida no misturador
ΔG_{mis}	Variação da energia livre de Gibbs de mistura
ΔH_{cf}	Variação da entalpia de cristalização a frio
$\Delta H_{f, PLA}$	Variação da entalpia de fusão do PLA

$\Delta H_{f, \text{TPU}}$	Varição da entalpia de fusão do TPU
ΔH_{mis}	Varição da entalpia de mistura
ΔH_{tf}	Varição da entalpia de transformação de fase
ΔH_f^∞	Entalpia de fusão do PLA 100% cristalino
ΔS_{mis}	Varição da entropia de mistura
η	Viscosidade aparente
η_d	Viscosidade aparente da fase dispersa
$\eta_{H, i}$	Estimativa da viscosidade aparente do polímero “i” no misturador
$\eta_{H, \text{PLA/TPE}}$	Estimativa da viscosidade aparente das blendas PLA/TPE no misturador
η_m	Viscosidade aparente da matriz polimérica
θ	Ângulo de contato
λ	Razão viscosimétrica
λ_H	Estimativa da razão viscosimétrica medida no misturador
σ	Parâmetro de distribuição de diâmetro de partícula
σ_{esc}	Tensão no escoamento
σ_R	Tensão na ruptura
σ_{RT}	Resistência à tração
$\sigma_{\text{RT, PLA/TPE}}$	Resistência à tração da blenda PLA/TPE
$\sigma_{\text{RT, PLA}}$	Resistência à tração do PLA
τ	Tensão de cisalhamento aparente
$\phi_{A,B}$	Parâmetro de Interação de Girifalco-Good
ω	Coefficiente de espalhamento

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 Blendas poliméricas	26
2.1.1 Miscibilidade de blendas poliméricas	27
2.1.2 Compatibilização de blendas poliméricas	28
2.2 O Poli (ácido láctico) (PLA) e suas blendas	29
2.3 Elastômeros termoplásticos (TPEs) como modificadores de impacto ... Erro! Indicador não definido.	
2.4 Fenômenos de superfície e de interface em materiais poliméricos	37
2.5 Relação morfologia - propriedades reológicas de blendas poliméricas com elastômeros	41
2.6 Critério de Wu para tenacificação de blendas poliméricas binárias.....	45
3. OBJETIVOS	49
3.1 Objetivo geral	49
3.2 Objetivos específicos	49
4. MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1 Materiais	50
4.2 Preparação das blendas PLA/TPE em misturador interno	50
4.3 Preparação dos corpos de prova.....	50
4.4 Caracterização de PLA e blendas PLA/TPE.....	52
4.4.1 Avaliação das propriedades de superfície e interface por ângulo de contato	52
4.4.2 Avaliação da miscibilidade das blendas PLA/TPE pela Variação da Entalpia de Mistura	55
4.4.3 Processabilidade e reometria capilar	55
4.4.4 Análise termogravimétrica (TGA)	57
4.4.5 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	58
4.4.6 Análise dinâmico-mecânica por varredura de temperatura (DMA)	58
4.4.7 Ensaio de impacto Izod	59
4.4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
4.4.9 Ensaio de tração	60
4.5 Análise de Variância (ANOVA) e Comparação Múltipla de Médias (CMM).....	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1 Avaliação da interação intermolecular entre os componentes das blendas PLA/TPE	63
5.2 Comportamento reológico das blendas PLA/TPE	72
5.3 Avaliação do efeito de TPE na morfologia de fratura de blendas PLA/TPE	76
5.4 Avaliação da degradação térmica de PLA e blendas PLA/TPE.....	82
5.5 Influência do tipo de TPE nas transições térmicas do PLA	87
5.6 Avaliação da processabilidade das blendas PLA/TPE na câmara de mistura	94
5.7 Comportamento viscoelástico das blendas PLA/TPE por análise dinâmico-mecânica	100
5.8 Influências do tipo de TPE e de EBG na tenacificação do PLA	107
5.9 Comportamento mecânico na tração de PLA e blendas PLA/TPE	112
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	121
7. CONCLUSÕES	123
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	125
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126
ANEXO I - Resultados da ANOVA e Comparação Múltipla de Médias da resistência ao impacto das blendas PLA/TPE	
ANEXO II - Resultados da ANOVA e Comparação Múltipla de Média nas propriedades na tração das blendas PLA/TPE	

1. INTRODUÇÃO

Poli (ácido láctico) (PLA) é um dos principais polímeros biodegradáveis, materiais que são decompostos por ação de microorganismos na natureza. Dentre as principais características do PLA, destacam-se a elevada rigidez, biocompatibilidade e processabilidade, as quais permitem seu emprego em aplicações como filmes, invólucros, brinquedos e biomateriais (como pinos de fixação, peças para reparo do menisco, arruelas e suturas) [1]. Entretanto, o elevado custo e a baixíssima tenacidade do PLA demandam sua modificação, muitas vezes, através de blendas poliméricas com polímeros flexíveis, como elastômeros termoplásticos, destacando-se o poliuretano termoplástico (TPU) e elastômeros à base de etileno [2].

Blendas poliméricas é uma rota de desenvolvimento baixo custo para polímeros, e têm sido uma excelente alternativa na modificação das propriedades físicas e mecânicas do PLA, permitindo melhor ajuste de propriedades pelo controle da formação e dispersão das fases durante o processamento, além de diminuir o custo do PLA. O nível de propriedades mecânicas de uma blenda polimérica é bastante afetado pelo grau de interação intermolecular e de adesão interfacial entre seus componentes. A maioria das blendas poliméricas são imiscíveis devido às diferenças química e estruturais dos polímeros, o que requer, geralmente, o emprego de um agente compatibilizante (AgC) (normalmente copolímeros ou compostos que reagem *in situ* [3]) para melhoria da adesão interfacial e interação entre as fases. Normalmente, os AgCs são polímeros de baixa massa molar que apresentam grupos funcionais polar e apolar, e esta menor massa molar lhes confere alta mobilidade e favorece sua migração para a interface entre os componentes da blenda, onde poderá interagir com estes e aumentar a sua adesão interfacial, resultando em melhores propriedades mecânicas.

Na literatura reportam-se várias pesquisas focadas na melhoria da resistência ao impacto e do balanço módulo-tenacidade do PLA pela adição de TPU ou elastômeros à base de etileno [4-7]. Entretanto, poucas investigações procuram relacionar propriedades interfaciais (como tensão interfacial e espessura de interface), dados de processabilidade (como torque e energia mecânica específica) e/ou de reologia (como viscosidade e razão viscosimétrica) com o comportamento mecânico, viscoelástico e morfológico de blendas de PLA com TPE. As propriedades de interface são fundamentais para modificar e melhorar a transferência de esforços da fase dispersa para a matriz em uma blenda polimérica, afetando suas propriedades mecânicas. Por sua vez, o comportamento reológico influencia a formação da fase dispersa (seu tamanho e a facilidade para que esta seja formada), enquanto a

processabilidade afeta a capacidade de dispersão dos componentes da blenda durante a preparação. Estas três propriedades, portanto, exercem controle na morfologia e na viscoelasticidade da blenda, e estas, por sua vez, nas propriedades mecânicas.

Esta tese de doutorado visa apresentar e contribuir com dados para a discussão e análise de fenômenos de superfície/interface, propriedades reológicas e viscoelásticas, e da processabilidade de blendas em misturador interno como forma de antever a morfologia e propriedades mecânicas (impacto e tração) de blendas PLA/TPU e PLA/elastômero de etileno (EEt) compatibilizadas com terpolímero etileno-acrilato de butila-metacrilato de glicidila (EBG).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica aborda trabalhos relativos blendas poliméricas quanto à miscibilidade e compatibilização, sobre o uso e aplicação do poli (ácido láctico) (PLA), polímero objeto deste estudo, e elastômeros termoplásticos (TPEs) usados na tenacificação de polímeros, bem como fenômenos de superfície e interface em blendas poliméricas binárias.

2.1 Blendas poliméricas

Blendas poliméricas são misturas de dois ou mais polímeros, a qual resulta em um novo material com propriedades distintas dos componentes [8], com interações intermoleculares e adesão mecânica entre os constituintes, podendo ser homogêneas (ou monofásicas) e heterogêneas (ou heterofásicas). As blendas poliméricas heterofásicas são compostas por uma matriz (componente majoritário) e uma fase dispersa (componente minoritário), tendo sua morfologia influenciada por aspectos como composição química, tensão interfacial, razão viscosimétrica entre as fases e o histórico da blenda [9]. Em geral, a maioria das blendas são heterogêneas ou imiscíveis devido à imiscibilidade de seus componentes, o que leva à separação de fases havendo ou não certo grau de miscibilidade.

O uso de blendas poliméricas tem como grande vantagem o fato de ser uma fácil alternativa na modificação de propriedades dos polímeros [10], além de apresentar maior custo-benefício em comparação à síntese de novos polímeros [11]. Outro grande atrativo do uso de blendas poliméricas é a tenacificação de polímeros rígidos e pouco tenazes com partículas de elastômero, as quais aumentam significativamente a deformação plástica da matriz quando sujeita a condições de fratura [12] com baixa redução do módulo elástico do polímero [13].

O desenvolvimento de blendas poliméricas com polímeros biodegradáveis (PBD) tem sido objeto de estudos nos últimos anos [10,14-17]. PBDs apresentam, em geral, maiores módulo elástico e temperatura de transição vítrea (T_g) em comparação a poliolefinas, bem como custo mais elevado, o que limita o número de aplicações desta classe de polímeros por não atender aos critérios comuns de projeto (como menor custo e adequado balanço módulo-tenacidade). Desta forma, a mistura com elastômeros flexíveis ou elastômeros termoplásticos (TPEs) é uma alternativa para a redução do custo de produção do material, além de melhorar a relação módulo-tenacidade.

2.1.1 Miscibilidade de blendas poliméricas

A miscibilidade entre as fases é um dos principais fatores para determinação das propriedades finais e aplicação de uma blenda [18]. Este parâmetro considera o tipo de morfologia que a blenda apresentará após a mistura de seus componentes durante o processamento (estrutura uniforme e homogênea ou de fases dispersas e imiscíveis entre si), sendo avaliado com base na magnitude da variação da energia livre de Gibbs de mistura (ΔG_{mis}) (Equação 1.1).

$$\Delta G_{\text{mis}} = \Delta H_{\text{mis}} - T_{\text{mis}} * \Delta S_{\text{mis}} \quad (1.1)$$

Onde: ΔH_{mis} e ΔS_{mis} representam, respectivamente, as variações de entalpia e de entropia de mistura, e T_{mis} é a temperatura de mistura.

O termo ΔH_{mis} , por sua vez, pode ser reescrito como (Equação 1.2).

$$\Delta H_{\text{mis}} = V_1 * V_2 * (\delta_1^2 - \delta_2^2) \quad (1.2)$$

Onde: V_i é a fração volumétrica do componente “i” da blenda e δ_i é o Parâmetro de solubilidade de Hildebrand do componente “i” da blenda.

O termo ΔS_{mis} pode ser reescrito como (Equação 1.3).

$$\Delta S_{\text{mis}} = -k * [n_1 * \ln(x_1) + n_2 * \ln(x_2)] \quad (1.3)$$

Onde, k é a constante de Boltzmann (igual a $1,38.10^{-23} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$); n_i é o número de moléculas do polímero “i” presente na blenda e x_i é a fração molar do polímero “i”.

Uma blenda polimérica é considerada miscível se a diferença entre os termos ΔH_{mis} e $T_{\text{mis}} * \Delta S_{\text{mis}}$ for negativa e $\Delta G_{\text{mis}} < 0$. Isto ocorre quando a diferença entre os parâmetros de solubilidade de Hildebrand (δ) dos polímeros é muito pequena, e ΔH_{mis} é mínimo [19], como sugere a Equação 1.2. A contribuição entrópica durante o processo de mistura de polímeros (ΔS_{mis}) é muito pequena, pois somente uma pequena quantidade de moléculas participa do processo de solubilização [20]. Além disto, para que a miscibilidade seja favorecida, é necessário que haja forte interação intermolecular, como ligações de hidrogênio, transferência de cargas, e interação doador-receptor de elétrons [20], as quais favorecem a maior aproximação de cadeias.

Em certa pressão (p) e temperatura de mistura (T_{mis}), a relação entre as derivadas parciais de ΔG_{mis} e da fração volumétrica dos componentes da blenda (V_i) deverá ser superior a zero para que a blenda seja miscível, conforme relação mostrada na Equação 1.4 [8]:

$$\left(\frac{\partial^2(\Delta G_{\text{mis}})}{\partial V_i^2}\right)_{T_{\text{mis}},p} > 0 \quad (1.4)$$

Desta forma, a maior organização do sistema (promovida pelo termo ΔH_{mis}) resultará em pequena ΔS_{mis} [16], favorecendo a mistura das fases. Blendas miscíveis apresentam, em geral, melhores propriedades mecânicas e condutividade elétrica [21] do que blendas imiscíveis, uma vez que a transferência de esforços é mais eficiente devido à ausência de descontinuidades e pela maior sinergia entre as fases. Uma consequência desta completa miscibilidade é que a tensão interfacial entre os domínios seria próxima a zero [2], além de existir somente uma temperatura de transição vítrea (T_g) para estas blendas.

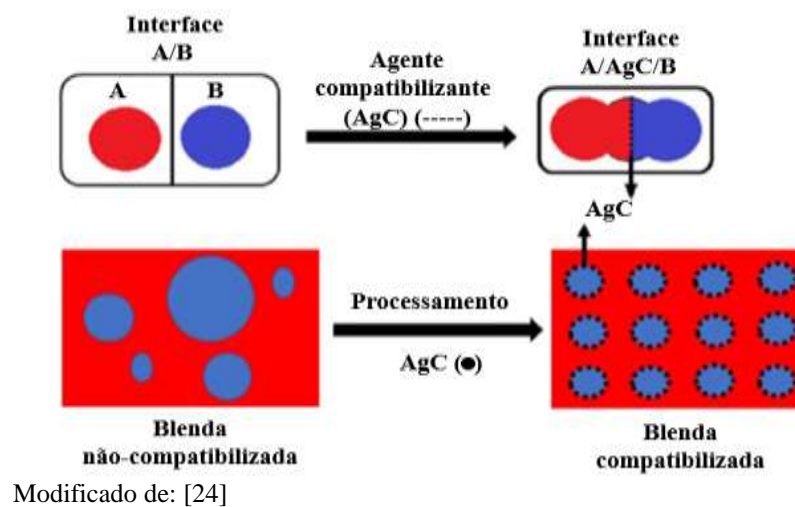
De acordo com Hamad e colab. [22], uma blenda é considerada compatível com base nas propriedades finais desejadas; ou seja, uma blenda que possua propriedades mecânicas melhoradas em relação ao polímero puro é considerada compatível. Uma vez que a maioria das blendas poliméricas é de polímeros incompatíveis, estas são blendas imiscíveis. Assim, uma blenda miscível ou parcialmente miscível é considerada compatível, enquanto uma blenda imiscível é dita incompatível. Blendas imiscíveis apresentam maior entropia de mistura, o que desfavorece a mistura das fases e aumenta a ΔG_{mis} . Estas blendas apresentam o fenômeno de separação de fases, com formação de uma microestrutura na qual a segunda fase se encontra dispersa na matriz do componente majoritário (estrutura do tipo *sea-island*), além de possuírem elevada tensão interfacial [2]. Blendas imiscíveis frequentemente apresentam duas T_g s distintas relativas a cada um dos componentes. A adesão interfacial entre os domínios da blenda muitas vezes é fraca e a transferência de esforços é ineficiente. Para melhor interação entre os domínios, frequentemente se emprega agentes compatibilizantes (AgCs) que favoreçam a interação entre os domínios e melhoram as propriedades mecânicas.

2.1.2 Compatibilização de blendas poliméricas

Agentes compatibilizantes, em geral, são copolímeros (em bloco ou *graftizados*) que possuem grupamentos químicos que interagem com ambas as fases ou domínios da mistura ou blenda. Quando um AgC é adicionado a uma blenda polimérica, este potencialmente migra

para a interface entre domínios, modificando-a através da formação de uma camada de ligação com maior interação intermolecular entre os componentes aumentando a interação entre as fases e a espessura da interface [23]. Além disto, com a compatibilização, é esperado que diferença entre as T_g s dos componentes da blenda seja reduzida, uma vez que a interação intermolecular foi aumentada pela ação do AgC [2]. A Figura 1 mostra um esquema figurativo do processo de modificação da interface por um AgC de uma blenda polimérica, composta pelos polímeros A e B após a adição deste na mistura polimérica.

Figura 1. Esquema figurativo da ação de um AgC numa blenda polimérica AB genérica



A presença de um AgC na interface, além da interação com os domínios da blenda, também acarreta em redução da tensão interfacial (e conseqüente aumento da adesão interfacial), diminuição do tamanho de partícula da fase dispersa, estabilização da fase dispersa através da supressão da coalescência e melhora da transferência de esforços entre as fases [25]. Além da compatibilização promovida pelo uso de agentes compatibilizantes poliméricos, existem também alternativas [26], tais como: (i) adição de copolímero multifuncional como um modificador de impacto; (ii) adição de um co-solvente; (iii) interação iônica; (iv) irradiação por raios gama ou feixe de elétrons (combinados com ou sem um co-agente); e (v) nanopartículas.

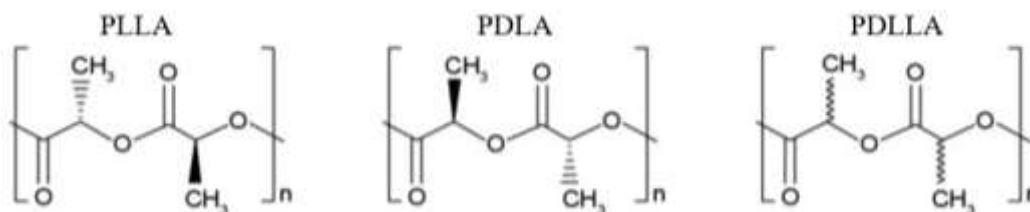
2.2 O Poli (ácido láctico) (PLA) e suas blendas

Nos últimos anos, o políácido láctico (PLA) tem se destacado por ser um dos principais polímeros biodegradáveis (PBDs) da atualidade, com volume de produção considerável, tendo sido cientificamente investigado [27-30]. Os PBDs são uma classe de polímeros produzidos a

partir da fermentação de matérias primas naturais por microorganismos, sendo estes polissacarídeos (amido, goma gelana, goma xantana) e poliésteres (polihidroxialcanoato (PHA) e poli (3-hidróxibutirato) (PHB)), ou obtidos pela síntese de moléculas da biomassa, como o próprio PLA, poli (ϵ -caprolactona) (PCL) e poli (ácido glicólico) (PGA) [31].

Por serem obtidos a partir da biomassa, o processo de polimerização ou de síntese de PBDs consome grandes quantidades de CO_2 [32], resultando em menor impacto ambiental em comparação com polímeros de origem petroquímica. A biodegradação dos PBDs, quando descartados na natureza, ocorre pela deterioração química provocada por microorganismos, resultando em moléculas menores e inofensivas ao meio ambiente [33]. O poli (ácido láctico) (PLA) é um poliéster alifático obtido pela polimerização do ácido láctico, oriundo de fontes naturais, como o amido e a cana de açúcar [34]. A estrutura do ácido láctico apresenta um carbono assimétrico, formando enantiômeros dos tipos L(+) (levógiro) e D(-) (dextrógiro), bem como na mistura racêmica DL. A polimerização do ácido láctico produz monômeros com estas mesmas formas enantioméricas, as quais estão representadas na Figura 2.

Figura 2. Representação química da estrutura monomérica dos isômeros ópticos do PLA



Modificado de: [35]

O PLA, com base no seu processo de cristalização, pode formar até três tipos de cristalitos (α , β , γ) [36], cujo tipo depende das condições de processamento deste. A forma α (considerada mais estável) é formada no resfriamento a partir do fundido e também por cristalização a frio [37], com conformação de cadeia helicoidal do tipo 10_3 com hélices antiparalelas, tendo célula cristalina do tipo ortorrômbica [38]. A forma β são cristalitos gerados quando as cadeias do PLA são sujeitas a altas taxas de estiramento em altas temperaturas [37], com conformação de cadeia helicoidal do tipo 3_1 e célula cristalina do tipo trigonal [38]. Diferentemente dos tipos anteriores, cristalitos com forma γ , possuem conformação de cadeia helicoidal do tipo 3_1 e célula cristalina do tipo ortorrômbica, identificados em cristalização epitaxial em hexametilbenzeno [38]. Além destes três tipos, cristalitos do tipo α' (também chamados de cristalitos do tipo δ) podem ser formados durante a cristalização a frio do PLA. Cristalitos α' são considerados metaestáveis, possuindo uma

estrutura menos compacta em relação aos cristalitos do tipo α e tendo a mesma conformação de cadeia. Além disto, sua formação está diretamente ligada ao intervalo de cristalização a frio do PLA, sendo concorrente com a formação de cristalitos do tipo α . Quando o processo de cristalização a frio do PLA ocorre no intervalo de temperatura entre T_g e abaixo de 100 °C, haverá somente a formação de cristalitos α' , enquanto se este processo ocorre acima de 120 °C, haverá somente a presença de cristalitos α . Caso a cristalização a frio ocorra entre 100-120 °C, haverá a formação de uma população mista de cristalitos α e α' , cuja proporção α/α' aumenta com a temperatura [39].

O PLA apresenta caráter hidrofóbico em razão de seu grupamento lateral metila (-CH₃), o qual também o torna mais resistente à hidrólise em comparação ao PGA. À temperatura ambiente, PLA é um polímero rígido, visto que a maior parte de *grades* comerciais possui temperatura de transição vítrea (T_g) de 63,8 °C [33]. Esta rigidez resulta em elevada resistência mecânica do PLA [40], superior a de polímeros de uso geral, ditos *commodities*, como poli (tereftalato de etileno) (PET) e poliestireno (PS) [41], e inferior resistência ao impacto Izod e deformação na ruptura, como nos polímeros, polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP) e PS [42]. O PLA apresenta boa processabilidade e biocompatibilidade [43], o que permite o seu emprego como material biomédico em tecidos e fio de sutura sem rejeição do corpo humano. Este conjunto de propriedades permite seu emprego em aplicações biomédicas, em embalagens de alimento e no segmento têxtil [44], assim como produtos descartáveis [45], recipientes [46], utensílios automotivos e elétricos, bem como impressão 3D [47].

Aspectos ligados à baixa tenacidade, cinética de cristalização, baixo teor de cristalinidade [48], e baixas temperatura de deflexão térmica (HDT) [46] e resistência do fundido [49] limitam significativamente o número de aplicações e rotas de processamento do PLA. Para aumentar a aplicação em diferentes segmentos do mercado, o PLA é frequentemente modificado com plastificantes, por mistura com outros polímeros na forma de blendas poliméricas [50], por copolimerização durante a sua síntese, pela adição de cargas minerais, fibras ou nanomateriais (como nanofibras, nanocristais e *nanowhiskers*) [51], e agentes nucleantes [52]. A baixa ductibilidade e elevada T_g do PLA muitas vezes requer sua plastificação para melhorar o processamento e comportamento mecânico à temperatura ambiente e permitir seu uso como filmes e embalagens. Dentre os diversos tipos de plastificantes usados, destacam-se o poli (etileno glicol) (PEG), poli (propileno glicol) (PPG), citrato de tributila, éster cítricos, triacetina e fosfato de trifênila [53]. A cinética de

cristalização lenta do PLA, por sua vez, requer o uso de agente nucleante (AN) como forma de acelerar a etapa de nucleação e cristalização em temperaturas mais elevadas. O AN pode diminuir o tamanho médio dos cristalitos, tornando o PLA mais translúcido, bem como melhorar sua estabilidade térmica (aumentando a temperatura de deflexão térmica) e resistência ao impacto. Compósitos de PLA com nanomateriais (nanoargilas [55]), cargas minerais e/ou fibras (sintéticas ou naturais [54]), utilizados como reforços, têm sido desenvolvidos para aplicações onde altas resistência mecânica, tenacidade e estabilidade térmica são desejáveis.

Blendas de PLA têm sido desenvolvidas com outros polímeros sintéticos ou não, biodegradáveis ou não, para melhoria da tenacidade e resistência à umidade [56], bem como redução do seu custo. Por ser um polímero biodegradável de fonte renovável, dados de 2017 apontavam um custo para o PLA (~ US\$ 5,0/kg) da ordem de 3 vezes ao do polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP) (~US\$ 1,50/kg e 1,80/kg, respectivamente) [57]. Dentre os principais blendas com PLA, destacam-se as com amido, poli (ϵ -caprolactama) (PCL), polihidróxialcanoato (PHA) [56], poli (succinato de butileno-co-adipato) (PBSA), poli (succinato de butileno) (PBS), poli (acrilato de butila) (PBA), poli (adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT) [58], poliuretano termoplástico (TPU), copolímero etileno-metacrilato de glicidila (EGMA), e poliamida elastomérica (PAE), entre outras [59].

A tenacificação das blendas de PLA é melhorada com o uso de agentes compatibilizantes (AgCs), na maioria das vezes com copolímeros em bloco ou *graftizado*, ou polímeros modificados quimicamente, ou por incorporação de nanopartículas. Dentre os AgCs mais usuais, destacam-se o PE modificado ou *graftizado* com anidrido maleico (PE-g-AM), PP modificado com anidrido maleico (PP-g-AM), PP modificado com metacrilato de glicidila (PP-g-GMA), terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno modificado com metacrilato de glicidila (ABS-g-GMA), PLA modificado com metacrilato de glicidila (PLA-g-GMA) e PLA modificado com ácido acrílico (PLA-g-AA) [22]. Dentre os AgCs à base de copolímeros etileno-éster, destacam-se, principalmente, EGMA [60-62], EMAGMA [63-65] e EBG [49,66], os quais também são utilizados muitas vezes na compatibilização por reações *in situ* na interface das blendas de PLA.

A Tabela 1 apresenta algumas blendas de PLA com elastômeros com o objetivo de se modificar o comportamento mecânico de PLA. Pode-se observar que há um aumento ou diminuição da propriedade de interesse em função do tipo e percentual de polímero utilizado. A morfologia da superfície de fratura de blendas imiscíveis de PLA com elastômeros ou copolímeros flexíveis, antes e após a adição de um agente compatibilizante, pode ser

observada nas micrografias de MEV mostradas na Tabela 2. Se observa que há uma modificação da morfologia da blenda pelo uso de um AgC.

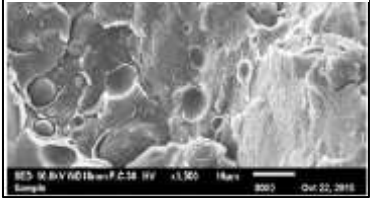
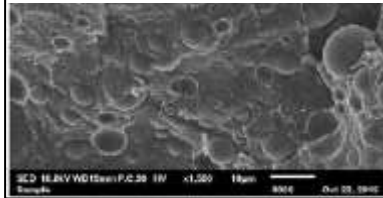
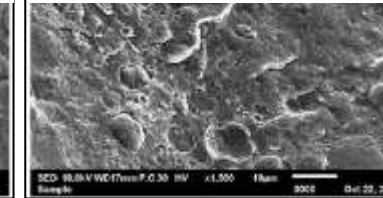
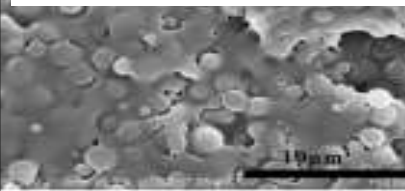
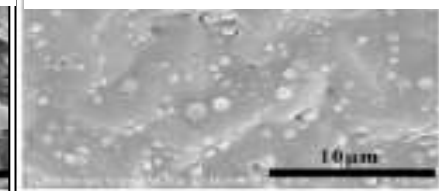
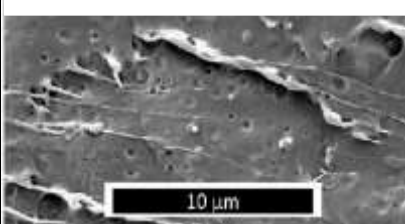
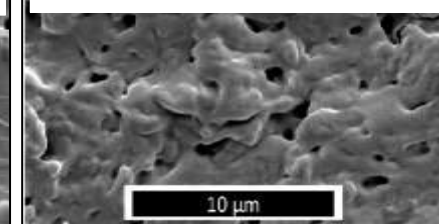
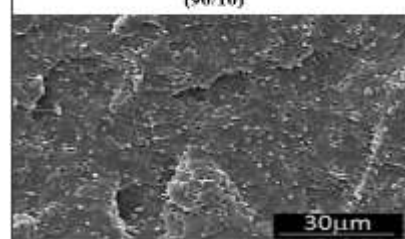
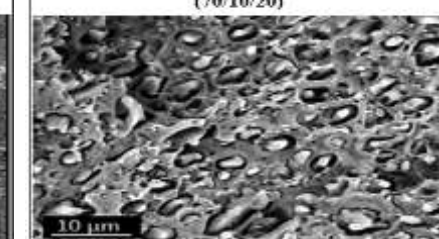
Tabela 1. Efeito do elastômero no valor da propriedade de interesse de blends PLA/elastômeros

Blenda	Propriedade de interesse	Varição da propriedade	Ref.
PLA/TPU	Tenacidade	↓ de 1,07 para 0,86 MJ/m ³ com 10%TPU.	[67]
	Elongação na ruptura	↑ de 2,7% para 6,6% com 20%TPU.	
PLA/EBG	Resistência ao impacto	↑ de 4,6 para 24,7 kJ/m ² com 25%EBG.	[68]
	Resistência à tração	↓ de 66,4 para 31,4 MPa com 25%EBG.	
PLA/EGMA	Resistência ao impacto	↑ de ~ 2,5 para ~ 6,0 kJ/m ² com 20%EGMA.	[69]
	Módulo elástico na tração	↓ de ~ 2300 para ~ 1800 MPa com 20%EGMA.	
PLA/EVA	Módulo elástico na tração	↓ de 439 para 205 MPa com 35%EVA.	[70]
	Deformação na ruptura	↑ de 16% para 164% com 35%EVA.	
PLA/copolímero etileno-acrilato (EAC)	Resistência à tração	↓ de ~ 65 para ~ 42 MPa com 15%EAC	[71]
	Deformação na ruptura	↑ de ~ 5% para ~ 38% com 15%EAC	

2.3 Elastômeros termoplásticos (TPEs) como modificadores de impacto

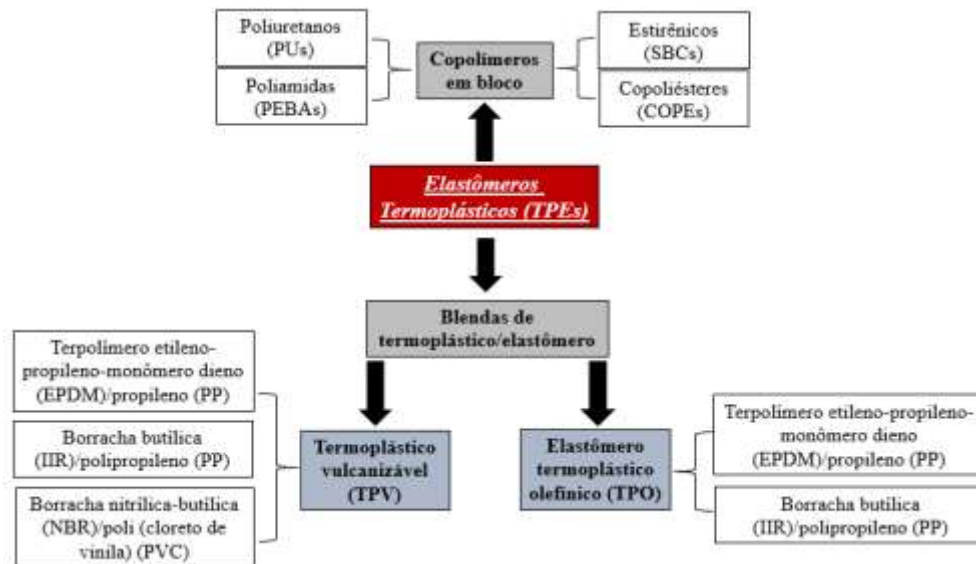
Elastômeros termoplásticos (*thermoplastic elastomers*, TPEs) são polímeros que combinam características de termoplásticos e de elastômeros convencionais. Estes podem ser copolímeros em blocos, *graftizado* ou obtidos a partir da mistura de um polímero rígido ou semicristalino com um elastômero. A microestrutura de um copolímero em bloco ou TPE é composta por segmentos de cadeia rígido ou cristalizável (*hard segment*, HS) e de segmento flexível ou elastomérico (*soft segment*, SS). Os TPEs podem apresentar várias sequências distintas de segmentos HS e SS, destacando-se as do tipo tribloco HS-SS-HS e multibloco (HS-SS)_n [74], as quais podem ter sua distribuição, arranjo e tamanho de blocos ajustados durante a síntese com produção de TPEs com alta ou baixa dureza. A estrutura física da cadeia do copolímero pode ser tribloco (representada por ABA), como nos copolímeros de poli (estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) e poli (estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno) (SIS), ou multiblocos como no caso dos elastômeros termoplásticos de poliuretano (TPU). Os copolímeros *graftizados* podem ser divididos em tipo “pente” (*comb*) ou “escova” (*brush*) [75]. Devido à incompatibilidade dos segmentos dos copolímeros em bloco ou graftizado, ou da mistura, ocorre separação de fase com formação de domínios gerando um material heterofásico.

Tabela 2. Micrografias de MEV da superfície de fratura de blendas de PLA/elastômeros/AgCs

Blenda	Micrografias	Ref.
PLA/TPU compatibilizada com EMAGMA	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>PLA/TPU 75/25</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>PLA/TPU/EMAGMA 75/25/5</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>PLA/TPU/EMAGMA 75/25/10</p>  </div> </div>	[64]
PLA/PBAT compatibilizada com copolímero monometóxi poli(etilenoglicol)-PLA (MPEG-PLA)	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>PLA/PBAT 70/30</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>PLA/PBAT/MPEG-PLA 70/30/3</p>  </div> </div>	[72]
PLA/PBS compatibilizada com EMAGMA	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>PLA/PBS 90/10</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>PLA/PBS/EMAGMA 86/10/4</p>  </div> </div>	[73]
PLA/copolíster termoplástico (HYT) compatibilizada com EBG	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>PLA/HYT (90/10)</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>PLA/HYT/EBG (70/10/20)</p>  </div> </div>	[4]

Os TPEs podem ser divididos em duas grandes categorias baseando-se no seu tipo de microestrutura (copolímeros em bloco ou blenda polimérica), conforme pode ser visto no diagrama mostrado na Figura 3. Dentre os TPEs formados por copolímeros em bloco, destacam-se as copoliamidas (COPAs), copoliésteres (COPEs), copolímeros olefínicos (POPs), copolímeros estireno-olefínicos, poliuretano termoplástico (TPU) e ionômeros [77]. Em termos de blends poliméricas, as principais famílias são as blends elastômero-polioléfina (TPOs) e blends poliméricas dinamicamente vulcanizadas (TPVs) [78]. Copolímeros como SBS, SIS e poli (estireno-*b*-etileno/butileno-*b*-estireno) (SEBS) são os principais adicionados a termoplásticos no processo de formação de blends poliméricas (neste caso, chamado de compostagem), aumentando a tenacidade do

Figura 3. Esquema ilustrativo das principais famílias de TPEs em função da natureza e composição química

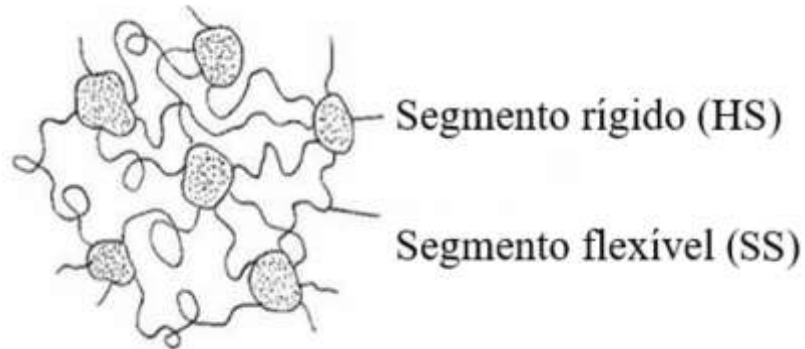


Modificado de: [76]

A Figura 4 mostra figurativamente a morfologia de um TPE, formada por domínios rígidos, devido à junção de segmentos ou blocos rígidos (HS), dispersos numa matriz formada pelo entrelaçamento dos segmentos flexíveis. Uma vez que as transições térmicas (T_g ou T_f) dos segmentos ou polímeros do TPE são sensíveis à variação da temperatura, estes podem ser processados por técnicas convencionais como extrusão e injeção [81]. Tal morfologia de separação de fases confere alta elasticidade e flexibilidade aos TPEs [82], cujas cadeias ou segmentos flexíveis estão fisicamente reticulados por microdomínios de segmentos rígidos (HS), ligações de hidrogênio ou interação ligante-metal [83]. Em função de sua morfologia, os TPEs apresentam alta deformação na ruptura e baixa deformação permanente à temperatura ambiente, sendo processáveis como termoplástico [84], podendo ser submetidos a

grandes deformações dentro do campo elástico e sofrerem fluência negligenciável, o que permite o emprego dos mesmos em aplicações onde o material deve ser capaz de absorver energia mecânica [85].

Figura 4. Ilustração da morfologia de um copolímero em bloco (segmentos rígidos (HS) e flexíveis (SS))



Modificado de: [86]

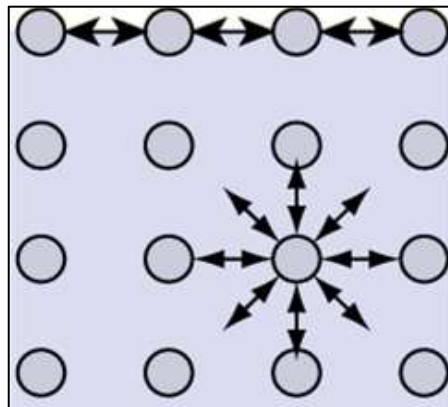
A alta flexibilidade e fácil processabilidade dos TPEs tornam estes materiais uma classe importante de polímeros, sobretudo para aplicações onde são requeridas altas tenacidade e deformação na ruptura [77]. Estas características fazem destes polímeros excelentes modificadores de impacto, atuando como reguladores da relação módulo-tenacidade de polímeros rígidos (como o PLA, por exemplo), destacando-se os TPUs e os elastômeros de etileno. Feng e Ye [87] estudaram a modificação das propriedades mecânicas do PLA variando os teores de TPU de 0-30% m/m TPU. A resistência à tração do PLA foi gradualmente reduzida com o aumento do teor de TPU (de 60 para 35 MPa após a adição de 30% TPU), enquanto a deformação na ruptura aumentou drasticamente com apenas 10% TPU (próximo a 0% para quase 200%). Semelhante tendência também foi observada na resistência ao impacto do PLA com o aumento da fração de TPU, a qual atingiu valores próximos a 60 kJ/m² com a adição de 30% TPU. Hong e colab. [88] estudaram a influência de TPU na tenacificação e resistência à tração de blendas de PLA com até 50% de TPU. Houve um aumento da deformação na ruptura da blenda PLA/TPU 50/50 de 1,04 para 9,04%, e uma redução da carga máxima na tração de 1515 para 574 kN. Zhao e colab. [89] na investigação do comportamento mecânico de PLA com diferentes teores de POE *graftizado* com metacrilato de glicidila (POE-g-GMA) observaram uma redução na tensão de ruptura de 53,5 para 22,1 MPa após a adição de 20% POE-g-GMA. Por outro lado, houve um aumento significativo da resistência ao impacto e deformação na ruptura (de 3,5 para 69,9 kJ/m² e 4,5% para 264,3%, respectivamente). Oyama [90] na tenacificação de PLA com o copolímero etileno-metacrilato de glicidila (EGMA) observou que 20% de EGMA reduziu o módulo

elástico de 1860 Mpa (PLA) para 1570 MPa, e aumentou a deformação na ruptura 5% para 26%.

2.4 Fenômenos de superfície e de interface em materiais poliméricos

Fenômenos de superfície (como molhabilidade, forças coesivas e energia de superfície) e de interface (como forças adesivas e tensão interfacial) são constantemente estudados, em vista do grande papel que ambos exercem em processos industriais como recobrimentos, pinturas, catálise, flotação, entre outros [91]. Dentre estes fenômenos, se destaca a energia de superfície (e seu equivalente para fluidos, tensão superficial), que é oriunda da diferença de magnitude das interações interatômicas (ou intermoleculares) entre os átomos/moléculas das camadas mais superficiais e os do interior. A Figura 5 mostra a representação dos níveis de interação entre partículas existentes na superfície de um sólido e no seu interior. Uma das formas mais empregadas para a estimação da energia de superfície de um sólido é por meio da medida do ângulo que uma gota de líquido faz com a sua superfície, chamado de ângulo de contato (θ). Esta gota se encontra em um sistema multifásico composto pelo substrato, pela própria gota e pelo vapor desta gota no meio. As fases interagem entre si na interface de separação de seus domínios, cuja magnitude é expressa pela tensão interfacial (γ_{ij}). Assim, há a presença das tensões interfaciais entre a superfície do sólido com o vapor (γ_{SV}) (a energia de superfície do sólido), do sólido com o líquido (γ_{SL}) e do líquido com o vapor (γ_{LV}) (a tensão superficial do líquido) [93].

Figura 5. Representação da diferença de interação entre partículas da superfície e do *bulk* de um material

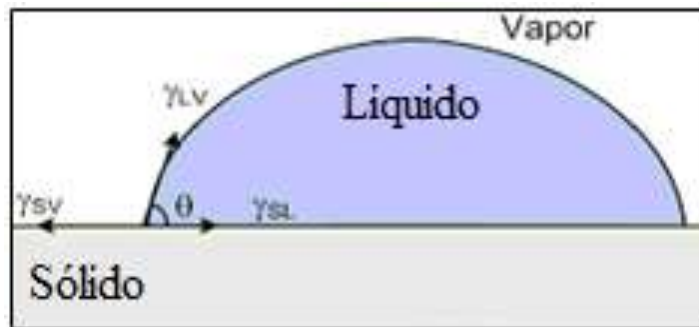


Modificado de: [92]

A Figura 6 mostra a relação entre as tensões interfaciais de um sistema substrato-gota-vapor e o ângulo de contato que a gota faz com o substrato. Uma forma de relacionar as

informações entre as tensões interfaciais e o ângulo de contato é através da Equação de Young-Dupré (Equação 2) [94], a qual permite a determinação da energia de superfície do substrato (γ_{SV}). A magnitude do valor do ângulo de contato (θ) fornece importantes informações sobre a interação intermolecular do líquido com o substrato, como, por exemplo, o nível de interação intermolecular entre o líquido e o substrato, o qual é avaliado pela molhabilidade.

Figura 6. Representação gráfica das tensões interfaciais e suas respectivas interfaces para uma gota séssil sobre uma superfície sólida em equilíbrio com o vapor



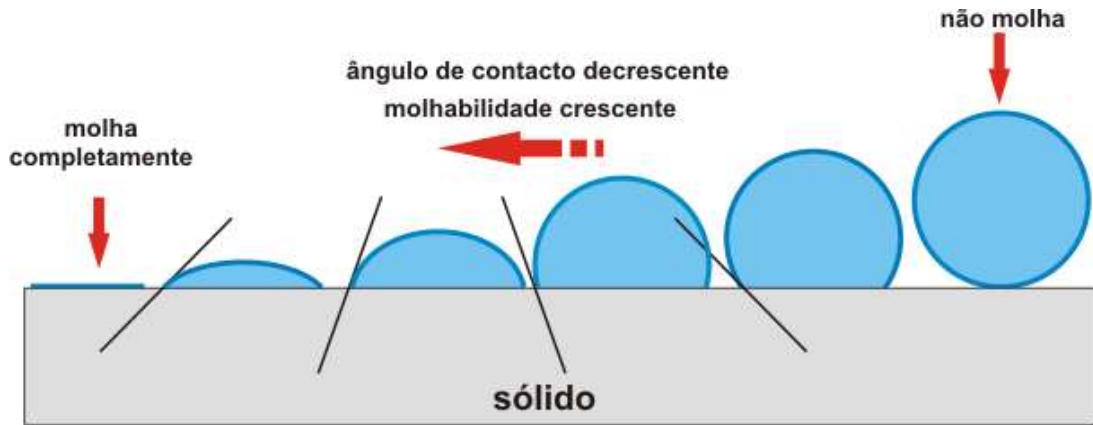
Modificado de: [95]

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} * \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (2)$$

Um líquido é hidrofílico (apresenta afinidade química com o substrato) se $0 < \theta < 90^\circ$, espalhando-se sobre a superfície. Em contrapartida, um líquido que apresente baixa afinidade química com o substrato será considerado hidrofóbico e o ângulo de contato ficará compreendido entre $90^\circ < \theta < 150^\circ$, com baixo espalhamento sobre o substrato. Caso este líquido apresente baixíssima afinidade (superhidrofobicidade), o ângulo de contato será superior a 150° ($\theta > 150^\circ$).

A Figura 7 mostra os diferentes níveis de molhabilidade, tomando-se como exemplo uma gota de água sobre uma superfície sólida. A Equação de Young-Dupré apresenta algumas limitações, pois não leva em consideração a magnitude das interações intermoleculares existentes no substrato e no líquido, bem como os tipos de interações intermoleculares possíveis. Assim, um dos modelos mais comumente empregados é o da Equação da Média Harmônica (também chamado de Método de Wu) (Equação 3.1). O Método de Wu [96], empregado para sistemas de baixa energia, permite calcular a energia de superfície do substrato (γ_{SV}) e a tensão superficial do líquido (γ_{LV}) através da decomposição destes nos respectivos componentes polar e disperso.

Figura 7. Representação gráfica dos diferentes níveis de espalhamento de uma gota de água em um substrato



Fonte: [95]

O componente polar é relativo às interações intermoleculares fortes, como ligação de hidrogênio, interação dipolo-dipolo e dipolo-induzido, enquanto o componente disperso é referente às interações intermoleculares fracas, como dipolo instantâneo. Desta forma, a energia de superfície (γ_{SV}) pode ser reescrita como a soma de suas componentes polar (γ_{SV}^P) e dispersa (γ_{SV}^D), assim como a tensão superficial do líquido (γ_{LV}) na forma da soma de suas componentes (γ_{LV}^P e γ_{LV}^D) (Equações 3.2 e 3.3, respectivamente):

$$(1 + \cos \theta) * \gamma_{LV} = 4 * \left[\frac{\gamma_S^D * \gamma_L^D}{\gamma_S^D + \gamma_L^D} + \frac{\gamma_S^P * \gamma_L^P}{\gamma_S^P + \gamma_L^P} \right] \quad (3.1)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^P + \gamma_{SV}^D \quad (3.2)$$

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^P + \gamma_{LV}^D \quad (3.3)$$

Ao contrário da Equação de Young-Dupré que somente requer um líquido para a determinação da γ_{SV} , a Equação da Média Harmônica demanda o emprego de dois líquidos com níveis de polaridade distintos. Em geral, empregam-se líquidos como água, diiodometano, formamida, glicerol e etileno glicol [97]. Outro parâmetro que pode ser estimado através da relação entre o componente polar da energia de superfície e a própria energia de superfície é a polaridade (X_p) (Equação 4.1) [98], que indica quão polar é o substrato, e independe da temperatura (Equação 4.2) [99].

$$X_p = \frac{\gamma_{SV}^P}{\gamma_{SV}} \quad (4.1)$$

$$\frac{dX_p}{dT} = 0 \quad (4.2)$$

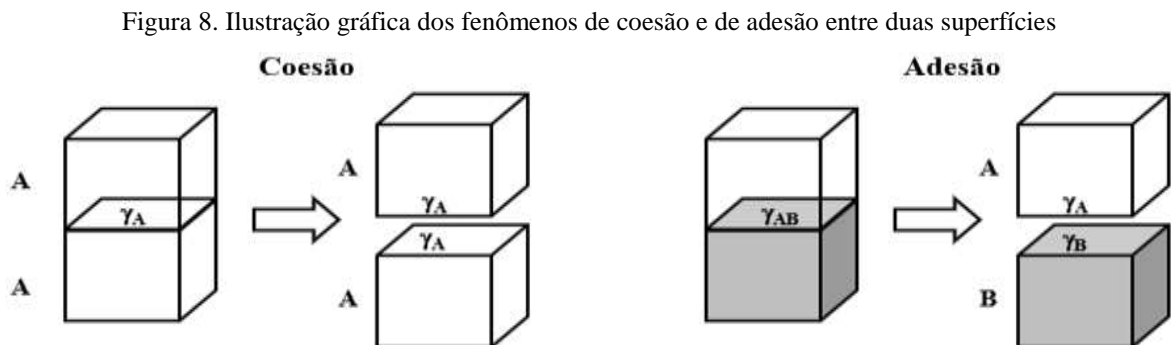
A coesão e a adesão, além da energia de superfície, também constituem importantes fenômenos relacionados à superfície e interface dos materiais. A coesão diz respeito à força que mantém uma substância unida, e pode ser estimada pelo trabalho de coesão (W_c), que é o trabalho termodinamicamente reversível por unidade de área ao dividir a substância para que duas novas superfícies sejam criadas após esta separação (Equação 5.1) [98]. A adesão, por sua vez, diz respeito ao nível de interação que mantém duas substâncias, e pode ser estimada pelo trabalho teórico de adesão (W_{ad}), que é o trabalho reversível por unidade de área para separar as duas fases diferentes (Equação 5.2) [100].

$$W_c = 2 * \gamma_A \quad (5.1)$$

$$W_{ad} = (\gamma_A + \gamma_B) - \gamma_{AB} \quad (5.2)$$

Onde: W_c : trabalho de coesão; W_{ad} : trabalho teórico de adesão; γ_A : energia de superfície de “A”; γ_B : energia de superfície de “B” e γ_{AB} : tensão interfacial entre A-B.

A Figura 8 mostra uma ilustração gráfica dos fenômenos de coesão e de adesão entre duas superfícies de dois componentes. A interface exerce grande controle na transferência de esforços da fase dispersa para a fase contínua em blendas e em compósitos poliméricos, sendo constantemente alvo de pesquisas visando aumento da resistência interfacial. De acordo com Rashmi e colab. [100], a tensão interfacial representa o total da energia livre de cada molécula na interface entre dois materiais imiscíveis, e serve de indicativo de difusão entre as fases.



Modificado de: [98]

Em se tratando de blendas poliméricas, um dos métodos possíveis para estimar a tensão interfacial (γ_{AB}) entre os polímeros A e B é através da relação entre as energias de superfície de cada um dos polímeros (γ_A e γ_B) e de suas componentes polar (γ_A^P e γ_B^P) e dispersa (γ_A^D e γ_B^D), como mostrada na Equação 6 [101].

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2 * [(\gamma_A^D * \gamma_B^D)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_A^P * \gamma_B^P)^{\frac{1}{2}}] \quad (6)$$

Através da magnitude de γ_{AB} pode-se inferir se a blenda polimérica apresentará baixa ou alta afinidade entre os seus componentes. Uma menor tensão interfacial implica em maior difusão entre os domínios e confere a estes maior compatibilidade [100]. Muitas blendas poliméricas são consideradas imiscíveis e, conseqüentemente, incompatíveis, requerendo o uso de agentes compatibilizantes para reduzir a tensão interfacial. Wu e colab. [101] estudaram a compatibilização de blendas de PLA/copolímero olefínico em bloco (OBC) com o copolímero EMAGMA-PLA produzido *in situ* na interface. A medição de ângulo de contato com água e diiodometano para PLA, OBC e EMAGMA-PLA foi empregada para determinar as energias de superfície de cada polímero, bem como estimar as tensões interfaciais entre os pares. Os domínios PLA/OBC apresentaram baixa afinidade química com base em sua elevada tensão interfacial ($\gamma_{AB} = 13,05$ mN/m); em contrapartida, os domínios OBC/EMAGMA-PLA e PLA/EMAGMA-PLA apresentaram alta afinidade química ($\gamma_{AB} = 5,15$ e $1,22$ mN/m, respectivamente), indicando que o copolímero EMAGMA-PLA foi um compatibilizante efetivo para a blenda PLA/OBC. Ding e colab. [102] investigaram a compatibilização de blendas PLA/PBAT por monometóxi poli (etileno glicol) - PLA (MPEG-PLA). A medição de ângulo de contato foi realizada com água e diiodometano para PLA, PBAT e MPEG-PLA para determinar as energias de superfície de cada polímero, bem como estimar as tensões interfaciais entre os pares. Os domínios PLA/PBAT apresentaram alta afinidade química com base em sua baixíssima tensão interfacial ($\gamma_{AB} = 3,49$ mN/m), assim como os domínios PLA/MPEG-PLA e PBAT/MPEG-PLA ($\gamma_{AB} = 1,50$ e $5,26$ mN/m, respectivamente), indicando que o copolímero MPEG-PLA atuou efetivamente como um compatibilizante para a blenda PLA/PBAT.

2.5 Relação morfologia - propriedades reológicas de blendas poliméricas com elastômeros

A morfologia e as propriedades mecânicas de uma blenda polimérica são influenciadas por parâmetros como tensão interfacial entre as fases, composição da blenda, razão viscosimétrica, tipo de fluxo durante o processamento e variáveis de processamento, como a taxa de cisalhamento e a deformação total imposta ao material [103]. Em função de todos estes fatores, a predição da morfologia da blenda é complexa, pois, além disto, processos como deformação, ruptura e coalescência de partículas ocorrem e concorrem entre si simultaneamente [104]. Durante o processamento da blenda polimérica, a formação da fase dispersa da blenda ocorre devido ao balanço entre as forças restaurativas (ou forças de capilaridade), que tentam reduzir a energia de superfície da partícula e mantê-la esférica, e as forças viscosas (ou forças hidrodinâmicas), que atuam deformando a partícula durante o processamento [105]. As forças restaurativas podem ser expressas como a razão entre o tamanho mínimo de partícula para que ocorra sua fragmentação (α_{\min}) e a tensão interfacial na temperatura de processamento ($\gamma_{AB, T}$). O tamanho mínimo de partícula pode ser expresso pela aproximação da Equação 7 [106], sob a condição de que, em uma dada temperatura, as viscosidades da fase dispersa (η_d) e da matriz (η_m) sejam iguais.

$$\alpha_{\min} \approx 4 * \frac{\gamma_{AB, T}}{\eta_m * \dot{\gamma}} \quad (7)$$

Onde: $\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento empregado durante o processamento.

Por outro lado, as forças viscosas são representadas pelo produto entre a viscosidade da matriz na temperatura de processamento (η_m) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) empregado durante o processamento. O produto entre as forças restaurativa e viscosa resulta no Número de Capilaridade (Ca) (Equação 8.1), parâmetro adimensional que indica a resistência das partículas do sistema a serem fragmentadas durante o processamento. Além do Número de Capilaridade, outro parâmetro fundamental que governa a formação da fase dispersa na blenda é a razão viscosimétrica (λ). Em determinada temperatura, a razão viscosimétrica relaciona as viscosidades da fase dispersa (η_d) e da matriz polimérica (η_m) (Equação 8.2):

$$Ca = \frac{\eta_m * \dot{\gamma} * \alpha_{\min}}{(\gamma_{AB, T})} \quad (8.1)$$

$$\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (8.2)$$

Os parâmetros Ca e λ podem ser relacionados através da expressão (Equação 8.3) [98]:

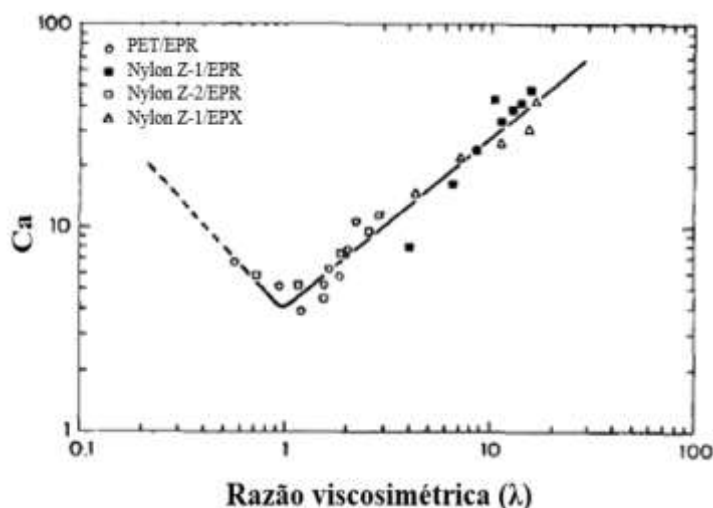
$$Ca = \frac{\eta_m \cdot \dot{\gamma} \cdot \alpha_{\min}}{\gamma_{AB, T}} = 4 * (\lambda)^{\pm 0,84} \quad (8.3)$$

O Número de Capilaridade (Ca) atinge um mínimo quando a razão viscosimétrica se torna igual à unidade ($\lambda = 1$). Neste caso, é dito que o parâmetro Ca atinge seu valor crítico, ou seja, $Ca = Ca_{\text{crit}}$. Durante a formação da segunda fase, dispersa na matriz durante o processamento, as partículas estão sujeitas a esforços de alongação (que tendem a alongá-las) e de cisalhamento (que tendem a quebrá-las), e ambos contribuem na modificação do seu tamanho de partícula. Assim, o balanço entre estas forças opostas define a extensão da deformação da partícula, sendo esta deformação também afetada por condições de processamento (temperatura, taxa de cisalhamento e diâmetro da partícula), bem como pelas condições intrínsecas do sistema (viscosidade dos componentes e tensão interfacial) [107]. A redução do tamanho de partícula ocorre na condição de que as forças viscosas (oriundas da fase contínua) sobrepujem as forças restaurativas (oriundas da interface) [99], situação esta em que o número de capilaridade ultrapassa o valor crítico ($Ca > Ca_{\text{crit}}$), e a partícula é fragmentada em partículas menores devido ao fluxo cisalhante. Nesta situação, a expressão $(\lambda)^{\pm 0,84}$ adquire valores positivos ($\lambda^{+0,84}$) e a razão viscosimétrica é superior à unidade ($\lambda > 1$). Abaixo do valor de Ca_{crit} ($Ca < Ca_{\text{crit}}$), as partículas se encontram em um estado estacionário de deformação, no qual pequenas deformações fazem com que as partículas permaneçam na forma de equilíbrio (formato esférico) devido ao fluxo extensional [105]; neste caso, a expressão $(\lambda)^{\pm 0,84}$ adquire valores negativos ($\lambda^{-0,84}$) e a razão viscosimétrica for apresenta valores entre 0 e 1 ($0 < \lambda < 1$). Quando o Ca excede grandemente Ca_{crit} ($Ca \gg Ca_{\text{crit}}$), a magnitude das forças restaurativas torna-se irrisória diante das forças hidrodinâmicas, resultando em largas deformações macroscópicas das partículas [108].

Na Figura 9 é mostrado o número de capilaridade (Ca) de blendas de PET/copolímero etileno-propileno (EPR), Nylon/EPR e Nylon/EPR *graftizado* com grupos carboxílicos (EPX) em função da razão viscosimétrica (λ). Para valores de razão viscosimétrica entre $0 < \lambda < 1$, observa-se que Ca decresce com o aumento de λ até atingir o mínimo ($\lambda = 1$), situação em que $Ca = Ca_{\text{crítico}}$. Após o ponto de mínimo, Ca cresce com o aumento de λ , e o expoente de λ adquire valor + 0,84. O tamanho e a distribuição das partículas da segunda fase na matriz polimérica exercem grande influência nas propriedades finais do produto, sendo influenciados pelos processos de deformação, relaxação, quebra e coalescência de partículas durante o

processamento [110]. Assim, blendas poliméricas atingem maior tenacidade uma vez que o tamanho de partícula da fase elastomérica atinja valores muito pequenos e as mesmas partículas se encontrem bem dispersas ao longo de toda a matriz polimérica.

Figura 9. Número de capilaridade (Ca) vs. razão viscosimétrica de diferentes blendas poliméricas



Modificado de: [109]

De acordo com Di Lorenzo e Frigione [111], misturas intensivas de polímeros, após alguns minutos, tendem a formar partículas com tamanho entre 1 - 20 μm , enquanto dispersões estáveis tendem a formar partículas de 0,3 - 3 μm , o que gera blendas com ótimas propriedades mecânicas. A relação entre o comportamento reológico e a morfologia de blendas poliméricas com elastômero foi avaliada por Uthaipan e colab. [112] em blendas binárias (50/50) de polipropileno com etileno-propileno-monômero dieno (PP/EPDM) e com copolímero etileno-octeno (PP/EOC), e blenda ternária EPDM/EOC/PP. Foi observado que as blendas PP/EPDM apresentaram maior razão viscosimétrica (4,84) em relação às blendas PP/EOC (3,71) e maior número de capilaridade crítica Ca_{crit} (15,04 e 12,03, respectivamente). Os valores de raio mínimo de partícula indicaram que as partículas de EOC tendem a se fragmentar mais facilmente do que as de EPDM na matriz de PP ($\alpha_{\text{EPDM}} = 1,43 \mu\text{m}$; $\alpha_{\text{EOC}} = 0,55 \mu\text{m}$).

A compatibilização de blendas poliméricas por copolímeros em bloco ou *graftizados* ou copolímeros formados *in situ* na interface da blenda também pode afetar a magnitude dos valores de Ca_{crit} . O agente compatibilizante (AgC), quando usado em blendas poliméricas, atua como uma espécie de emulsificante para polímeros de alta massa molecular, podendo reduzir o tamanho médio da partícula e a tensão interfacial entre os componentes da blenda; além disto, seu uso também acarreta na estabilização da fase dispersa e na diminuição da

ocorrência do fenômeno de coalescência de partículas (que ocorre pela junção de duas partículas durante o processamento devido à diminuição da energia de superfície) [111]. Uma vez que as forças restaurativas são governadas pela razão entre o tamanho mínimo de partícula e a tensão interfacial, o uso de um agente compatibilizante tende a aumentar o Número de Capilaridade (Ca) da blenda.

Velankar e colab. [113] estudaram blendas de polidimetisiloxano (PDMS)/poliisobutileno (PIB) (90/10) compatibilizadas com diferentes teores de copolímero dibloco de PIB-PDMS. A compatibilização das blendas PIB/PDMS aumentou a magnitude de Ca_{crit} , sugerindo que a influência das forças hidrodinâmicas no processo de quebra das partículas de PIB foi muito superior à das forças restaurativas. Como consequência, as partículas de PIB se tornaram mais resistentes à fragmentação, somente sendo quebradas em maiores taxas de deformação. Shariatpanahi e colab. [114] investigaram a relação morfologia-reologia de blendas PP/EPDM 80/20 compatibilizadas variando os teores do ionômero poli (etileno-co-ácido metacrílico) (EMA-I) de 0 a 10% m/m. Os valores de torque estabilizado na mistura foram considerados uma aproximação do valor correspondente à razão viscosimétrica entre EPDM e PP. Observou-se que o tamanho das partículas de EPDM na matriz de PP, bem com a tensão interfacial PP/EPDM, foram reduzidas com o aumento do %EMA-I, atingindo um mínimo no teor de 6% m/m EMA-I. Teores superiores a este, segundo os autores, não promoveram redução do tamanho de partícula tampouco da tensão interfacial. Notou-se, também, o tamanho das partículas de EPDM aumentou com o aumento dos valores de torque estabilizado, indicando maior viscosidade do sistema e maior resistência à fragmentação das partículas de EPDM durante o processamento.

2.6 Critério de Wu para tenacificação de blendas poliméricas binárias

Polímeros termoplásticos frágeis requerem, muitas vezes, a mistura com elastômeros para aumento da capacidade de absorção de energia. Segundo Wu [115], blendas poliméricas atingem suficiente adesão interfacial apenas com as interações intermoleculares do tipo Van der Waals, o que dispensa, por exemplo, modificação *in situ* na interface dos domínios para aumentar o nível de adesão entre os componentes. Entretanto, apenas a adesão interfacial não é suficiente para tornar uma blenda polimérica tenaz, uma vez que fatores como dispersão e tamanho de partícula também influenciam na capacidade de absorver energia e transferir esforços entre as fases. Um dos critérios mais conhecidos e empregados para classificar o nível de tenacidade de uma blenda binária com elastômeros é o Critério de Tenacificação de

Wu [115]. Segundo este critério, partículas elastoméricas que estejam suficientemente dispersas e distantes entre si podem propiciar a tenacificação da matriz. Para determinar se uma blenda é tenaz, usa-se como referência a distância interparticular (DI). A DI é distância média entre a superfície de duas partículas elastoméricas, ou alternativamente, a distância entre o centro de duas partículas. A classificação de uma blenda entre tenaz, frágil ou sob transição frágil-dúctil (TFD) se dá pela comparação do valor de DI com o valor da distância interparticular crítica (DI_c), a qual é específica de cada polímero puro. A blenda será considerada tenaz no caso em que DI seja menor do que DI_c ($DI < DI_c$) e frágil caso contrário ($DI > DI_c$). A TFD ocorre quando DI se iguala à DI_c ($DI = DI_c$), situação em que a blenda se encontra na transição entre o comportamento frágil (baixas absorção e dissipação de energia) e dúctil (altas absorção e dissipação de energia). Matematicamente, a DI pode ser estimada através da relação (Equação 9.1) [116]:

$$DI = d_n * \left[\left(\frac{\pi}{6 * V_E} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] * \exp(\ln^2 \sigma) \quad (9.1)$$

Onde: “DI” refere-se à distância interparticular, “ d_n ” é o diâmetro médio de partículas elastoméricas (estimado por média aritmética), “ V_E ” é fração volumétrica de elastômero na blenda e “ σ ” é o parâmetro de distribuição de diâmetro das partículas de elastômero.

O parâmetro de distribuição de diâmetro das partículas de elastômero “ σ ” indica o nível de homogeneidade do tamanho das partículas na blenda polimérica e sua estimativa é dada pela Equação 9.2 [116]. A distribuição de diâmetro de partículas é considerada homogênea se σ for igual à unidade ($\sigma = 1$) e heterogênea se σ for maior do que 1 ($\sigma > 1$).

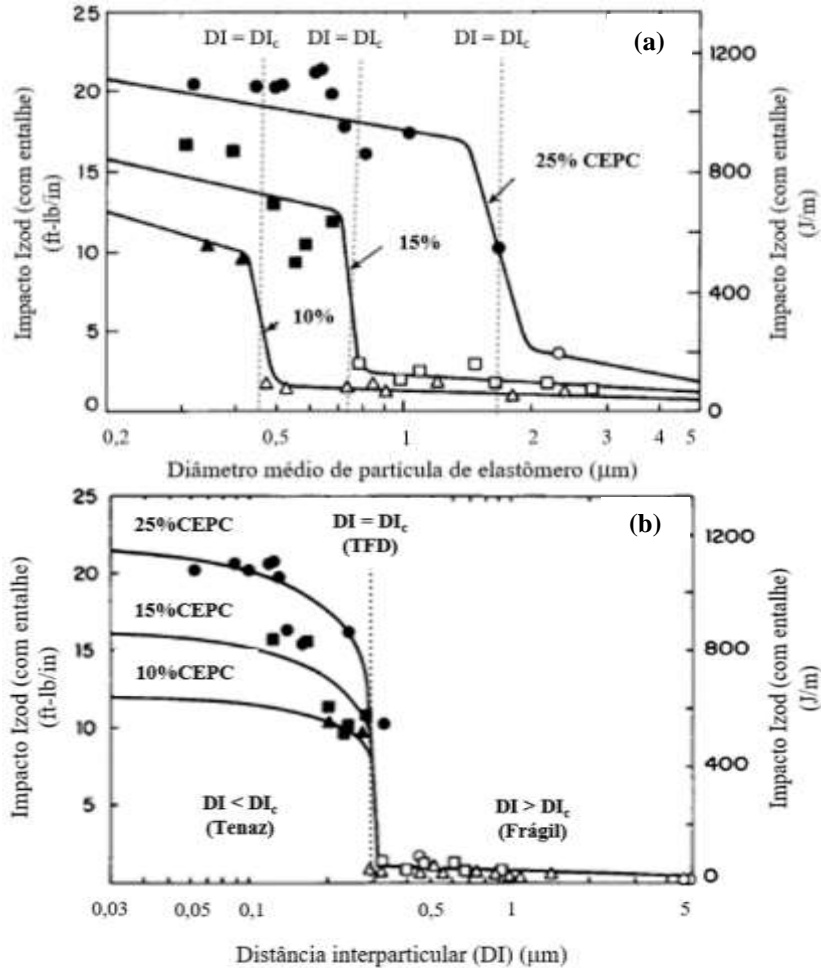
$$\sigma = \exp\left(\frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{N_{total}} N_i * (\ln d_i - \ln d_n)^2}}{N_{total}}\right) \quad (9.2)$$

Onde: “ σ ” é parâmetro de distribuição de diâmetro das partículas de elastômero; “ d_n ” e “ d_i ” são, respectivamente, o diâmetro médio da partícula elastomérica e o diâmetro das partículas elastoméricas medido em um intervalo; “ N_i ” se refere ao total de medidas em um intervalo e “ N_{total} ” é o total de medidas de partículas de elastoméricas.

Para ilustrar o efeito do diâmetro de partícula e da DI na tenacidade de blendas poliméricas, a Figura 10 mostra a relação entre a resistência ao impacto e o diâmetro médio de

partícula (a) e o DI (b) de blendas nylon 66 com diferentes teores de copolímero etileno-propileno carboxilatado (CEPC). A tenacificação de blendas de poli (tereftalato de butileno) (PBT)/copolímero etileno- metacrilato de glicidila (EGMA) também foi estudada por Aróstegui e Nazábal [117]. O aumento da fração de EGMA na blenda PBT/EGMA resultou em redução da distância interparticular e no aumento gradual da resistência ao impacto. A análise da relação entre resistência ao impacto e DI das blendas PBT/EGMA revelou um súbito aumento na resistência ao impacto quando $DI < 0,10 \mu\text{m}$, sendo este valor considerado a DI_c para PBT nas blendas PBT/EGMA.

Figura 10. Influência do teor de elastômero na transição frágil-dúctil de blendas nylon 66/CEPC em função do diâmetro médio de partícula (a) e distância interparticular (b)



Modificados de: [120]

Yu e colab. [118] investigaram as propriedades mecânicas de blendas de PLA/TPU. A distância interparticular das blendas PLA/TPU, assim como o tamanho das partículas de TPU, foram reduzidas à medida que o %TPU aumentou, e a tenacificação só foi atingida com 15%TPU, uma vez que a DI foi inferior à DI_c do PLA (1,0 μm) [119]. Para o teor de

15%TPU foi observado um expressivo aumento na resistência ao impacto do PLA (de cerca de 4 para quase 10 kJ/m²). A compatibilização também afeta a tenacificação de blendas poliméricas, uma vez que a presença de um compatibilizante resulta na diminuição do diâmetro médio de partícula, e, conseqüentemente, na redução da distância interparticular (DI). Feng e colab. [121] investigaram a tenacificação de blendas de PLA/poli (etileno octeno) (POE) e PLA/POE *graftizado* com metacrilato de glicidila (GMA) (POE-g-GMA). A adição de até 20%POE praticamente manteve constante a resistência ao impacto das blendas PLA/POE. Entretanto, a adição de 10%POE-g-GMA resultou em súbito aumento da resistência ao impacto da blenda PLA/POE-g-GMA (de cerca de 5 para 50 kJ/m²) (ponto de transição frágil-dúctil).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Modificar a tenacidade do poli (ácido láctico) com elastômero termoplástico (TPE) visando o uso deste na produção de artefatos rígidos e brinquedos. Para tal foram investigados dois TPEs de diferente polaridade, poliuretano termoplástico (TPU) e elastômero de etileno (EEt).

3.2 Objetivos específicos

- Relacionar o efeito da interação intermolecular dos componentes das blendas PLA/TPE com a morfologia resultante na blenda

- Avaliar o efeito do compatibilizante terpolímero etileno-acrilato de butila- metacrilato de glicidila (EBG) na compatibilização do PLA com os diferentes TPE, através da interação intermolecular dos pares poliméricos.

- Analisar a influência do tipo e teor de TPE na degradação térmica das blendas PLA/TPE.

- Avaliar o efeito do compatibilizante EBG no comportamento viscoelástico e mecânico das blendas PLA/TPE.

- Identificar a melhor composição da blenda PLA/TPE com relação ao balanço módulo elástico-resistencia ao impacto visando o uso comercial destas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais empregados e suas informações referentes a dados de propriedades físicas, reológicas, estruturais e térmicas se encontram na Tabela 3.

Tabela 3. Dados de propriedades físicas, reológicas, estruturais e térmicas de PLA, TPEs e EBG

Material	Densidade (g/cm ³)	IF (g/10 min)	T _g (°C)	T _f (°C)	Massa molar ponderal média (M _w) (g/mol)	Índice de Polidispersão (PDI)	Empresa
Poli (ácido láctico) (PLA)	1,24	35*	60	170	5,5 x 10 ⁴ [50]	1,62 [50]	NatureWorks
Poliuretano termoplástico base éster aromático (TPU)	1,20	2*	-37	162	-	-	Huntsmann
Elastômero de etileno (EEt)	0,87	23**	-45	43	-	-	DuPont
Terpolímero etileno-acrilato de butila-metacrilato de glicidila (EBG)	0,94	12*	-45	74	-	-	DuPont

*Condição: 190°C/2,16 kg // **Condição: 280°C/2,16 kg.

4.2 Preparação das blendas PLA/TPE em misturador interno

A preparação das blendas PLA/TPE foi realizada em um misturador de câmara interna Haake (modelo Haake Rheodrive 7 Rheomix OS; volume da câmara interna: 60 cm³) a 190 °C por 8 min. A velocidade de rotação dos rotores foi escolhida como 60 rpm. PLA e todas as blendas PLA/TPE foram preparadas em bateladas de 60 g, vista que esta quantidade (para PLA e blendas PLA/TPE) ocupa 80% do volume máximo da câmara, permitindo maior produtividade a cada batelada. Antes de cada etapa do processamento, PLA, EBG e TPU foram aquecidos a 50 °C por 24h para remoção de umidade, enquanto o elastômero EEt foi aquecido a 30 °C pelo mesmo período. Os componentes de cada blenda PLA/TPE foram pesados em balança analítica e misturados em um pote plástico antes de cada processamento. As formulações das blendas PLA/TPE se encontram na Tabela 4. Os teores de EBG utilizados foram os mesmos empregados em pesquisas sobre blendas de poli (adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT)/amido termoplástico (TPS) relatados na literatura [122].

4.3 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova de PLA e blendas PLA/TPE para as caracterizações das propriedades mecânicas (impacto e tração) e viscoelásticas foram obtidos em uma mini-injetora Thermo Scientific Haake (modelo Minijet II). A Tabela 5 apresenta os dados dos parâmetros de injeção usados para a confecção dos corpos de prova de impacto Izod e de tração.

Tabela 4. Nomenclatura e formulação (em m% e v%) das amostras estudadas

Nomenclatura da amostra	PLA/TPU/EBG (m/m) (%)	PLA/TPU/EBG (v/v) (%)	PLA/EEt/EBG (m/m) (%)	PLA/EEt/EBG (v/v) (%)
PLA	100/0/0	100/0/0	100/0/0	100/0/0
PLA1T	90/10/0	90/10/0	-	-
PLA3T	70/30/0	70/30/0	-	-
PLA3T-2C	67,5/30/2,5	67/30/3	-	-
PLA3T-5C	65/30/5	64/30/6	-	-
PLA3T-7C	62,5/30/7,5	61/30/9	-	-
PLA1E	-	-	90/10/0	88/12/0
PLA3E	-	-	70/30/0	63/37/0
PLA3E-5C	-	-	65/30/5	58/37/6

Tabela 5. Parâmetros das condições de injeção de PLA e blendas PLA/TPE

Condição	Valor
Tempo de residência no molde	3 min
Pressão de injeção	60 MPa
Tempo de pressão de injeção	10 s
Pressão de recalque	55 MPa
Tempo de recalque	10 s
Tempo dentro do molde (dentro da injetora)	2 min
Tempo dentro do molde (fora da injetora)	2 min
Tempo de extração do molde (fora da injetora)	1 min
Temperatura do barril	200 °C
Temperatura do molde	70 °C

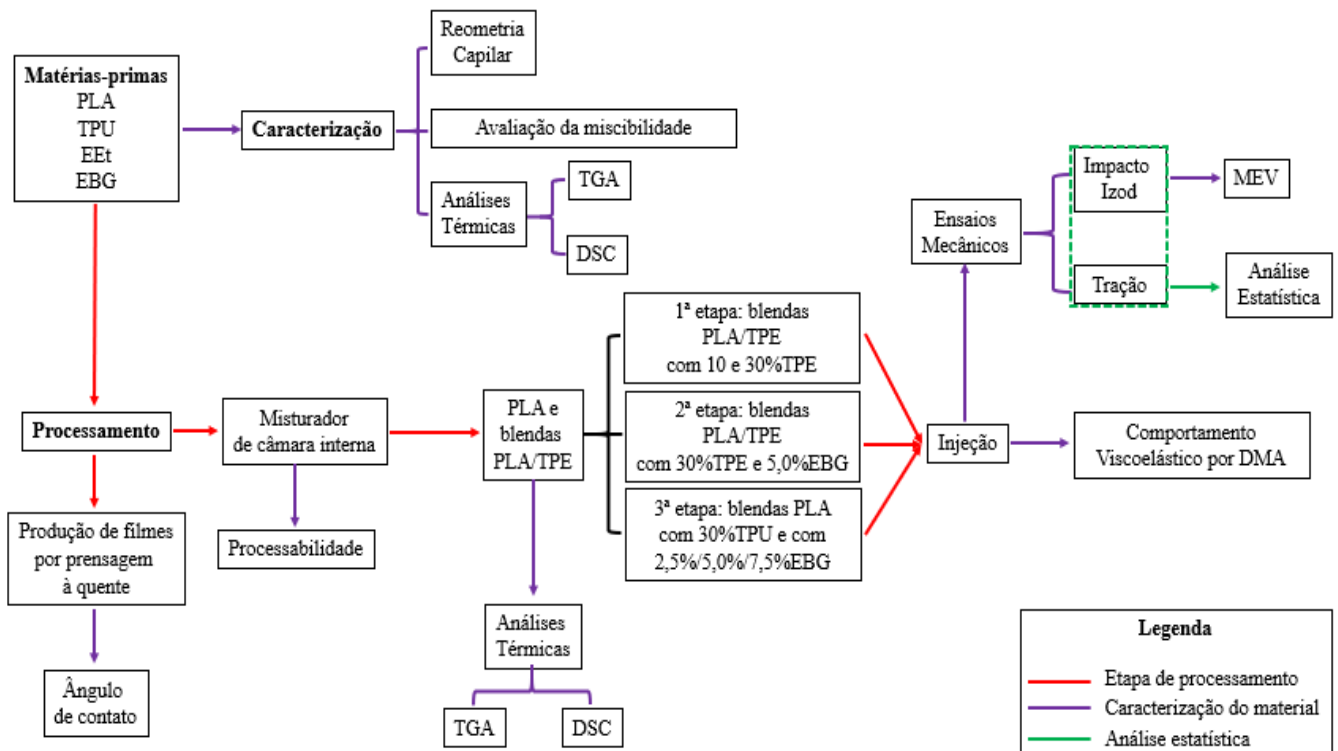
Filmes de PLA, TPEs e EBG foram preparados em prensa hidráulica com aquecimento (modelo Solab SL11) a 200 °C por 2 min, para medição de ângulo de contato. Uma quantidade constante das amostras (5 g) foi colocada entre duas folhas de poliéster (*myler*) para prensagem a quente, inicialmente sem aplicação de pressão por 2 min. Em seguida, foi aplicado 2 ton de pressão por mais 2 min. Após este período, a pressão foi

removida e a prensa aberta. Os filmes foram removidos e deixados resfriar até 23 °C (umidade relativa: 50%).

4.4 Caracterização de PLA e blendas PLA/TPE

A caracterização das propriedades de superfície/interface, mecânicas, reológicas, morfológicas, viscoelásticas, térmicas e de miscibilidade de PLA e blendas PLA/TPE foi conduzida em três etapas conforme fluxograma mostrado na Figura 11. Em todas as etapas, adotaram-se como critérios melhor balanço módulo elástico na tração – resistência ao impacto e a formulação não ter sido degradada termicamente até 200 °C (visto que nesta temperatura o PLA é geralmente processado por extrusão e injeção). Além disto, em todas as etapas, as caracterizações do comportamento mecânico das blendas PLA/TPE também foram sujeitas a tratamento estatístico dos dados por Análise de Variância (ANOVA) e Comparação Múltipla de Médias (CMM) para determinar quais fatores influenciaram significativamente a resposta mecânica das blendas.

Figura 11. Fluxograma de preparação e caracterização de PLA, TPEs, EBG e blendas PLA/TPE



4.4.1 Avaliação das propriedades de superfície e interface por ângulo de contato

As propriedades de superfície (ângulo de contato, energia de superfície, trabalho de coesão e polaridade) e de interface (tensão interfacial, trabalho de coesão, parâmetro de interação de Girifalco-Good, coeficiente de espalhamento e espessura de interface) foram avaliadas a partir de medidas de ângulo de contato de PLA, TPEs (TPU e EEt) e EBG em um analisador de ângulo de contato Phoenix Mini P10001 pelo método de gota séssil a 25 °C (umidade relativa: 50%). Em cada amostra foram utilizadas 10 gotas de líquido para calcular a média aritmética e o desvio padrão dos ângulos de contato. As imagens das gotas foram obtidas a partir do software Surfaceware 9. O efeito da rugosidade foi desconsiderado em cada análise, uma vez que os filmes apresentaram superfície bastante lisa.

O ângulo de contato (θ) e a energia de superfície total (γ_{SV}) dos polímeros puros foram calculados a partir da Equação de Wu (Eq. 3.1, Subseção 2.5) usando água destilada (H_2O) e diiodometano (CH_2I_2) como líquidos de teste. O trabalho de coesão (W_c) dos polímeros puros foi estimado a partir dos valores de suas energias de superfície totais (Eq. 5.1, Subseção 2.5), enquanto que a polaridade (X_p) foi estimada a partir da razão entre o componente polar da energia de superfície e a energia de superfície total de cada um dos polímeros puros (Eq. 4.1, Subseção 2.5). Os valores dos componentes polar (γ_{LV}^P) e disperso (γ_{LV}^D), bem como da tensão superficial (γ_{LV}) da água e do diiodometano, estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6. Componentes da tensão superficial da água (H_2O) e diiodometano (CH_2I_2)

Líquido	γ_{LV}^P (mJ/m ²)	γ_{LV}^D (mJ/m ²)	γ_{LV} (mJ/m ²)
H_2O	51,0	21,8	72,8
CH_2I_2	2,3	48,5	51,8

Fonte: [123]

A tensão interfacial (γ_{AB}) (Eq. 6, Subseção 2.5) entre os domínios das blendas PLA/TPU e PLA/EEt com e sem EBG foi estimada a partir dos valores da energia de superfície total (e de suas componentes) de cada um dos polímeros puros. O trabalho de coesão (W_{ad}) entre os domínios PLA/TPEs, PLA/EBG e TPEs/EBG foi estimado a partir dos valores de tensão interfacial e das energias de superfície totais de cada um dos polímeros puros (Eq. 5.2).

O parâmetro de interação de Girifalco-Good ($\phi_{A,B}$), que depende dos valores dos trabalhos de coesão (Eq. 5.1) e de adesão (Eq. 5.2), foi estimado para as interfaces PLA/TPE, PLA/EBG, TPE/EBG a 25, 90 e 190 °C (Equação 10) [112].

$$\phi_{A,B} = \frac{W_{ad}}{\sqrt{W_{c,A} * W_{c,B}}} \quad (10)$$

Para cálculo dos valores das componentes da energia de superfície total a 90 °C e a 190 °C e, através destes dados, os valores dos trabalhos de coesão e adesão, e do Parâmetro de Interação de Girifalco-Good, empregou-se a relação modificada de Guggenheim (Equação 11) [124].

$$P_T = P_{25\text{ °C}} * \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)^{\frac{11}{9}} \quad (11)$$

Onde “ P_T ” e “ $P_{25\text{ °C}}$ ”: parâmetro “ P ” (onde “ P ” podendo ser componentes da energia de superfície total e/ou tensão interfacial) na temperatura de interesse e a 25 °C, respectivamente, “ T ”: temperatura de interesse (em Kelvin) e “ T_0 ”: temperatura a 25 °C (298 K).

A estimativa da espessura de interface (L_{AB}) a 25 °C para as interfaces PLA/TPE, PLA/EBG, TPE/EBG foi feita a partir dos valores de tensão interfacial de cada uma destas interfaces (Equação 12) [109].

$$\gamma_{AB} = c * L_{AB}^{-0,86} \quad (12)$$

Onde: “ γ_{AB} ”: tensão interfacial entre A e B (em mJ/m²), “ c ”: constante multiplicativa (igual a 7,6*10⁹ mJ/nm^{-0,86}) e “ L_{AB} ”: espessura entre a interface dos polímeros A e B (em nm).

O coeficiente de espalhamento (ω) a 25 °C foi estimado a partir dos valores de tensão interfacial das blendas PLA/TPE com EBG (Equação 13) [72]. Este parâmetro permite inferir a possível localização de um agente compatibilizante (AgC) nos domínios da blenda. Para valores de ω entre -1 e 1, o AgC poderá ficar localizado na interface entre dois polímeros. Caso $\omega < -1$ ou $\omega > 1$, o AgC poderá migrar para a matriz ou para a fase dispersa, respectivamente.

$$\omega = \frac{\gamma_{PLA/EBG} - \gamma_{TPE/EBG}}{\gamma_{PLA/TPE}} \quad (13)$$

Onde: “ ω ”: coeficiente de espalhamento (adimensional) e “ γ_{AB} ”: tensão interfacial entre os polímeros A e B (em mJ/m²).

4.4.2 Avaliação da miscibilidade das blendas PLA/TPE pela Variação da Entalpia de Mistura

As miscibilidades entre PLA-TPU e PLA-EEt foram estimadas através da variação da Entalpia de Mistura (ΔH_{mis}), grandeza termodinâmica que é dependente do produto das frações volumétricas (V_i) dos componentes da blenda e dos Parâmetros de Hildebrand (δ_i) de cada um dos componentes da blenda (Eq. 1.4, Subseção 2.1). As blendas PLA-TPE são consideradas miscíveis se os valores de ΔH_{mis} forem próximos a zero. Os valores do Parâmetro de Hildebrand do PLA, TPU e EEt se encontram na Tabela 7. A estrutura molecular do elastômero de etileno (EEt) é basicamente uma cadeia carbônica e seu Parâmetro de Hildebrand foi aproximado pelo do polietileno (PE). Os teores de EBG empregados nas blendas PLA/TPE foram muito pequenos em relação aos de PLA e de TPE, visto que este agente compatibilizante foi utilizado como um aditivo. Desta forma, ambos os valores de ΔH_{mis} dos pares TPEs-EBG e PLA-EBG não foram calculados para as blendas compatibilizadas PLA/TPE.

Tabela 7. Parâmetros de Hildebrand dos componentes puros das blendas PLA/TPE

Polímero	Parâmetro de Hildebrand (δ) [(J/cm ³) ^{1/2}]
PLA ^[125]	17,8
PE ^[126]	16,7
TPU ^[126]	20,8

4.4.3 Processabilidade e reometria capilar

A determinação dos valores de torque máximo ($M_{\text{máx}}$) foi feita tomando como base o valor de torque máximo de cada amostra nas curvas torque em função do tempo. O torque estabilizado (M_{est}) foi calculado pela média aritmética entre o torque medido em 4 min ($M_{4 \text{ min}}$) e em 8 min ($M_{8 \text{ min}}$), uma vez que nesse intervalo os valores de torque de PLA e das blendas PLA/TPE apresentaram pequena oscilação em comparação com o restante do tempo de processamento (Equação 14).

$$M_{\text{est}} = \frac{M_{4 \text{ min}} + M_{8 \text{ min}}}{2} \quad (14)$$

A energia mecânica específica (EME) (em kJ/kg) de PLA e blendas PLA/TPE a 190 °C foi calculada como a integral da curva torque versus tempo obtida durante o processamento das amostras no misturador interno (Equação 15) [127]:

$$EME = \frac{(2\pi)*(VA)}{m_{amostra}} \int_0^{t_{mis}} M(t)dt \quad (15)$$

Onde: VA: velocidade de rotação (em rpm); $m_{amostra}$: massa de cada amostra (em kg); M(t): torque de mistura como uma função do tempo (em N.m); t_{mis} : tempo total de mistura (em min).

Os dados de viscosidade aparente (η) foram obtidos a partir da razão entre os dados de tensão de cisalhamento aparente (τ) e taxa de cisalhamento real ($\dot{\gamma}$) a partir de análises de reometria capilar em um reômetro capilar SR 20 (modelo Ceast) (célula de carga: 20 kN) seguindo a ASTM D5099-08 [128]. As medidas foram realizadas a 190°C no intervalo de 250-4500 s^{-1} , com pré-aquecimento de 300 s, carga de compactação de 1 kN e capilar de $L/D = 30$. As correções de Rabinowitsch e do atrito no barril foram aplicadas em cada análise, e a de Bagley não foi feita em vista do alto L/D do capilar empregado.

Os dados experimentais das curvas logaritmo de viscosidade aparente ($\log \eta$) vs logaritmo de taxa de cisalhamento real ($\log \dot{\gamma}$) foram ajustados segundo a equação do modelo reológico de Lei de Potências, onde “m” é o índice de consistência (em $Pa.s^{1-(n-1)}$) e “n” é o expoente do modelo de Lei de Potências (Equação 16).

$$\log \eta = \log m + (n-1)*\log \dot{\gamma} \quad (16)$$

A viscosidade aparente dos polímeros puros durante o processamento no misturador (η_H) (Equação 18) foi estimada combinando as Equações 16 e 17 (taxa de cisalhamento medida no misturador ($\dot{\gamma}_H$)) [129].

$$\dot{\gamma}_H \approx \frac{2*\pi*VA}{60*\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)} \quad (17)$$

Onde: VA: velocidade de rotação (60 rpm); R_1 : distância do centro do rotor à parede da câmara de mistura (20,0 mm); R_2 : raio do rotor (17,5 mm).

Dessa forma, a taxa de cisalhamento no misturador ($\dot{\gamma}_H$) foi calculada como 39 s^{-1} .

$$\eta_H = m * \dot{\gamma}_H^{(n-1)} \quad (18)$$

A estimativa da viscosidade aparente de PLA e blendas PLA/TPE durante o processamento no misturador ($\eta_{H, \text{PLA/TPE}}$) a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ foi calculada segundo o logaritmo da Lei da Aditividade (Equação 19) [130]. A viscosidade aparente das blendas PLA/TPE com EBG não foi calculada, uma vez que os teores de EBG nestas blendas foram baixos o suficiente para que este polímero fosse considerado um aditivo.

$$\log(\eta_{H, \text{PLA/TPE}}) = f_{\text{PLA}} * \log(\eta_{H, \text{PLA}}) + f_{\text{TPE}} * \log(\eta_{H, \text{TPE}}) \quad (19)$$

A razão viscosimétrica durante o processamento no misturador (λ_H) foi estimada através da razão entre as viscosidades aparentes de TPE e PLA (Equação 20) [123].

$$\lambda_H = \frac{\eta_{H, \text{TPE}}}{\eta_{H, \text{PLA}}} \quad (20)$$

O Número de Capilaridade (Ca) (Eq. 8.1, Subseção 2.4) e o diâmetro mínimo de partícula (α_{\min}) (Eq. 4, Subseção 2.4) foram estimados para as blendas PLA/TPE, considerando os dados de viscosidade e taxa de cisalhamento como os calculados durante o processamento no misturador (η_H e $\dot{\gamma}_H$, respectivamente). A tensão interfacial utilizada no cálculo de Ca foi estimada a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ através da relação modificada de Guggenheim (Eq. 10).

Os teores de EBG empregados nas blendas PLA/TPE foram muito pequenos em relação aos de PLA e de TPE, visto que este agente compatibilizante foi utilizado como um aditivo. Desta forma, ambos os parâmetros Ca e α_{\min} não foram calculados para as blendas compatibilizadas PLA/TPE.

4.4.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As TGAs foram realizadas em um calorímetro TA Instruments (modelo Q50), e a aquisição e análise das informações foram feitas em um software TA Instruments Analysis. Empregou-se a norma ASTM E1131-08 [131]. As amostras ($\sim 10 \text{ mg}$) em fluxo de nitrogênio gasoso ($\sim 100 \text{ mL/min}$) foram aquecidas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$,

conforme literatura [132]. O início da temperatura de degradação (T_{onset}) foi determinado como a temperatura onde se registrou perda de massa de 5% ($T_{5\%}$) [133]. A degradação térmica de PLA e blendas PLA/TPE foi avaliada através dos eventos térmicos nas curvas de perda de massa (TG) e da derivada primeira da perda de massa (DTG), através dos parâmetros de $T_{5\%}$, de T_{onset} e de pico de perda de massa ($T_{p \text{ máx}}$) em cada evento, e pelo percentual de perda de massa.

4.4.5 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As determinações das transições térmicas do PLA, dos componentes e das blendas PLA/TPE foram feitas em um calorímetro diferencial de temperatura Q20 TA Instruments. Todas as análises foram realizadas em porta-amostra padrão de alumínio, seguindo as normas E793-06 [134], E794-06 [135] e ASTM D3418-12 [136], utilizando 5 mg por amostra. As amostras foram aquecidas de $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ até $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e mantidas na isoterma de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 min (1º aquecimento). Em seguida, foram resfriadas até $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e reaquecidas até $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (2º aquecimento) em atmosfera inerte de nitrogênio gasoso. As determinações das temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização a frio (T_{cf}), de transformação de fase (T_{tf}) e de fusão (T_f), assim como suas respectivas entalpias, foram realizadas no 2º aquecimento. O grau de cristalinidade do PLA ($\%X_{c, \text{PLA}}$) em cada formulação foi calculado através da Equação 21 [90].

$$\%X_{c, \text{PLA}} = \frac{(\Delta H_f - \Delta H_{cf})}{f_{\text{PLA}} * \Delta H_f^\infty} * 100 \quad (21)$$

Onde: f_{PLA} : fração mássica de PLA na blenda (em m/m); ΔH_f^∞ : entalpia de fusão do PLA 100% cristalino (93 J/g) [137].

4.4.6 Análise dinâmico-mecânica por varredura de temperatura (DMA)

Os comportamentos viscoelásticos de PLA e blendas PLA/TPE foram analisados pelas mudanças do módulo de armazenamento (E') e de $\tan \delta$ em função da temperatura em um analisador dinâmico-mecânico TA Instruments (modelo 2980) pelo método de *dual cantilever*.

As avaliações seguiram as normas ASTMs E1640-13 [138] e D4065-12 [139] e as dimensões dos corpos de prova empregados foram 63,5 x 12,78 x 3,25 mm. Empregaram-se frequência de 1 Hz e taxa de aquecimento de 5 °C/min no intervalo de -80 a 100 °C. A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) de PLA e TPE foi feita com base na temperatura abaixo do pico de $\tan \delta$ de cada material puro. Os dados experimentais de E' e $\tan \delta$ foram ajustados à escala logarítmica e foram geradas curvas de $\log(E')$ e $\log(\tan \delta)$ em função da temperatura.

A densidade de entrelaçamento (N') entre a fração amorfa de PLA e dos componentes das blendas PLA/TPE foi estimada considerando o valor do módulo de armazenamento (E') na região do platô elastomérico e a temperatura onde E' permaneceu constante nesta região (Equação 22) [140]. Fixou-se a temperatura das medições a 90 °C, visto que a maioria das amostras apresentou valores aproximadamente constantes de E' nesta temperatura.

$$N' = \frac{E'}{6 \cdot R \cdot T} \quad (22)$$

Onde: E' : módulo de armazenamento (em MPa); R: constante dos gases ideais (8,314 J/K.mol); T: temperatura de interesse (em Kelvin).

4.4.7 Ensaio de impacto Izod

A resistência ao impacto (em kJ/m²) com entalhe foi determinada através do ensaio de impacto Izod a 25 °C, segundo a norma ASTM D256-05a [141]. Os corpos de prova após o entalhe apresentaram dimensões de 63,5 x 10,2 x 3,25 mm. Utilizou-se um equipamento Ceast modelo Resil Impactor II e martelo de 2,75 J, sendo empregados 10 corpos de prova por amostra para determinação da média aritmética e desvio padrão dos valores de resistência ao impacto. Para verificar o nível de tenacidade atingido pelo PLA após a adição de TPEs (e da compatibilização com EBG), empregou-se o Critério de Tenacificação de Wu (Eq. 9.1, Subseção 2.5) [116], comparando-se os valores da distância interparticular (DI) de cada blenda com a DI crítica (DI_c), referente ao PLA puro.

4.4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de dispersão e tamanho de partícula de TPE sobre matriz de PLA, interação interfacial PLA/TPE e morfologia de fratura das blendas PLA/TPE foram realizadas

em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6060 sob tensão de 10 kV. Retirou-se um pequeno fragmento da superfície de fratura de corpos de prova ensaios de impacto Izod e este foi revestido com ouro antes de cada análise. Todas as análises foram realizadas sob magnificação de 1000x. O diâmetro médio das partículas de TPE foi mensurado através de média aritmética de 200 partículas de TPE de diferentes micrografias de MEV através do *software* Image J (Equação 23).

$$d_n = \frac{\sum_{i=1}^N N_i \cdot d_i}{N} \quad (23)$$

Onde: d_n : diâmetro médio da partícula de TPE (em μm); N_i : total de medidas em um intervalo; d_i : diâmetro das partículas de TPE medido em um intervalo (em μm); N : total de medidas.

4.4.9 Ensaio de tração

O ensaio de tração de PLA e blendas PLA/TPE foi realizado a 25 °C com velocidade de 10 mm/min em uma máquina universal de ensaios Instron 3382 (célula de carga de 5 kN). Empregou-se a norma ASTM D638-14 [142] e corpos de prova do tipo V, com dimensões na seção de ensaio de 9,5 x 3,2 x 3,2 mm. A determinação dos valores de módulo elástico, tensão e deformação no escoamento, resistência à tração (tomada como o maior valor de tensão), tensão e deformação na ruptura foram feitas considerando-se uma amostragem de 7 corpos de prova para cada amostra.

O modelo de Nicolais-Narkis (Equação 24) foi empregado para verificar as interações interfaciais entre os domínios de PLA e de TPE e a influência de EBG nestas interações através da magnitude dos valores de “*weightage factor*” (K) [70], sendo comparado com as informações obtidas pelos dados de tensão interfacial. Segundo o modelo de Nicolais-Narkis, os valores do parâmetro K são da faixa de 0 a 1,21, com K = 0 indica altíssimo grau de adesão e K = 1,21 indicando fraquíssimo grau de adesão entre as fases.

$$\sigma_{RT,PLA/TPE} = \sigma_{RT,PLA} * (1 - K * V_{TPE}^{\frac{2}{3}}) \quad (24)$$

Onde: $\sigma_{RT,PLA/TPE}$: resistência à tração da blenda PLA/TPE (em MPa); $\sigma_{RT,PLA}$: resistência à tração de PLA (em MPa); K : *weightage factor* (adimensional) e V_{TPE} : fração volumétrica de TPE.

4.5 Análise de Variância (ANOVA) e Comparação Múltipla de Médias (CMM)

A análise estatística foi realizada através da Análise de Variância (ANOVA) para verificar o nível de significância do tipo de TPE (Fator A), do %TPE nas blendas PLA/TPE (Fator B), da presença de 5% EBG nas blendas PLA/TPE (70/30) (Fator C) e do teor de EBG nas blendas PLA3T-C (Fator D) nas propriedades mecânicas (impacto e tração) das blendas PLA/TPE sem e com EBG. O intervalo de confiança (IC) foi considerado como 95% em todas as análises.

Na Tabela 8 são mostrados parâmetros da Análise de Variância (ANOVA) para dois fatores com repetição. O teste de Fischer (ou teste F) é utilizado na ANOVA para verificar se um determinado fator (ou interação) influencia significativamente a variável-resposta (VR) através da comparação entre os valores experimental (F_{calc}) e teórico (F_{tab}). Caso o valor de F_{calc} de certo fator ou interação seja superior ao de F_{tab} ($F_{calc} > F_{tab}$), é dito que este (ou esta) influencia significativamente a VR. As condições ótimas para a maximização (ou minimização) da VR podem ser determinadas com o uso da Comparação Múltipla de Médias (CMM), a qual contrasta a diferença entre as médias de um determinado fator ou interação. Neste trabalho, adotou-se a CMM calculada pelo método de Duncan.

Tabela 8. Parâmetros da ANOVA para 2 fatores com repetição

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GDL)	Média dos Quadrados (MQ)	F _{calc}	F _{tab}
Fator A	SQA	(a-1)	MQA	MQA/MQR	F(IC, (a-1), [N-(a-1)*(b-1)])
Fator B	SQB	(b-1)	MQB	MQB/MQR	F(IC, (b-1), [N-(a-1)*(b-1)])
Interação AB	SQAB	(a-1)*(b-1)	MQAB	MQAB/MQR	F(IC, (a-1)*(b-1), [N-(a-1)*(b-1)])
Erro	SQR	[N-(a-1)*(b-1)]	MQR		
Total	SQT	(N-1)			

Onde: MQ = SQ/GDL; "a": nº de níveis do Fator A; "b": nº de níveis do Fator B; "N": total de medidas; "IC": intervalo de confiança; "F_{calc}": teste de Fischer calculado; "F_{tab}": teste de Fischer tabelado.

No caso de uma ANOVA de 2 Fatores, a CMM pode ser feita somente para fatores principais (situação em que interação entre os fatores é não-significativa) ou para a interação

(situação em que a interação é significativa, independentemente de os fatores principais serem ou não significativos). A diferença entre duas médias é dita significativa se for superior ao limite de decisão (LD) (Equação 25).

$$LD = 3 * \sqrt{\frac{MQR}{n^{\circ} \text{ de observações de um fator (ou interação)}}} \quad (25)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A efetividade da compatibilização das blendas de PLA/TPEs com EBG foram avaliadas com base na modificação das propriedades de interface, morfologia, processabilidade e propriedades viscoelásticas e mecânicas com relação a presença ou não do compatibilizante EBG. A transferência de esforços da fase dispersa (TPE) para a matriz (PLA) pode ser avaliada por aspectos como distribuição e adesão das partículas de TPE no PLA. A degradação térmica do PLA foi acompanhada com base nas etapas de decomposição térmica do polímero utilizado na blenda PLA/TPE. A capacidade de absorção e liberação de energia do PLA foi relacionada com o tipo de TPE usado e nível de interação intermolecular entre ambos.

5.1 Avaliação da interação intermolecular entre os componentes das blendas PLA/TPE

Os resultados das medidas de ângulo de contato de água ($\theta_{\text{H}_2\text{O}}$) e diiodometano ($\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$) a 25 °C e das estimativas dos componentes da energia de superfície [polar ($\gamma_{\text{SV}}^{\text{P}}$), dispersa ($\gamma_{\text{SV}}^{\text{D}}$) e total (γ_{SV})], trabalho de coesão (W_c) e polaridade (X_p) dos polímeros puros PLA, TPEs e EBG a 25, 90 e 190 °C se encontram na Tabela 9. O menor valor de $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ exibido pelo PLA e EBG indicam que estes polímeros, em comparação com os demais avaliados, possuem maior caráter hidrofílico, o que pode ser atribuído a presença de grupos funcionais polares. O valor de $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ do PLA foi semelhante ao reportado por Zhao e colab. [143], cuja medida de $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ foi próxima a 75°. O elastômero EEt apresentou o maior valor $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$, e, portanto, o menor caráter hidrofílico, visto que este polímero não apresenta grupos polares em sua estrutura, implicando em interações intermoleculares fracas. Este resultado foi similar ao reportado Chen e colab. [144] sobre blendas de PP/EPDM, onde o $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ de EPDM puro foi 101, 2°. O TPU apresentou valor $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ entre EBG e EEt, tendo caráter hidrofílico intermediário e valor próximo ao reportado ($\theta_{\text{H}_2\text{O}} \approx 97^\circ$) por Oliaei e colab. [67]. Os valores de $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ de PLA, TPU e EEt indicam que estes polímeros apresentam maior hidrofobicidade em relação à EBG, o que poderia ser explicado pelos maiores valores de componente dispersa da energia de superfície ($\gamma_{\text{SV}}^{\text{D}}$) destes polímeros. Por outro lado, o maior $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ para EBG indicou que este polímero apresentou caráter mais hidrofóbico em comparação aos demais polímeros, o que poderia ser explicado por sua alta polaridade (X_p) e componente polar da energia de superfície ($\gamma_{\text{SV}}^{\text{P}}$). As estimativas de energia de superfície total (γ_{SV}) e trabalho de coesão (W_c) de PLA, TPEs (TPU e EEt) e EBG nas três temperaturas avaliadas indicaram que PLA apresentou os maiores

valores para ambos os parâmetros, enquanto que TPU e EBG apresentaram valores iguais para ambos os parâmetros (e menores que os de PLA), seguidos de EEt.

Tabela 9. Valores de ângulo de contato e de energia de superfície estimados, trabalho de coesão e polaridade do PLA, TPEs e EBG em diferentes temperaturas.

Parâmetro	Polímero					
	PLA			TPU		
Temperatura	25 °C	90 °C	190 °C	25 °C	90 °C	190 °C
$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ (°)	80,5 ± 1,5	-	-	99,2 ± 0,3	-	-
$\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ (°)	51,1 ± 1,1	-	-	65,8 ± 1,6	-	-
$\gamma_{\text{SV}}^{\text{P}}$	10,2	8	6	3,9	3,1	2,3
$\gamma_{\text{SV}}^{\text{D}}$	30,7	24,1	17,9	24,9	19,6	14,5
γ_{SV}	40,8	32,1	23,8	28,8	22,6	16,8
W_c (mJ/m ²)	81,6	64,1	47,6	57,6	45,3	33,6
X_p	0,25			0,13		
Temperatura	Polímero			Agente de compatibilização		
	EEt			EBG		
Temperatura	25 °C	90 °C	190 °C	25 °C	90 °C	190 °C
$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ (°)	107,9 ± 0,3	-	-	88,9 ± 1,2	-	-
$\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ (°)	67,9 ± 1,1	-	-	78,4 ± 1,3	-	-
$\gamma_{\text{SV}}^{\text{P}}$	0,8	0,6	0,5	10,3	8,1	6
$\gamma_{\text{SV}}^{\text{D}}$	25,9	20,4	15,1	18,5	14,5	10,8
γ_{SV}	26,7	22,6	16,8	28,8	21	15,6
W_c (mJ/m ²)	53,4	45,3	33,6	57,6	42	31,2
X_p	0,03			0,36		

A diferença entre os valores de γ_{SV} e W_c para estes polímeros poderia ser explicada pelo comportamento de suas macromoléculas com a mudança de temperatura. A 25 °C, PLA encontra-se abaixo de sua T_g (55-60 °C), com suas cadeias apresentando baixíssima mobilidade. Por outro lado, TPU, EEt e EBG encontram-se acima de suas T_g s (-37 °C, -45 °C e -47 °C, respectivamente), exibindo, portanto, maior mobilidade em suas frações amorfas, o que poderia resultar em uma menor densidade de forças intermoleculares em comparação a de PLA. A 90 °C, como esperado, todos os polímeros apresentaram reduções nos parâmetros de γ_{SV} e W_c , com TPU e PLA estando acima de suas T_g , resultando em aumento do volume livre da fração amorfa e na diminuição da densidade de forças intermoleculares destes polímeros. EBG e EEt, por sua vez, se encontram no estado amorfo viscoso, com maior volume livre da fração amorfa (e, portanto, maior movimento molecular) e menor densidade de suas forças intermoleculares. A 190 °C, todos os polímeros se encontram com alta mobilidade de cadeias, por estarem no estado amorfo viscoso; entretanto, mesmo em alta temperatura, PLA ainda

apresenta mais intensas interações intermoleculares, o que explicaria seus maiores valores de γ_{sv} e W_c .

A comparação das estimativas de γ_{sv} e W_c nas três temperaturas avaliadas entre TPU e EBG mostrou valores muito próximos para estes parâmetros, enquanto a polaridade (X_p) e os componentes polar e disperso da energia de superfície apresentaram valores distintos. Uma possível razão para estas diferenças pode ser atribuída ao nível de densidade de forças intermoleculares que existem nas estruturas de TPU e EBG. TPU é um polímero de policondensação obtido da reação entre poliisocianato e polioliol, os quais possuem em suas estruturas químicas sequências etilênicas $-CH_2-$ [67]. Desta forma, o aumento do comprimento destas sequências acarretaria uma diminuição da densidade de forças de interação intermolecular do TPU, resultando na diminuição da sua polaridade e no aumento de seu ângulo de contato na água. EBG, por sua vez, é um copolímero composto por sequências de etileno e poliéster. Semelhante ao TPU, a densidade de forças de interação intermolecular no EBG é afetada pelo comprimento das sequências de etileno na estrutura do EBG, influenciando seus valores de polaridade e das componentes da energia de superfície. A diferença entre os valores da componente polar da energia de superfície (γ_{sv}^P) de TPU e de EBG poderia ser explicada pela distribuição dos segmentos com grupos polares na arquitetura molecular e como esta afetou a densidade de forças de interação intermolecular para cada polímero, com EBG possivelmente apresentando um menor comprimento de segmentos etileno em sua estrutura em comparação com os segmentos $-CH_2-$ do TPU, o que resultaria em aumento da densidade de forças intermoleculares fortes e na maior γ_{sv}^P exibida por EBG.

A avaliação das propriedades de superfície de blendas poliméricas também foi feita por Zhang e colab. [50], que estudaram blendas PLA/poli (éter-*b*-amida) (PEBA) compatibilizadas por EMAGMA. Os autores reportaram que as estimativas de γ_{sv} do PLA e EMAGMA foram de 45,51 e 38,52 mJ/m², respectivamente. Embora o valor de γ_{sv} do PLA encontrado pelos autores tenha sido próximo ao da Tab. 9, os valores de γ_{sv} de EMAGMA e EBG foram bastante distintos. Estas diferenças poderiam ser explicadas pelo tamanho do grupo lateral alquila (-R) ligado aos segmentos acrilato de EBG e de EMAGMA, onde EBG possui um grupo butila (de massa molar de 57 g/mol) e EMAGMA um grupo metila (de massa molar de 15 g/mol). O aumento do grupo alquila acarreta maior comprimento da sequência $-CH_2-$ ligada ao acrilato, o que diminui a densidade de forças intermoleculares do acrilato devido à presença de um grupo apolar volumoso (sequências $-CH_2-$). Uma vez que o grupo butila (ligado ao acrilato do EBG) possui massa molar quase 4x vezes maior do que o grupo metila (ligado ao acrilato do EMAGMA), isto poderia resultar em uma menor

contribuição de densidade de forças intermoleculares para a estrutura do acrilato e, conseqüentemente, na sua menor polaridade e energia de superfície total.

A polaridade é a razão entre as estimativas da componente polar e a energia de superfície total de um polímero, sendo invariante com a temperatura. Desta forma, polímeros com maior densidade de forças intermoleculares fortes tenderão a apresentar maiores valores de polaridade. Assim, pode-se inferir que, em uma blenda polimérica, se dois polímeros apresentarem valores de polaridade próximos, estes tenderiam também a apresentar boa afinidade química. Segundo Uthaipan e colab. [98], uma diferença de polaridade baixa entre dois polímeros de uma blenda é um indicativo de que a tensão interfacial entre suas fases também é baixa. Portanto, com base nos valores de polaridade (Tab. 9), espera-se que a blenda PLA/TPU apresente baixa tensão interfacial em comparação com a blenda PLA/EEt, visto que diferença de polaridade para PLA/TPU foi de 0,12 e para PLA/EEt foi de 0,22. Um dos efeitos promovidos pelo uso de um agente compatibilizante (AgC) é a redução da tensão interfacial; para isto, o AgC deve apresentar boa afinidade química com ambas as fases da blenda. PLA e EBG apresentaram uma diferença de polaridade de 0,11, o que indica que ambos os polímeros devam possuir boa afinidade química. Por outro lado, comparando-se as diferenças de polaridade entre PLA-EBG, TPU-EBG e EEt-EBG, pode-se supor que a compatibilização dos domínios de PLA e TPEs (TPU e EEt) pela presença de EBG seja afetada pelo tipo de TPE e pela interação intermolecular entre TPE-EBG, visto que a diferença de polaridade entre TPU-EBG foi menor do que EEt-EBG (0,23 e 0,33, respectivamente). A Tabela 10 contém os valores estimados de tensão interfacial (γ_{AB}), de trabalho de adesão (W_{ad}) e dos parâmetros de Interação de Girifalco-Good ($\phi_{A,B}$) entre os componentes das blendas PLA/TPE a 25 °C, 90 °C e 190 °C, e a espessura interfacial (L_{AB}) estimada a 25 °C.

Tabela 10. Estimativas de tensão interfacial, trabalho de adesão, espessura da interface e parâmetro de interação de Girifalco-Good entre os componentes das blendas PLA/TPE a diferentes temperaturas

Par polimérico	25 ° C				90 °C			190 °C		
	γ_{AB} (mJ/m ²)	W_{ad} (mJ/m ²)	$\phi_{A,B}$	L_{AB} (nm)	γ_{AB} (mJ/m ²)	W_{ad} (mJ/m ²)	$\phi_{A,B}$	γ_{AB} (mJ/m ²)	W_{ad} (mJ/m ²)	$\phi_{A,B}$
PLA/TPU	1,7	67,9	0,99	5,7	1,3	53,4	0,78	1,0	39,6	0,99
PLA/EEt	5,5	62,0	0,94	1,3	4,3	48,7	0,73	3,2	28,9	0,94
PLA/EBG	1,5	68,1	0,99	6,6	1,2	53,5	0,78	0,9	39,7	0,99
TPU/EBG	2,0	55,6	0,97	4,7	1,6	43,7	0,76	1,2	32,4	0,97
EEt/EBG	6,0	49,5	0,89	1,5	4,7	38,9	0,68	3,5	28,9	0,89

Nas três temperaturas avaliadas, a blenda PLA/TPU exibiu os menores valores de γ_{AB} e o maior W_{ad} em comparação à blenda PLA/EEt, o que poderia ser explicado pela maior intensidade das forças intermoleculares entre PLA e TPU devido à afinidade química entre os grupos éster de PLA e isocianato e hidroxila (pertencente ao polioli) do TPU.

Os resultados das estimativas de tensão interfacial foram ao encontro da hipótese sobre a relação entre diferença de polaridade entre dois polímeros e a tensão interfacial entre estes, onde uma baixa γ_{AB} poderia ser atribuída a uma pequena diferença entre as polaridades destes polímeros. Como observado pelos dados de polaridade (Tab. 9), PLA e TPU apresentaram uma baixa diferença de polaridades, enquanto PLA e EEt uma alta diferença, o que também foi notado pelos valores de γ_{AB} de PLA-TPU e PLA-EEt. Nas três temperaturas avaliadas, os valores de γ_{AB} e W_{ad} para PLA-EBG e TPEs-EBG sugeriram que o EBG tenha apresentado boa interação interfacial tanto com PLA quanto com TPU, mas baixa interação interfacial com EEt. Um resultado semelhante foi encontrado por Zhang e colab. [50] ao investigarem blendas de PLA/PBAT compatibilizadas por EMAGMA, que reportaram que a tensão interfacial para PLA/EMAGMA foi de 1,84 mN/m.

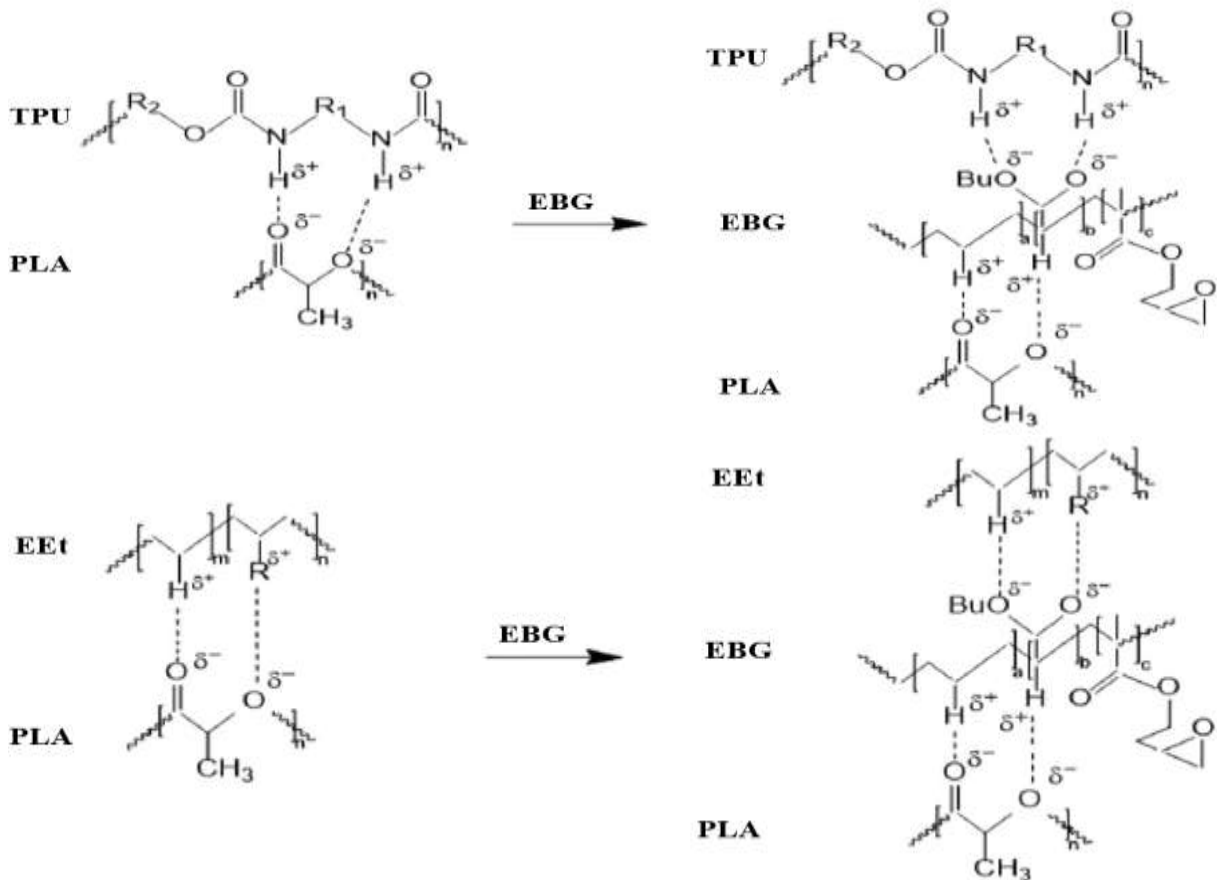
O parâmetro de interação de Girifalco-Good ($\phi_{A,B}$) foi utilizado para estimar o nível de interação intermolecular entre as interfaces de PLA-TPEs, PLA-EBG e TPEs-EBG. De acordo com Uthaiyan e colab. [112], blendas poliméricas geralmente apresentam valores na faixa de $0,50 < \phi_{A,B} < 1,15$, e a maior adesão interfacial possível é atingida em $\phi_{A,B} = 1,15$. Observou-se que PLA e TPU podem ter apresentado boa interação interfacial, enquanto PLA e EEt uma interação mais fraca, tendências estas também exibidas pelas estimativas de tensão interfacial entre estes polímeros. EBG possivelmente interagiu mais fortemente com PLA e TPU e menos intensamente com EEt nas três temperaturas avaliadas, como também sugerido pelos valores de tensão interfacial. O parâmetro de interação de Girifalco-Good e a tensão interfacial poderiam ser utilizados para inferir qualitativamente quão entrelaçadas as cadeias da fração amorfa de PLA e TPEs ficariam, uma vez que a densidade de entrelaçamentos (N') foi também estimada a 90 °C (conforme descrito na Subseção 4.4.6). O emaranhamento das cadeias da fração amorfa é fortemente influenciado pela temperatura (nível de mobilidade das cadeias), ramificação da cadeia, viscosidade e interação intermolecular (afetando o nível de aproximação das cadeias). A estimativa de $\phi_{PLA-TPU}$ a 90 °C sugeriu que PLA e TPU tenham tido forte interação intermolecular, o que poderia favorecer a formação mais entrelaçamentos entre suas cadeias se comparado a PLA e EEt. O uso de EBG, por sua vez, resultaria em maior aproximação das cadeias de PLA e de TPE, implicando em maior entrelaçamento de

suas cadeias. Como o entrelaçamento das cadeias também afeta as propriedades mecânicas, como resistência ao impacto e tensão no escoamento, é esperado que haja um aumento destas propriedades com o aumento da densidade de entrelaçamentos. Além disto, uma vez que as blendas PLA/TPU (sem e com EBG) poderiam apresentar maiores valores de densidade de entrelaçamento em relação às blendas PLA/EEt, espera-se também que as blendas com TPU exibam maiores valores de viscosidade na temperatura de processamento e de energia mecânica específica (EME) em comparação às blendas PLA/EEt, em vista da maior resistência ao escoamento durante o processamento destas blendas devido ao maior número de entrelaçamentos.

A comparação entre as estimativas de espessura da interface (L_{AB}) das blendas PLA/TPU e PLA/EEt indicou que a blenda contendo TPU possa ter formado uma interface mais espessa em contraste com a blenda com EEt, o que poderia ser explicado pela maior interação intermolecular entre as cadeias de PLA e de TPU. Uma vez que a interface controla a transferência de esforços da fase dispersa para a matriz, uma interface mais espessa permitiria melhor e mais eficiente transferência, o que resultaria em ganho de propriedades mecânicas, como tensão no escoamento e resistência ao impacto. A avaliação da espessura da camada interfacial para blendas imiscíveis também foi feita por Wang e colab. [106], que estudaram blendas de TPU/PP e TPU/PE. Os autores estimaram que ambas as blendas apresentassem camadas de interface muito finas (TPU/PP: 0,92 nm e TPU/PE: 0,78 nm) e isto poderia ser atribuído à fraca interação interfacial entre TPU e estas poliolefinas. A compatibilização das blendas PLA/TPU e PLA/EEt por EBG modificou a interface das blendas PLA-TPE, como mostrado pelos valores de L_{AB} para os pares PLA/EBG, TPU/EBG e EEt/EBG, onde EBG pode ter formado uma camada de interface mais espessa com PLA e TPU, mas mais fina com EEt. Estes resultados sugerem que a transferência de esforços de TPE para o PLA poderá ser mais efetiva após a compatibilização da blenda, sobretudo na blenda PLA/TPU.

A diferença entre as magnitudes das tensões interfaciais dos pares PLA/TPE, PLA/EBG e TPE/EBG pode ser melhor compreendida através de um possível mecanismo de interação intermolecular entre os componentes das blendas PLA/TPEs sem e com EBG, como mostrado na Figura 12, com base nos trabalhos de Feng e Ye [87] e Oliaei e colab [67]. PLA e TPU, por possuírem átomos de oxigênio em suas estruturas (e nitrogênio, no caso de TPU), poderiam realizar interações fortes, como as de ligação de hidrogênio e dipolo permanente – dipolo permanente (forças de Keesom), o que poderia resultar em uma maior aproximação das cadeias.

Figura 122: Representação da estrutura química e possível interação intermolecular entre cadeias de PLA-TPU e PLA-EEt com e sem EBG



Em contrapartida, a estrutura do elastômero de etileno (EEt) não apresenta grupamentos polares em sua cadeia principal, o que implica que suas cadeias poderiam interagir com as de PLA por forças intermoleculares do tipo dipolo permanente – dipolo induzido (forças de Debye) e interações fracas (forças de London), as quais são menos intensas comparadas às ligações de hidrogênio, resultando em uma menor aproximação das cadeias de PLA e EEt. As diferenças nos mecanismos de interação intermolecular e na magnitude destas forças intermoleculares poderia ser a justificativa da baixa tensão interfacial da blenda PLA/TPU em contraste com a blenda PLA/EEt, independentemente da temperatura avaliada. A compatibilização das blendas PLA/TPE pela adição de EBG acarretaria na mudança do mecanismo de interação entre as cadeias de PLA e de TPE, visto que este agente compatibilizante poderia interagir tanto com as cadeias de PLA quanto com as de TPE. O compatibilizante EBG, por possuir sequência de ligações etilênicas e ésteres, interagiria com os grupos polares de PLA e TPE através de forças de Keesom, de Debye, de London e ligações de hidrogênio, resultando no aumento da interação intermolecular e na redução da tensão interfacial de PLA/TPE. As estruturas de PLA e TPU, por apresentarem elevada

polaridade (Tab. 9), induziriam a uma mais intensa interação intermolecular com EBG, resultando em diminuição da tensão interfacial do par PLA/TPU. Em contrapartida, em virtude da menor polaridade do elastômero EEt, o compatibilizante EBG tenderia interagir mais intensamente com PLA e menos com EEt, o que explicaria a pequena modificação na tensão interfacial da blenda PLA/EEt (Tab. 10).

A Tabela 11 apresenta as estimativas dos valores de ω das blendas PLA/TPU e PLA/EEt compatibilizadas com EBG a 25 °C. Um agente compatibilizante (AgC) poderá ficar localizado na interface se $-1 < \omega < 1$, ou poderá se distribuir na matriz ($\omega < -1$) ou fase dispersa ($\omega > 1$). Com base nos valores de ω , após a etapa de processamento e resfriamento da mistura até a temperatura ambiente, EBG possivelmente tenha migrado e ficado na interface PLA-TPE, uma vez que os valores deste parâmetro ficaram situados entre -1 e 1.

Tabela 11. Estimativa do coeficiente de espalhamento para as blendas PLA/TPE-EBG a 25 °C

Blenda polimérica	Coeficiente de espalhamento (ω)
PLA/TPU/EBG	-0,29
PLA/EEt/EBG	-0,82

A comparação entre os valores do coeficiente de espalhamento para as blendas PLA/TPE/EBG sugeriu que, no caso das blendas PLA/TPU/EBG, o compatibilizante EBG tenha apresentado boa afinidade química tanto com TPU e quanto PLA. Em contrapartida, para a blenda PLA/EEt/EBG, EBG apresentou maior interação intermolecular com o PLA e menor com EEt, uma vez que o valor ω é próximo a -1. A avaliação da eficiência da compatibilização de blendas de PLA também foi estudada por Ding e colab. [72], que investigaram blendas de PLA/PBAT compatibilizadas por copolímero metóxi-poli (etileno glicol)-co-poli(ácido láctico) (MPEG). O cálculo do ω apontou que o compatibilizante MPEG-PLA pode ter se distribuído na matriz de PLA durante o processamento, pois o valor de ω foi igual 1,08. Em sistemas multifásicos, a interface é responsável pela transferência de esforços mecânicos das fases minoritárias para a matriz. Desta forma, uma boa adesão interfacial implica em maior eficiência na transferência destes esforços, o que acarretaria aumento das propriedades como tensão no escoamento e resistência ao impacto. No caso de blendas poliméricas, o uso de um AgC melhora a interação entre a fase dispersa (no caso, TPE) e a matriz (PLA), propiciando ganho em tenacidade e absorção de energia. Comparando os resultados de ω para as blendas PLA/TPU/EBG e PLA/EEt/EBG, poder-se-ia inferir que a

compatibilização poderá promover melhoria do comportamento mecânico de ambas as blendas, com significativo aprimoramento da tenacidade e da tensão no escoamento para as blendas PLA/TPU/EBG, visto que o compatibilizante apresentou boa afinidade química com PLA e com TPU.

A Tabela 12 contém dados de fração volumétrica, valores do parâmetro de Hildebrand dos polímeros e as estimativas da variação da entalpia de mistura (ΔH_{mis}) das blendas PLA/TPE (sem e com diferentes teores do agente compatibilizante EBG). De acordo com as Eq. 1.1 e 1.2, uma blenda só é considerada miscível se a variação da energia livre de Gibbs de mistura (ΔG_{mis}) for negativa e ΔH_{mis} atingir um mínimo, visto que a variação da entropia de mistura (ΔS_{mis}) é sempre positiva. ΔH_{mis} é dependente do produto das frações volumétricas (V_i) dos componentes da blenda e de seus parâmetros de Hildebrand (δ_H). Desta forma, para certa proporção entre os componentes da blenda, ΔH_{mis} somente atinge um mínimo se a diferença entre os δ_H destes polímeros for muito pequena. Todas as blendas PLA/TPU e PLA/EEt, independentemente da fração volumétrica de TPE, apresentaram valores de ΔH_{mis} superiores a zero, com as blendas PLA/TPU apresentando valores próximos a 0 J/mol (indicando maior propensão à miscibilidade entre os domínios de PLA e TPU) e as blendas PLA/EEt apresentando valores superiores a 1 J/mol (indicando menor propensão à miscibilidade entre os domínios de PLA e EEt).

Tabela 12. Estimativa das entalpias de mistura (ΔH_{mis}) das blendas PLA/TPE e valores das frações volumétricas (V_i) e parâmetros de Hildebrand (δ) dos componentes das blendas PLA/TPE

Material	V_{PLA}	V_{TPE}	δ_{PLA} (J/cm^3) ^{1/2}	δ_{TPE} (J/cm^3) ^{1/2}	ΔH_{mis} (J/mol)
PLA1T	0,90	0,10	20,20 ^[125]	20,84 ^[126]	0,04
PLA3T	0,70	0,30			0,09
PLA3T-2C	0,67	0,30			0,08
PLA3T-5C	0,64	0,30	20,20 ^[125]	20,84 ^[126]	0,08
PLA3T-7C	0,61	0,30			0,07
PLA1E	0,88	0,12			1,29
PLA3E	0,63	0,37	20,20 ^[125]	16,70 ^[125]	2,86
PLA3E-5C	0,58	0,37			2,63

Os resultados observados estão em acordo com os valores estimatimados para a polaridade dos polímeros puros (Tab. 9) e da tensão interfacial (Tab. 10) das blendas PLA/TPE, que sugeriram que as blendas PLA/TPU apresentaram maior e mais forte interação

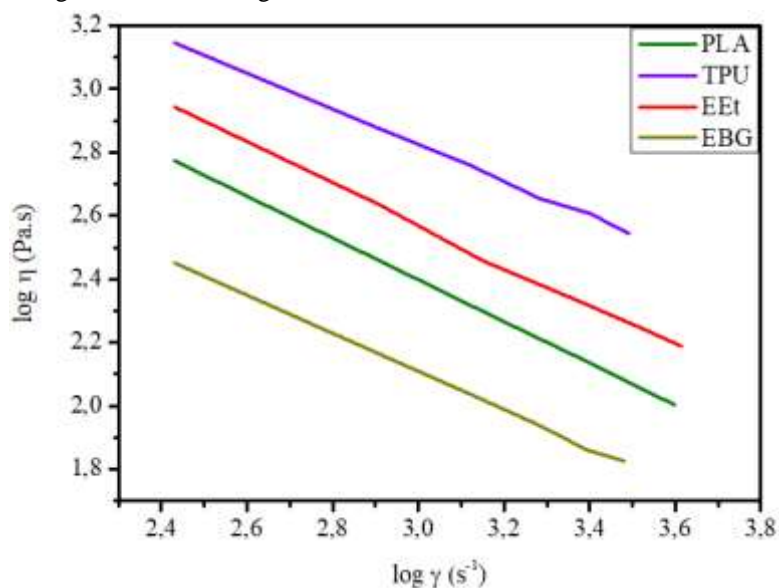
intermolecular em comparação com as blendas PLA/EE. Uma vez que nenhuma das formulações apresentou ΔH_{mis} igual a zero, as blendas PLA/TPE sem EBG foram consideradas imiscíveis e, portanto, poder-se-ia esperar que exibam duas temperaturas de transição vítrea (T_g) referentes à fase TPE e à fase PLA.

A adição de EBG reduziu a ΔH_{mis} das blendas PLA/TPE, o que pode ter favorecido uma maior mistura entre os domínios de TPEs com PLA. Estes resultados vão ao encontro da estimativa da tensão interfacial para PLA-EBG e para TPEs-EBG (Tab. 10), a qual apontou que a presença de EBG reduziu a tensão interfacial entre PLA-TPEs e favoreceu a maior interação intermolecular entre os domínios de PLA e de TPE. A comparação dos valores de ΔH_{mis} para as blendas PLA-TPU-EBG e PLA-EEt-EBG mostra que, apesar da compatibilização com EBG, o grau de miscibilidade de EEt no PLA aumentou muito pouco, implicando que este agente compatibilizante possa ter tido maior afinidade química com as cadeias de PLA-TPU do que com as de PLA-EEt. Independentemente do uso de EBG, os valores de ΔH_{mis} das blendas PLA3T e PLA3T-C indicaram que o uso de EBG pode ter promovido um pequeno aumento na miscibilidade de TPU no PLA. Todas as formulações apresentaram ΔH_{mis} superior a zero, o que implica que estas sejam consideradas imiscíveis. Portanto, estas blendas deverão exibir as T_g s das fases TPE e PLA e, devido à redução do valor de ΔH_{mis} pelo uso de EBG, também é esperada que a ocorra uma pequena diminuição da diferença entre as $T_{g,\text{TPE}}$ e $T_{g,\text{PLA}}$ devido ao pequeno aumento da miscibilidade dos TPEs no PLA.

5.2 Comportamento reológico das blendas PLA/TPE

A Figura 13 mostra as curvas logarítmicas da viscosidade ($\log \eta$) em função da taxa de cisalhamento ($\log \dot{\gamma}$) a 190 °C do PLA, TPEs e EBG. Em todo o intervalo de $\dot{\gamma}$ avaliado, TPU e EEt, por serem elastômeros, apresentaram maiores η do que o PLA (um termoplástico de policondensação) e EBG (um agente compatibilizante, que normalmente apresenta baixa massa molar). A Tabela 13 contém as equações logarítmicas da relação matemática entre η - $\dot{\gamma}$, os valores do índice de consistência (m), os parâmetros reológicos e da viscosidade no misturador de câmara interna (η_H). As modelagens de cada uma das equações foram realizadas assumindo-se que cada polímero se comporta como um fluido que obedece à Lei de Potência. Assim, no intervalo da taxa de cisalhamento da curva logarítmica de η versus $\dot{\gamma}$ referente ao comportamento pseudoplástico, espera-se que a viscosidade seja reduzida linearmente com o aumento da taxa de cisalhamento.

Figura 133: Log viscosidade vs log taxa de cisalhamento a 190 °C do PLA, TPes e EBG

Tabela 13. Relação log η x log $\dot{\gamma}$ e estimativa da viscosidade no misturador (η_H) das blendas PLA/TPE

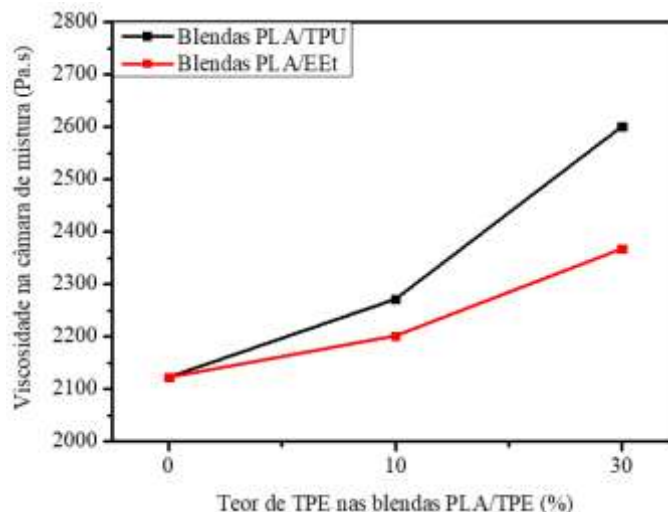
Polímero	Equação	m (Pa.s ¹⁻⁽ⁿ⁻¹⁾)	n	η_H (Pa.s)
PLA	$\log \eta = -0,7 * \log (\dot{\gamma}) + 4,4$ ($R^2 = 0,99$)	23736	0,34	2123
TPU	$\log \eta = -0,6 * \log (\dot{\gamma}) + 4,5$ ($R^2 = 0,99$)	33232	0,44	4178
EEt	$\log \eta = -0,6 * \log (\dot{\gamma}) + 4,5$ ($R^2 = 0,99$)	32459	0,46	3056
EBG	$\log \eta = -0,6 * \log (\dot{\gamma}) + 3,9$ ($R^2 = 0,99$)	8172	0,40	904

Segundo os valores do coeficiente de correlação de Pearson (R^2), o modelo escolhido apresentou excelente correlação entre os dados experimentais e as curvas de ajuste, uma vez que, para todos os polímeros, os valores de R^2 foram muito próximo a 1. Estes resultados mostram que, de fato, os polímeros se comportaram como fluidos sujeitos à Lei de Potência, corroborado pelos expoentes da Lei de Potência (n), uma vez que todas as amostras apresentaram valores entre 0 e 1 ($0 < n < 1$). Os valores de viscosidade estimada no misturador (η_H) mostraram que TPU apresentou a maior resistência ao escoamento, seguido de EEt e PLA. EBG, sendo um agente compatibilizante, tende a apresentar baixa massa molar, o que resulta em sua baixa viscosidade também. Pode-se inferir, a partir destes dados, que a adição de TPE (especialmente TPU) ao PLA resultará na produção de blendas poliméricas PLA/TPE cuja viscosidade estará entre os valores de $\eta_{H,PLA}$ e $\eta_{H,TPE}$, sendo esta viscosidade aumentada à medida que a fração de TPE na blenda PLA/TPE cresce.

Na Figura 14 é mostrada a viscosidade das blendas PLA/TPE estimada no misturador (η_H) em função do teor de TPE. A adição de 10% TPE ao PLA teve pouco influencia na

viscosidade das blendas PLA/TPE, o que poderia ser explicado pela maior fração mássica de PLA em relação à de TPE (proporção PLA/TPE: 90/10).

Figura 14: Estimativa da viscosidade no misturador (η_H) das blendas PLA/TPE em função do %TPE



A mudança da viscosidade das blendas PLA/TPE com o aumento de TPE foi melhor observada nas blendas PLA/TPU, especialmente na formulação com 30% TPU, a qual teve viscosidade 30% maior do que a blenda com 30% EEt. Uma possível explicação para a diferença entre os valores de viscosidade entre as blendas (70/30) PLA/TPU e PLA/EEt poderia ser atribuída à viscosidade do TPE puro e da natureza das forças intermoleculares envolvidas entre PLA e TPE. O incremento da viscosidade nas blendas PLA/TPE é maior com base na viscosidade da segunda fase, sobretudo nas blendas PLA/TPU em vista que TPU apresentou maior viscosidade do que EEt. Como discutido na Subseção 5.1, o PLA e o TPU possivelmente apresentaram interações intermoleculares intensas (como ligação de hidrogênio e forças de Keesom) em comparação com PLA e EEt (forças de Debye e London), refletido também pelas menores tensões interfaciais entre PLA-TPU (comparadas à PLA-EEt) a 190 °C (Tab. 10). Desta forma, a maior afinidade química entre as cadeias de PLA e TPU (em comparação com as cadeias de EEt) favoreceria a maior aproximação de suas cadeias, implicando em maior oposição ao escoamento (ocasionando no aumento da viscosidade) e possibilitando a formação de maior quantidade de entrelaçamentos entre as cadeias das frações amorfas de PLA e de TPU.

Na Tabela 14 estão compilados os valores estimados do Número de Capilaridade (Ca_{crit}), diâmetro mínimo de partícula (α_{min}) e da razão viscosimétrica no misturador (λ_H) das blendas PLA/TPE. O Número de Capilaridade (Ca) é dependente do balanço entre as forças restaurativas e as forças viscosas que influenciam a quebra (forças viscosas) ou a estabilidade

da partícula (forças restaurativas) durante o processamento (Eq. 8.1), com a quebra das partículas somente ocorrendo se as forças restaurativas forem sobrepujadas pelas forças viscosas [113].

Tabela 14. Estimativa de número de capilaridade e diâmetro mínimo de partícula das blendas PLA/TPE

Blenda polimérica	Ca	α_{\min} (μm)	λ_H
PLA/TPU	7,0	0,05	1,96
PLA/EEt	5,4	0,15	1,43

Altos valores de Ca indicam que partículas da fase dispersa resistem mais ao processo de fragmentação durante o processamento. α_{\min} , por sua vez, é diretamente proporcional à tensão interfacial na temperatura de processamento e inversamente proporcional à taxa de cisalhamento. Desta forma, uma alta taxa de cisalhamento em uma blenda de baixa tensão interfacial poderia favorecer o processo de fragmentação das partículas. A comparação dos valores de Ca e α_{\min} das blendas PLA/TPU e PLA/EEt sugere que as partículas de TPU tenham sido mais difíceis de serem fragmentadas do que as partículas de EEt, o que poderia ser explicado pela maior viscosidade de TPU em relação à EEt aliada com uma menor intensão interfacial a 190 °C entre PLA-TPU em comparação com PLA-EEt (Tab. 10). A relação entre tensão interfacial e tamanho mínimo de partícula também foi observada por Wang e colab. [106] em sua pesquisa sobre blendas TPU/PE e TPU/PP, onde blendas com baixa tensão interfacial apresentaram menor tamanho de partícula mínimo, o que implicaria em menor propensão à coalescência de partículas e na formação de partículas mais finas. O emprego de um agente compatibilizante (AgC) em blendas imiscíveis tem como por, dentre vários objetivos, a diminuição da tensão interfacial e da estabilização da fase dispersa (diminuição a probabilidade de coalescimento de partículas). Uma vez que o Número de Capilaridade (Ca) é diretamente proporcional à tensão interfacial na temperatura de processamento ($\gamma_{AB, T}$) (Eq. 7), o uso de um AgC deve acarretar na diminuição de Ca e favorecer a geração de partículas da fase dispersa menores em tamanho [145]. Desta forma, espera-se que a compatibilização das blendas PLA/TPE pelo uso de EBG reduza os valores de Ca e haja a formação de partículas de TPE menores em tamanho, uma vez que o uso de EBG reduziu a tensão interfacial entre PLA-TPE a 190 °C, como mostrado na Tab. 10.

As estimativas da razão viscosimétrica estimada no misturador (λ_H) para as blendas PLA/TPU e PLA/EEt mostram que ambas as blendas apresentaram valores de λ superior à unidade. A fragmentação das partículas da fase dispersa somente ocorre se Ca atingir o seu

valor crítico ($Ca = Ca_{crit}$), condição de que $\lambda = 1$. Desta forma, com base nos valores de λ_H das blendas PLA/TPU e PLA/EEt, pode-se supor que a fragmentação das partículas de TPE ocorreu durante o processamento na câmara de mistura. A razão viscosimétrica também pode ser um estimador da morfologia formada pela blenda após o processamento. De acordo com Lu e colab. [11], blendas poliméricas binárias cuja $\lambda \approx 1$ (isto é, cuja viscosidades da fase dispersa e matriz muito próximas) tendem a apresentar morfologia com partículas menores em tamanho. Em contrapartida, em blendas com $\lambda > 1$, é esperado a formação de morfologia com partículas grandes em tamanho. Desta forma, comparando os valores de λ_H das blendas PLA/TPU e PLA/EEt, é esperado que as ambas as blendas apresentem morfologia composta por partículas grandes de TPE, sendo esperado que as blendas PLA/TPU apresentem partículas maiores em tamanho em comparação às partículas de EEt nas blendas PLA/EEt. A relação entre razão viscosimétrica e morfologia também foi estudada por Tavanaie e colab. [146], em sua pesquisa sobre blendas PP/poli (tereftalato de butileno) (PBT) compatibilizadas com PP-g-AM preparadas por fiação. Os autores mantiveram fixa a proporção mássica entre os componentes em PP/PBAT/PP-g-AM: 67,7/29/3,3, e testaram dois grades de PP (com IFs iguais a 19 g/10 min e 25 g/10 min) e dois *grades* de PBT (com IFs iguais a 51 g/10 min e 29 g/10 min), totalizando 4 formulações distintas. Blendas PP/PBT cuja razão viscosimétrica foi inferior a 1 apresentaram fibras de PBT menores em diâmetro (na faixa de 264-334 nm), enquanto fibras mais espessas foram formadas quando $\lambda > 1$ (na faixa de 380-426 nm). Segundo os autores, estas diferenças foram devidas ao nível de fluidez da fase dispersa e da matriz. Fibras de PBT mais finas se formaram quando ambas a fluidez de PP e PBT eram altas ou somente a de PBT era alta. Em contrapartida, fibras mais espessas foram formadas quando a fluidez de ambos os materiais era baixa ou somente a fluidez de PP era baixa.

5.3 Avaliação do efeito de TPE na morfologia de fratura de blendas PLA/TPE

A Figura 15 mostra as micrografias de MEV da superfície de fratura da região transversal do corpo de prova das blendas PLA/TPU (a-c) e PLA/EEt (d-f) e na Tabela 15 encontram-se os valores de diâmetro médio de partícula (d_n) e parâmetro de distribuição de tamanho de partícula de TPE (σ) das blendas PLA/TPE com 10 e 30% e com 5%EBG. Em todas as micrografias foi constatada a formação de partículas esféricas e elípticas de TPE dispersas ao longo da matriz de PLA, formando a morfologia conhecida como *sea-island*. Este tipo de morfologia, comumente encontrada em blendas poliméricas de PLA [62,147-151], é característica de blendas formadas por polímeros termodinamicamente imiscíveis

entre si. Yu e colab. [118] e Yazdaninia e colab. [152] reportaram a presença de partículas de TPU dispersas na matriz de PLA em seus estudos sobre blendas de PLA/TPU com diferentes %TPU, morfologia esta que indica a separação das fases.

Figura 15: Micrografias de MEV (1000x) da superfície de fratura das blendas PLA/TPU (a,b,c) e PLA/EEt (d,e,f) sem e com 5% de EBG

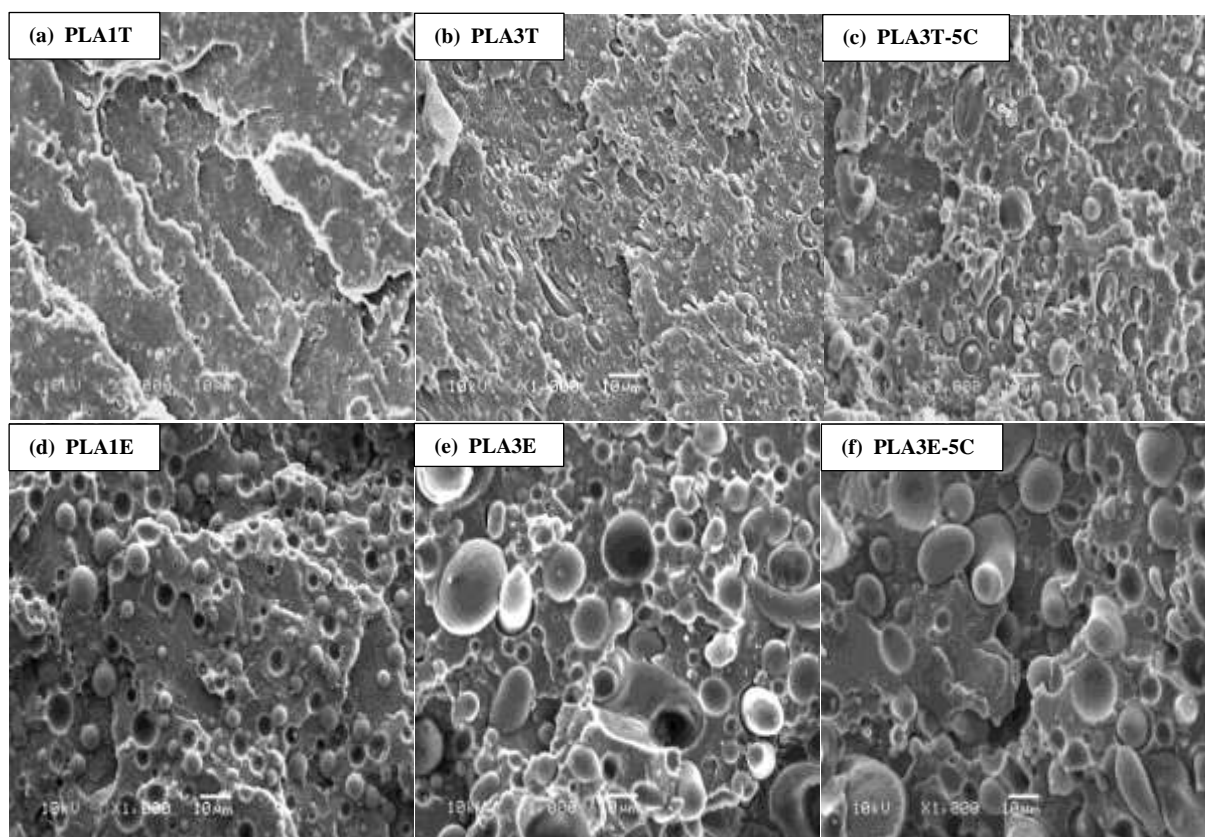


Tabela 15. Diâmetro médio e polidispersão do tamanho de partículas de TPE nas blendas PLA/TPE

Amostra	Diâmetro médio das partículas de TPE (D_n) (μm)	Parâmetro de distribuição de tamanho de partícula de TPE (σ)
PLA1T	$3,0 \pm 1,5$	1,2
PLA3T	$3,9 \pm 1,8$	1,5
PLA3T-2C	$3,6 \pm 2,0$	1,7
PLA3T-5C	$3,4 \pm 1,8$	1,4
PLA3T-7C	$2,3 \pm 1,1$	1,6
PLA1E	$4,6 \pm 1,5$	1,4
PLA3E	$7,5 \pm 2,4$	2,0
PLA3E-5C	$5,5 \pm 2,3$	1,7

Zhang e colab. [153], em sua pesquisa sobre a modificação do comportamento mecânico de PLA pela adição de EMAGMA, observou que a morfologia das blendas

PLA/EMAGMA foi também do tipo *sea-island*, com as partículas de EMAGMA estando dispersas na matriz de PLA. A comparação das micrografias das blendas sem e com 5%EBG (Figs. 15 b-c/e-f) apontou redução do tamanho das partículas de TPE, resultado também encontrado por Jauzein e colab. [154] em sua pesquisa sobre blendas de PLA/poli (éter-b-amida) (PEBA) (85/15 m/m) compatibilizadas por EMAGMA. O uso de 2,25% m/m EMAGMA reduziu o tamanho de partícula de PEBA (blenda PLA/PEBA: 85/15) de 2,2 μm para 0,83 μm (blenda PLA/PEBA/EMAGMA (85/12,75/2,25 m/m/m)). A compatibilização das blendas PLA/TPE (70/30) com 5%EBG aumentou a adesão de TPE à matriz de PLA, diminuindo o tamanho das partículas de TPE e a quantidade de partículas arrancadas da matriz. Estas mudanças foram mais proeminentes na blenda PLA3T-5C em comparação com a blenda PLA3E-5C, o que poderia ser justificado pelas diferenças dos níveis de interação intermolecular entre PLA-TPU e PLA-EEt antes e após o uso de EBG, como sugerido pelos valores de tensão interfacial (γ_{AB}) e Parâmetro de Interação de Girifalco-Good ($\phi_{A,B}$) da Tab. 10, com PLA-TPU apresentando menor γ_{AB} e maior $\phi_{A,B}$ em comparação com PLA-EEt. Estes resultados estão de acordo com os reportados por Mahmud e colab. [64] para blendas de PLA/TPU compatibilizadas com EMAGMA. A alta tensão interfacial entre os componentes da blenda resultou na formação de morfologia com partículas maiores e menor homogeneidade. Com o uso do compatibilizante, foi observado diminuição e maior homogeneidade do tamanho de partículas, bem como maior aderência das partículas à matriz. Nas micrografias da superfície de fratura das blendas PLA3T-5C e PLA3E-5C (Figs. 15c/f) foi identificado regiões com partículas de TPE pouco encapsuladas pela matriz de PLA, o que poderia ser indicativo de que 5% EBG possa ter induzido uma melhor miscibilidade entre os domínios de PLA e TPEs. Tal observação corrobora com o valor estimado de ΔH_{mis} da blenda PLA/TPE com 5% EBG (Tab. 12), que indicou que o uso de EBG implica em menor miscibilidade das blendas PLA/TPE, devido à redução do valor de ΔH_{mis} .

De acordo com os valores de diâmetro médio de partícula de TPE (d_n) e parâmetro de distribuição de tamanho de partícula de TPE (σ) (Tab. 15), o tipo e o %TPE utilizado nas blendas influenciaram o tamanho e o nível de homogeneidade das partículas de TPE formadas. O parâmetro σ (Eq. 9.2) indica o nível de homogeneidade de tamanho das partículas da segunda fase, onde $\sigma = 1$ indica uma distribuição homogênea (ou seja, partículas com tamanhos muito próximos) e $\sigma > 1$ distribuição heterogênea (partículas com tamanhos diferentes). Para todos os %TPE avaliados, as blendas PLA/TPU apresentaram menores d_n e σ comparados aos às blendas PLA/EEt, independentemente da presença de EBG, o que

poderia ser explicado pela menor tensão interfacial exibida pela blenda PLA/TPU, como também apontado por Mahmed e colab. [64]. Uma vez que a tenacificação de um polímero depende de fatores como distribuição e tamanho de partícula da fase dispersa, assim como do nível da adesão interfacial entre a fase dispersa e a matriz [155], seria esperado que as blendas PLA/TPU apresentem capacidade superior de absorção de impacto em comparação com as blendas PLA/EEt. Uma possível explicação para a relação entre d_n - %TPE poderia ser atribuída ao aumento da viscosidade das blendas PLA/TPE pela maior fração de TPE. Conforme estudo de Uthaipan e colab. [98] sobre a relação viscosidade do fundido-morfologia de blendas poliolefínicas PP/EPDM e PP/EOC, a blenda PP/EPDM com maior viscosidade apresentou morfologia com partículas de EPDM maiores e menor homogeneidade de tamanho. Com base neste estudo, poder-se-ia inferir que pelos valores de viscosidade das blendas PLA/TPE (Fig. 14), as blendas PLA/TPU apresentariam partículas de TPU grandes e pouco homogêneas. Entretanto, esta hipótese não foi confirmada pelas imagens de micrografias das blendas (Fig. 15), o que pode ser atribuída à magnitude dos valores de tensão interfacial e nível de afinidade química dos componentes da blenda, já que as blendas poliolefínicas possuem forças intermoleculares mais fracas (tensão interfacial de EPDM/PP = 4,93 mN/m e do EOC/PP = 2,37 mN/m). Como discutido na Subseção 5.1, as blendas PLA/TPU poderiam interagir por forças intermoleculares fortes (como ligação de hidrogênio e forças de Keesom) e fracas (como forças de Debye e London), enquanto as blendas PLA-EEt poderiam interagir por forças menos intensas, como Debye e London. Desta forma, nas blendas PLA-TPU ocorreria maior aproximação entre suas macromoléculas, o que resultaria em aumento da viscosidade. Entretanto, as blendas PLA-EEt, apesar de terem apresentado menor viscosidade do que as blendas PLA-TPU, exibiram maior tensão interfacial, o que acarretou a formação de partículas maiores e menos homogêneas.

A compatibilização das blendas PLA/TPE (70/30) com 5% de EBG diminuiu o tamanho de partícula de TPE e promoveu maior homogeneidade de tamanho das partículas de TPE (em vista da diminuição dos valores de σ), como visto nas imagens de micrografias (Figs. 15 c/f) e valores de d_n e σ (Tab. 15). Estes resultados suportam a hipótese da modificação da interface PLA-TPE pelo uso de EBG, bem como a da compatibilização das blendas, uma vez que uma das atribuições de um agente compatibilizante é a redução do tamanho de partícula da fase dispersa de uma blenda polimérica [25]. As blendas PLA3T sem e com compatibilizante apresentaram menores valores de d_n comparados aos das blendas PLA3E sem e com EBG, o que pode ser explicado pela maior afinidade química que EBG teve com as PLA e TPU em comparação com EEt, o que resultou nos menores valores de

tensão interfacial entre as interfaces PLA-TPU e TPU-EBG em comparação com PLA-EEt e EEt-EBG. Uma vez que a compatibilização das blendas PLA/TPU (70/30) resultou na diminuição do tamanho das partículas de TPE, é esperado que as blendas compatibilizadas exibam uma maior absorção de impacto em contraste com suas contrapartes sem EBG.

Na Figura 16 (a-d) estão dispostas as micrografias de MEV da superfície de fratura da região transversal do corpo de prova das blendas PLA3T-C em função do teor de EBG, e a Tabela 16 contém os valores de diâmetro médio das partículas de TPU e do parâmetro de distribuição de tamanho de partículas de TPE.

Figura 16: Micrografias de MEV (1000x) da superfície de fratura da blenda PLA3T-C em função do % EBG

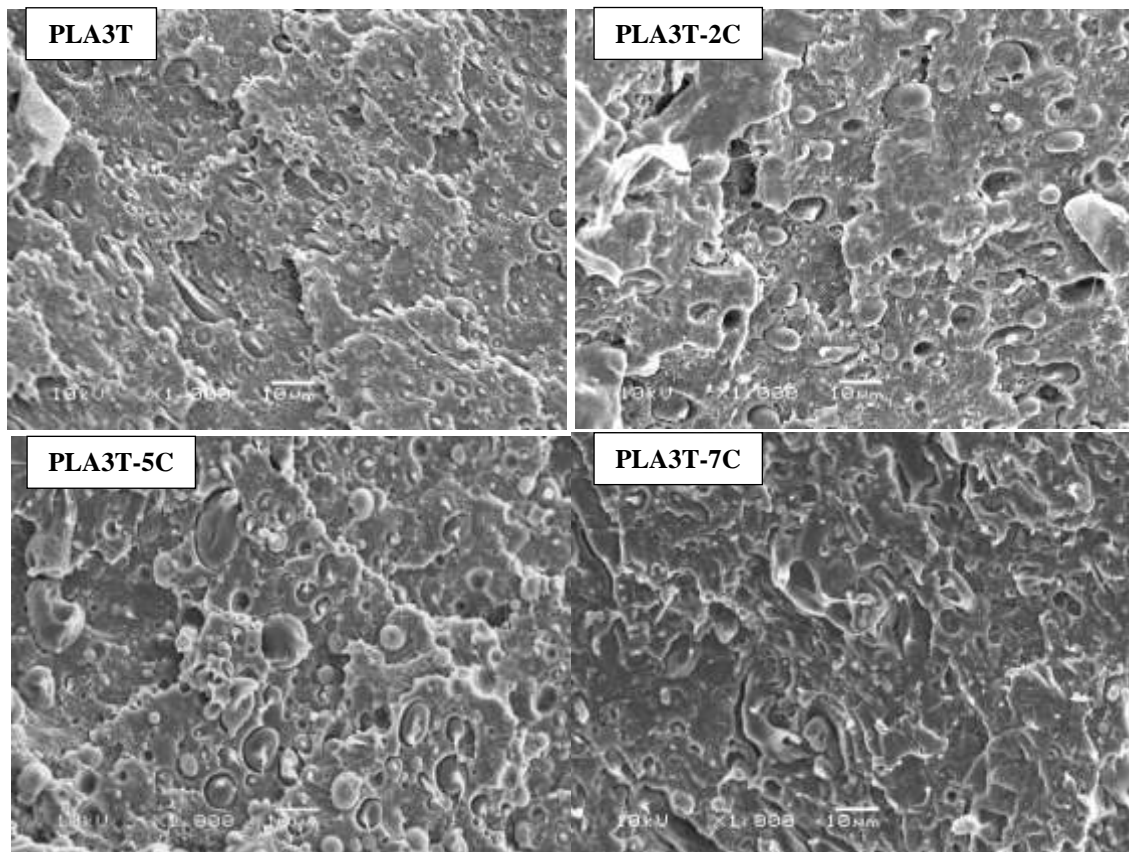


Tabela 16. Diâmetro médio e polidispersão do tamanho de partículas de TPU nas blendas PLA3T-C

Amostra	Diâmetro médio das partículas de TPE (D_n) (μm)	Parâmetro de distribuição de tamanho de partícula de TPE (σ)
PLA3T	$3,9 \pm 1,8$	1,5
PLA3T-2C	$3,6 \pm 2,0$	1,7
PLA3T-5C	$3,4 \pm 1,8$	1,4
PLA3T-7C	$2,3 \pm 1,1$	1,6

As blendas apresentaram morfologia tipo *sea-island*, com partículas de TPU dispersas na matriz de PLA, independente do percentual de EBG. Houve redução do tamanho das partículas de TPU nas blendas PLA3T-C em comparação à blenda PLA3T, bem como maior aderência das partículas de TPU à matriz de PLA. A maior aderência das partículas de TPU na matriz de PLA, sobretudo com o aumento do %EBG, pode ser atribuída à maior afinidade química entre PLA/TPU, PLA/EBG e TPU/EBG corroborada pelos dados de tensão interfacial e parâmetro de Interação de Girifalco-Good. Estes resultados estão de acordo com os reportados por Kang e colab. [156], na investigação do efeito de EBG na morfologia de blendas PLA/PP (70/30) com até 10% de EBG, cujo tamanho das partículas de PP foi reduzido devido à presença do EBG. Lai e colab. [157] também estudaram o comportamento mecânico e morfológico de blendas PLA/TPU e como estes foram influenciados pelo uso do compatibilizante APTES (um silano de baixa massa molecular), testando teores de 1 a 5 pcr de APTES e mantendo a proporção mássica da blenda PLA/TPU fixa em 70/30. Constatou-se que a blenda PLA/TPU sem compatibilizante apresentou alto grau de descolamento de partículas de TPU da matriz de PLA. A incorporação de 1 pcr APTES reduziu o tamanho de partículas de TPU e resultou em maior adesão de TPU na matriz de PLA, e o uso de 5 pcr APTES, apesar da diminuição do tamanho das partículas de TPU, resultou em perda de propriedades mecânicas da blenda PLA/TPU. Nas micrografias da superfície de fratura das blendas PLA3T-C identificou-se a presença de regiões com partículas de TPU com pequeno encapsulamento pela matriz de PLA, o que poderia ser um indicativo que o uso de EBG possa ter induzido a um pequeno aumento na miscibilidade entre os domínios de PLA e TPU. Este resultado está em concordância com o observado pelas estimativas de ΔH_{mis} das blendas PLA3T-C (Tab. 12), que mostraram que o uso de EBG implicou em uma pequena redução de ΔH_{mis} da blenda PLA3T sem compatibilizante.

De acordo com os valores de diâmetro médio de partícula de TPU (d_n) e parâmetro de distribuição de tamanho de partícula de TPU (σ) (Tab. 16), as partículas de TPU diminuíram de tamanho à medida que o %EBG foi aumentado, com pequeno aumento no nível de homogeneidade de tamanho de partícula, uma vez que os valores de σ para as blendas PLA3T-C foram muito próximos. As blendas PLA3T-5C e PLA3T-7C apresentaram os menores valores de d_n , sugerindo que estas blendas possivelmente apresentem maior capacidade de absorção de impacto. Um resultado semelhante foi reportado por Jiang e colab. [158], que estudaram blendas de PLA/poli (tereftalato de etileno-co-glicol) (PETG) (80/20) m/m compatibilizadas com diferentes teores de PLA-g-AM, onde o raio médio das partículas

de PETG decresceu de 0,44 para 0,28 μm com 1% m/m PLA-g-AM, e de 0,44 para 0,21 μm com 5%PLA-g-AM. Visco e colab. [159] também observaram semelhante tendência ao estudarem a compatibilização de blendas PLA/PCL com etil-éster L-Lisina triisocianato (LTI). As medidas de tamanho de partículas de PCL para blenda PLA/PCL: 50:50 indicaram que as partículas de PCL apresentaram tamanho médio de 12 μm , e o uso de LTI reduziu o tamanho para 3 μm (com 0,5 pcr LTI) e para 1 μm (1,0 pcr LTI).

5.4 Avaliação da degradação térmica de PLA e blendas PLA/TPE

Na Figura 17 são mostradas as curvas termogravimétricas de perda de massa (TG) e da 1ª derivada da perda de massa (DTG) de PLA e blendas PLA/TPU (Figs. 17a-b) e blendas PLA/EEt (Figs. 17c-d) sem e com 5%EBG. Todos os parâmetros relacionados à TG e DTG das blendas PLA/TPE com 10%, 30% de TPE e com diferentes teores de EBG estão dispostos na Tabela 17.

Figura 17: Curvas de perda de massa e derivada vs. temperatura das blendas PLA/TPU (a,b) e PLA/EEt (c,d)

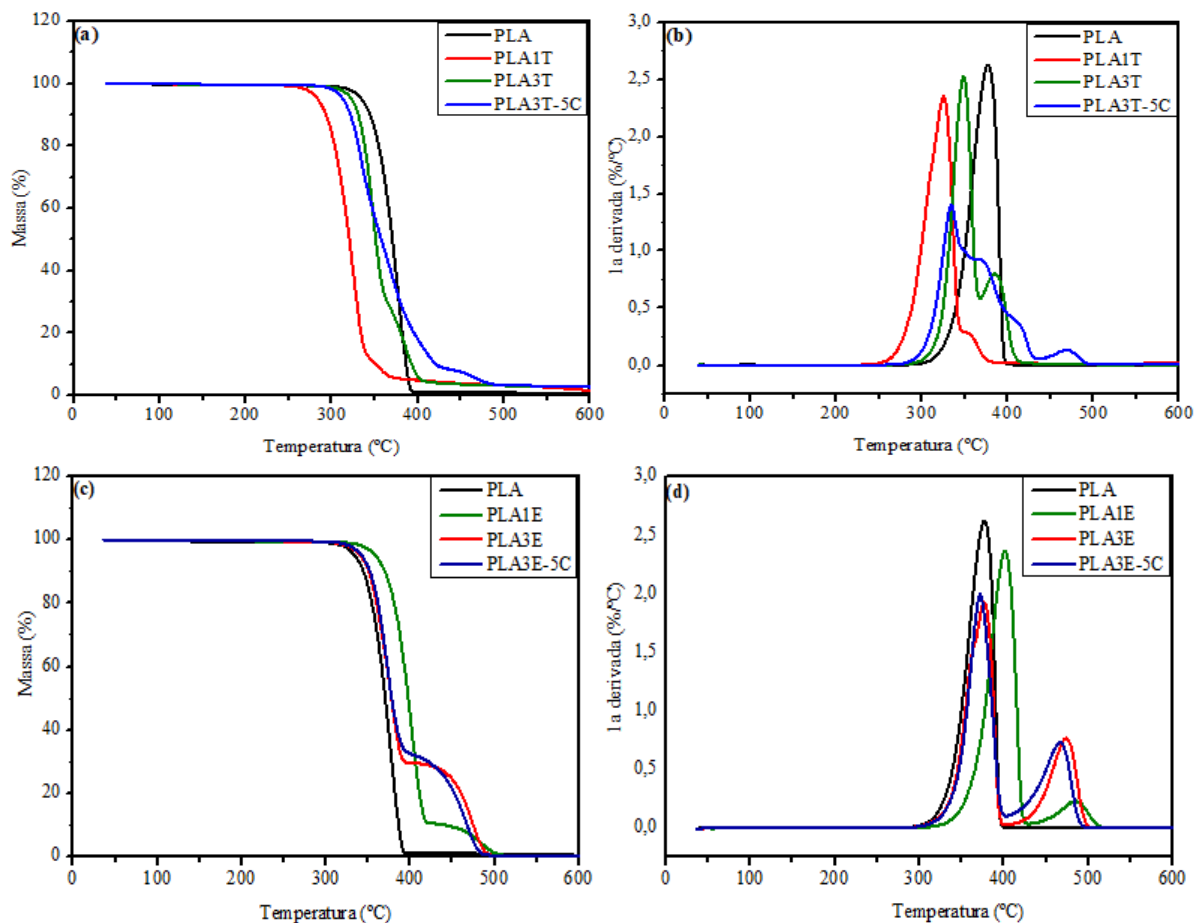


Tabela 17. Resultados das avaliações dos parâmetros de TG e DTG de PLA e blendas PLA/TPE

Amostra	1º evento				2º evento		
	T _{5%} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{p máx1} (°C)	Massa perdida (%)	T _{onset} (°C)	T _{p máx2} (°C)	Massa perdida (%)
PLA	334	300	378	100	-	-	-
PLA1T	305	300	325	90	340	356	10
PLA3T	323	292	348	70	368	385	30
PLA3T-2C ^a	321	274	367	73	391	404	19
PLA3T-5C ^b	313	280	335	43	350	367	37
PLA3T-7C ^c	328	275	353	75	395	403	13
PLA1E	359	304	401	88	433	486	11
PLA3E	341	295	377	70	404	474	30
PLA3E-5C	342	290	371	66	404	466	34

a) Exibiu 3º evento térmico (Tonset: 443 °C/Tp máx3: 465 °C); b) Exibiu 3º evento térmico (Tonset: 387 °C/Tp máx3: 409 °C) e 4º evento térmico (Tonset: 438 °C/Tp máx4: 469 °C); c) Exibiu 3º evento térmico (Tonset: 393 °C/Tp máx3: 408 °C) e 4º evento térmico (Tonset: 442 °C/Tp máx4: 470 °C).

Considerando que PLA, os TPEs e EBG apresentam estruturas moleculares distintas, é esperado que o perfil das curvas de TG e de DTG das blendas PLA/TPE seja alterado com base no teor e no tipo de TPE, bem como pela ausência ou presença de EBG, em vista de uma possível interação entre os produtos de degradação de cada uma das fases. As curvas de TG e de DTG do PLA mostram apenas um estágio de decomposição térmica, com o 1º pico máximo de decomposição (T_{p máx1}) na DTG localizado a 378 °C, valor próximo ao reportado na literatura (entre 355-385 °C) [132,164-166], enquanto que todas as demais blendas PLA/TPE apresentam pelo menos dois eventos térmicos (salvo pela blenda PLA3T-5C). O T_{p máx1} das blendas PLA/TPU (Figs. 17a-b) foi deslocado para menores temperaturas, o que poderia ser explicado por uma possível interação entre os produtos da decomposição dos segmentos HS do TPU com o PLA, uma vez que os segmentos HS do TPU se degradam termicamente dentro do intervalo de temperatura do PLA. Desta forma, a decomposição térmica destes segmentos poderia ter interagido com as macromoléculas do PLA, afetando sua estabilidade térmica e fazendo com que estas se degradassem termicamente em temperaturas mais baixas. Esta hipótese também é embasada pelos menores valores de T_{5%} das blendas PLA/TPU comparados ao PLA puro (300-320 °C e 334 °C, respectivamente), sugerindo que a presença de TPU diminuiu a resistência à degradação térmica do PLA. De acordo com os valores de T_{onset}, todas as blendas, independentemente do teor e do tipo de TPE, são estáveis

termicamente até próximo a 300 °C, temperatura significativamente mais alta comparada à de processamento do PLA (a qual é até 210 °C). O principal mecanismo de degradação térmica do poli (ácido láctico) (PLA) é por cisão aleatória de cadeia [160]. O PLA também pode ser degradado por hidrólise na presença de traços de água, por depolimerização do tipo zíper, por transesterificação intermolecular, resultando na formação de éster e éster oligomérico, ou por transesterificação intramolecular, formando como produtos lactídeo e lactídeo oligomérico de baixa massa molar [42]. Todos estes possíveis mecanismos de degradação são favorecidos em temperaturas superiores a 300 °C [161]. A complexa estrutura molecular do TPU resulta em etapas distintas de decomposição térmica, referentes às decomposições de seus segmentos rígidos (HS) e flexíveis (SS), as quais ocorrem nos intervalos de 260-400 °C e 400-450 °C, respectivamente [162]. O primeiro estágio da decomposição do TPU é associado à degradação do grupo uretano (componente dos segmentos HS), o qual é termicamente lábil e facilmente sofre reações de transuretização ou de hidrólise na presença de pequenos teores de umidade [163]. A decomposição do uretano gera isocianato e álcool, e, possivelmente, aminas primárias e secundárias [164]. O aumento da quantidade de segmentos HS torna o TPU mais suscetível à degradação térmica e reduz sua $T_{5\%}$. A etapa posterior de decomposição do TPU é referente ao polioliol, cujo produto de degradação é uma complexa mistura de espécies moleculares no intervalo entre 350-600 °C [164].

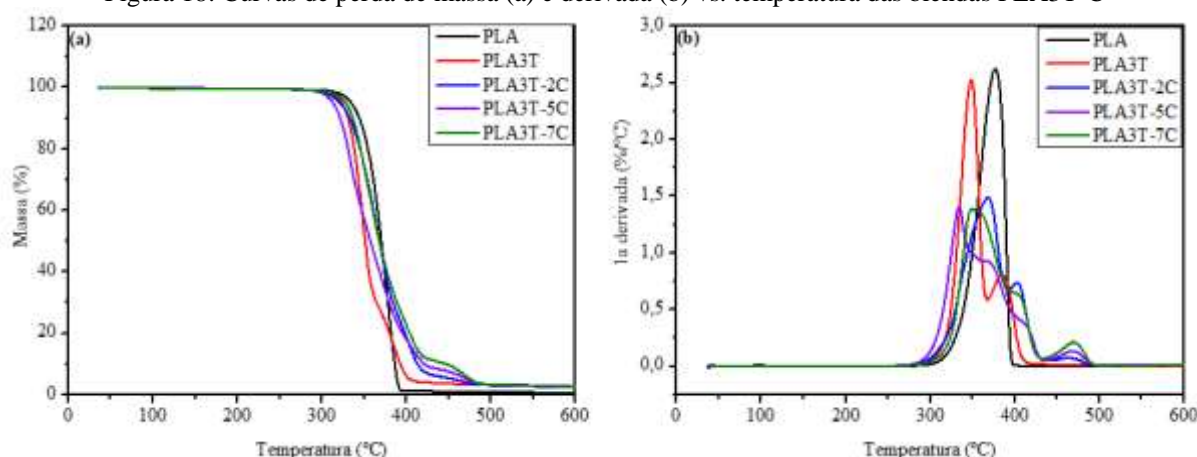
Dartora e colab. [167], em investigação sobre PLA com goma de cajueiro (GC) reportaram resultado semelhante, com a GC reduzindo a resistência à degradação térmica do PLA em função deste polissacarídeo decompor temperatura inferior a do PLA. Ozdemir e colab. [168], em pesquisa sobre blendas de PLA/poli (etileno glicol) (PEG), observaram que a $T_{5\%, PLA}$ foi afetada pelo teor de 20% do segundo componente, com redução da $T_{5\%, PLA}$ de 329 °C para 310 °C. O 2º pico máximo da curva DTG ($T_{p\ máx2}$) foi relacionado à decomposição dos domínios SS de TPU, sendo inferior a temperatura reportada na literatura (400-450 °C) [162]. A redução dos valores de $T_{p\ máx2}$ pode ser devido ao cisalhamento das cadeias de TPU e de PLA durante o processamento na Haake, o que pode reduzir a massa molar dos polímeros e, conseqüentemente, influenciar a resistência à degradação térmica. Resultado semelhante foi encontrado por Sun e colab. [169] em estudo sobre blendas de PLA/TPU, no qual o valor de $T_{p\ máx2}$ do TPU puro foi identificado a 420 °C, e para a blenda PLA/TPU, o valor foi deslocado para 381 °C. A compatibilização da blenda PLA3T com 5% de EBG (PLA3T-5C) aumentou a resistência à degradação térmica dos domínios SS do TPU, uma vez que o pico de decomposição de SS foi deslocado de 385 °C (blenda PLA3T) para 409 °C (blenda PLA3T-

5C, equivalendo a $T_{p\text{ máx}3}$). O 4º pico máximo de DTG ($T_{p\text{ máx}4}$) foi identificado na região próximo a 470 °C e foi atribuído à decomposição de EBG [170].

As curvas de TG e de DTG das blendas PLA/EEt (Figs. 17c-d) mostram que, independentemente do %EEt usado, a presença de EEt nas blendas PLA/EEt melhora a resistência à degradação térmica do PLA, confirmado pelas maiores temperaturas de início de decomposição térmica (T_{onset}) e dos picos máximos de DTG ($T_{p\text{ máx}}$). Este resultado também foi encontrado por Li e colab. [171], que observou que a $T_{5\%}$ do PLA foi deslocada de 351 para 360 °C após a adição de 20%GMA. Todas as blendas PLA/EEt apresentam dois eventos térmicos bastante distintos, relativos à decomposição do PLA e do EEt. EEt e EBG, por terem estruturas moleculares essencialmente compostas por hidrocarbonetos, apresentaram intervalos de decomposição térmica muito próximos, tendo como possíveis produtos da decomposição vapores de buteno insaturado e compostos etilênicos [171]. Em geral, blendas de PLA/poliolefinas e PLA/elastômeros de etileno possuem boa resistência à degradação térmica, em função da estabilidade da ligação carbono-carbono com a temperatura. Kang e colab. [156], em sua pesquisa sobre blendas de PLA/PP, observou aumento na $T_{5\%}$ do PLA em função da maior resistência à degradação térmica do PP. Em sua investigação sobre blendas de PLA/PEAD, Lu e colab. [11] observaram que $T_{p\text{ máx}1}$ do PLA foi praticamente inalterada com a variação do teor de PEAD na blenda. A blenda PLA1E, em comparação com as demais blendas PLA/EEt, foi a única a apresentar maior $T_{p\text{ máx}1}$ em contraste com o PLA, o que poderia ter sido atribuído a uma melhor distribuição dos domínios de EEt na matriz de PLA em função das viscosidades na câmara de mistura da blenda PLA1E e do PLA puro terem sido próximas. Ambas as blendas PLA3E e PLA3E-5C não apresentaram um terceiro evento térmico, o que poderia ter sido causado pela sobreposição das decomposições de EEt e EBG no mesmo intervalo de temperatura, resultando na aparição de somente um 2º pico máximo de DTG ($T_{p\text{ máx}2}$). Uma vez que os picos de $T_{p\text{ máx}1}$ de PLA3E e PLA3E-5C foram muito próximos, inferiu-se que o cisalhamento imposto no misturador interno pode ter tido pouca influência na modificação da estabilidade das cadeias de PLA, EEt e EBG.

As curvas de perda de massa (a) e derivada (b) das blendas PLA3T-C são mostradas na Figura 18. Todas as blendas apresentaram resistência à degradação térmica até próximo a 270 °C (Tab. 17), e, com exceção da blenda PLA3T, todas as demais blendas PLA3T-C apresentaram de 3 a 4 eventos térmicos, sendo o último evento relacionado à decomposição de EBG. Em geral, todas as blendas PLA3T-C tiveram valores de $T_{5\%}$ muito próximos, exceto a blenda PLA3T-5C, cujo menor valor pode ser relacionado a uma possível menor homogeneidade da amostra ensaiada.

Figura 18: Curvas de perda de massa (a) e derivada (b) vs. temperatura das blendas PLA3T-C



O $T_{p\text{ máx1}}$ das blendas PLA3T e PLA3T-C está relacionado à decomposição de PLA e a uma possível decomposição parcial dos domínios SS de TPU. Em geral, as blendas PLA3T-C apresentaram maiores valores de $T_{p\text{ máx1}}$ em relação à blenda PLA3T (vide Tab. 17), o que pode ser devido à presença do EBG que aumentaria a resistência à degradação térmica do PLA durante a decomposição do poliéster. As cadeias de EBG, por serem majoritariamente compostas de sequencias etilênicas (estáveis termicamente), podem ter blindado térmica para as cadeias de PLA, retardando a decomposição para temperaturas superiores. O 2º pico máximo de DTG ($T_{p\text{ máx2}}$) foi relacionado à decomposição dos domínios SS de TPU, com exceção da blenda PLA3T-2C, uma vez que este evento térmico poderia ter sido relacionado à decomposição de seus domínios HS. A comparação dos valores de $T_{p\text{ máx2}}$ das blendas PLA3T-C mostra que um aumento de EBG na blenda desloca o pico para maiores temperaturas, sugerindo que as cadeias de EBG possam ter blindado termicamente os domínios SS devido à maior interação química entre as cadeias. A variação no 3º evento térmico das blendas PLA3T-C foi devido ao teor de EBG. Na blenda PLA3T-2C, este evento foi atribuído exclusivamente à decomposição das cadeias de EBG em torno de 470 °C, enquanto nas blendas PLA3T-5C e PLA3T-7C o evento foi atribuído à decomposição dos domínios HS do TPU. Comparando-se a $T_{p\text{ máx2}}$ de PLA3T (decomposição dos domínios HS) com as $T_{p\text{ máx3}}$ de PLA3T-5C e PLA3T-7C, notou-se que a blindagem térmica do EBG foi pouco significativa, uma vez que o deslocamento dos picos para temperatura superior foi de poucos graus. O 4º evento térmico foi relacionado à decomposição das cadeias de EBG das blendas PLA3T-5C e PLA3T-7C, enquanto na blenda PLA3T-2C este evento correspondeu ao 3º pico de DTG. O teor de EBG não afetou o intervalo de temperatura deste evento, tendo o mesmo ocorrido praticamente na mesma temperatura nas blendas PLA3T-C.

5.5 Influência do tipo de TPE nas transições térmicas do PLA

A Figura 19 mostra curvas de DSC do segundo aquecimento das blendas PLA/TPU (a) e PLA/EEt (b) no intervalo de 30 a 190 °C, sendo observadas somente transições térmicas relativas ao PLA. A Tabela 18 contém os valores das transições térmicas do PLA e blendas PLA/TPE com 10 e 30% de elastômero sem e com 5%EBG, determinados a partir das curvas do 2º aquecimento. As temperaturas de transição vítrea (T_g) dos elastômeros TPU (-37 °C) e EEt (-45 °C) são negativas e inferiores ao intervalo de temperatura analisado. Os picos de fusão relativos a EEt (~ 43 °C) e a TPU (~ 160 °C) não foram evidenciados nas blendas PLA/TPE, visto que estes picos ocorreram, respectivamente, no intervalo da T_g e da T_f do PLA. A variação da entalpia de fusão do TPU ($\Delta H_f = 4,6$ J/g) foi, aproximadamente, oito vezes menor comparada a de PLA ($\Delta H_f = 36$ J/g), de forma que a contribuição do TPU na ΔH_f medida no pico de fusão do PLA nas blendas PLA/TPU foi desprezada. Os valores de $\Delta H_{f, TPU}$ foram distintos do reportado por Claeys e colab. [174] em pesquisa sobre TPUs com diferentes proporções de segmentos rígidos (MDI) e flexíveis (PCL), cujos valores de $\Delta H_{f, TPU}$ oscilaram entre 74 e 80 J/g, e da T_f foi em torno de 55 °C. A transição vítrea do PLA foi identificada no intervalo entre 55-65 °C em todas as blendas PLA/TPE, enquanto que os valores da $T_{g, PLA}$ nestas blendas ficaram na faixa de 61 ± 1 °C (Tab. 18). A invariância desta temperatura, independentemente do tipo/%TPE, bem com pela presença de EBG, indicou que todas as blendas estudadas neste trabalho foram consideradas imiscíveis. O tipo de TPE ou a compatibilização das blendas PLA/TPE (70/30) com 5%EBG não afetou a $T_{g, PLA}$, uma vez que a interação intermolecular de EBG possivelmente só tenha ocorrido na interface dos domínios do PLA-TPE, como apontado pelos valores do coeficiente de espalhamento (Tab. 11).

Figura 19: Termogramas de DSC do PLA e blendas PLA/TPU (a) e PLA/EEt (b) (2º aquecimento)

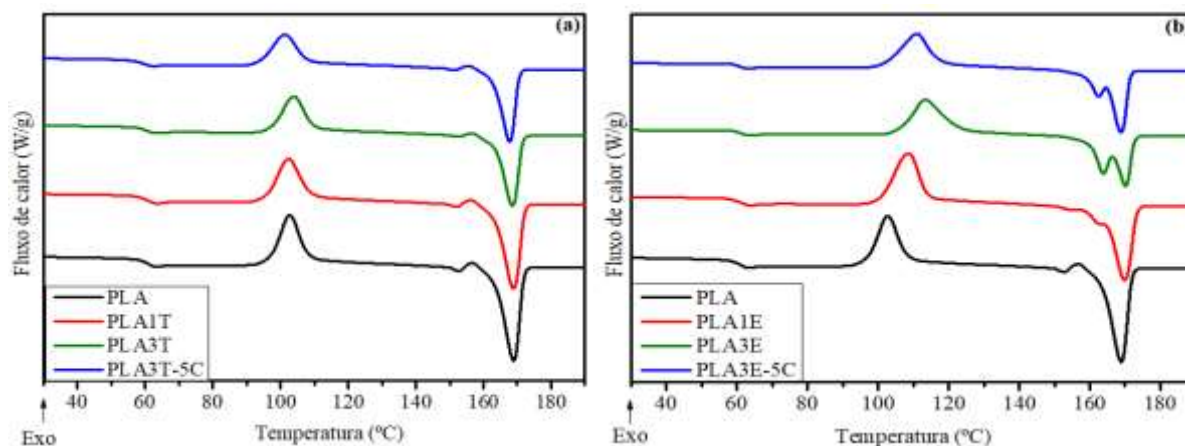


Tabela 18. Transições térmicas de PLA e blendas PLA/TPE (2º aquecimento)

Amostra	Transição vítrea (PLA)	Cristalização a frio		Transformação de fase		Fusão		$X_{c,PLA}$ (%)
	T_g (°C)	T_{cf} (°C)	ΔH_{cf} (J/g)	T_{tf} (°C)	ΔH_{tf} (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	
PLA	61	103	25,6	157	2,3	169	36,0	8,7
PLA1T	61	102	25,2	156	1,9	169	33,7	*
PLA3T	61	104	20,0	157	1,4	169	25,8	*
PLA3T-5C	60	101	18,6	156	1,1	168	25,5	*
PLA1E	62	109	30,8	**	**	170	37,5	8,0
PLA3E	62	114	26,3	**	**	170	28,4	3,2
PLA3E-5C	60	106	25,0	158	0,4	169	22,8	*

*Não determinado/** Sem ocorrência.

Resultado semelhante foi encontrado por Dogan e colab. [174] em estudo com blendas de PLA/TPU compatibilizadas com diisocianato 1,4-fenileno (PDI). Foi reportada uma variação de 3° C no valor da $T_{g,PLA}$ na blenda PLA/TPU com 20% TPU e 3% PDI (variação de 60,6 °C para 57,1 °C), diferença muito pequena para que se atribua, efetivamente, o deslocamento da T_g por efeito de compatibilização. Zhang e colab. [153] encontraram resultados similares em seu estudo sobre blendas de PLA/EMAGMA com teores de até 30% EMAGMA. Oommen e colab. [175] também observara tendência similar ao investigar o comportamento viscoelástico e térmico de blendas NR/PMMA compatibilizadas com NR *graftizado* com PMMA (NR-g-PMMA), onde a adição de 5% m/m NR-g-PMMA não influenciou a T_g de ambos os polímeros.

O PLA e as blendas PLA/TPE apresentaram um pico exotérmico bem definido entre 100-115 °C, característico da cristalização a frio do PLA. O processo de cristalização a frio (também comum no PET [176]), ocorre em regiões abaixo da T_f do polímero, com as cadeias da fração amorfa ganhando mobilidade [177] e rearranjando-se para formar a estrutura cristalina, sendo caracterizado pela alta densidade de nucleação e de crescimento dos núcleos formados durante o resfriamento anterior da amostra [176]. A incorporação de TPU ao PLA praticamente não afetou a posição e a temperatura do pico máximo de cristalização a frio (T_{cf}), independentemente do teor de TPU utilizado e/ou da presença de 5% EBG (Fig. 19a). Este resultado sugeriu que, mesmo as blendas PLA/TPU tendo exibido maior viscosidade em comparação com PLA (Fig. 14), o intervalo de temperatura do processo de cristalização a frio

do PLA não foi influenciado, como também reportado por Jia e colab. [178] para compósitos de PLA/TPU/mica com teores de 10 a 50% de TPU. Além disto, a maior viscosidade exibida pelas blendas PLA/TPU também é esperada que resultasse na diminuição da cristalinidade do PLA nestas blendas. Jašo e colab. [179], por outro lado, observaram que a $T_{cf,PLA}$ foi reduzida de 111,2 °C para 86,7 °C após a adição de 30% m/m TPU. Os valores de variação da entalpia de cristalização a frio (ΔH_{cf}) da Tab. 18 indicaram que a presença de TPU reduziu a energia disponível para nuclear e crescer os cristalitos do PLA, o que poderia ser atribuído à maior viscosidade das blendas PLA/TPU, a qual resultaria na diminuição da mobilidade de segmentos das cadeias do PLA e na diluição do sistema, reduzindo a quantidade de núcleos de cristalização e da disponibilidade de segmentos de cadeia cristalizáveis. Este resultado também foi identificado por Lai e colab. [180] em pesquisa sobre PLA e blendas PLA/TPU, onde o aumento do %TPU reduziu a energia disponível para cristalizar o PLA durante o aquecimento, e por Oliaei e colab. [67]. A comparação dos valores T_{cf} e ΔH_{cf} das blendas PLA3T e PLA3T-5C sugeriu que o processo de cristalização a frio do PLA pode não ter sido afetado pela maior interação intermolecular PLA-TPU promovida por EBG na interface entre estes domínios. Resultado semelhante foi reportado por Lai e colab. [157] para blendas de PLA/TPU com 30%TPU, como neste trabalho, porém compatibilizadas com 3-aminopropil trietóxisilano (APTES). A adição de 5 partes por cem de resina (pcr) de APTES manteve a T_{cf} do PLA na blenda PLA/TPU praticamente constante (116,3 °C para a blenda sem APTES e 117 °C na blenda com APTES). Zolali e Favis [61] observaram que a compatibilização de blendas PLA/PA11 (50/50) com EMAGMA também não afetou ambas $T_{cf,PLA}$ e $\Delta H_{cf,PLA}$.

Nas curvas de DSC das blendas PLA/TPU (Fig. 19a) na faixa entre 155-160 °C se observou a presença de um par de picos (um endotérmico e um exotérmico), lado a lado, imediatamente antes do pico de fusão do PLA ($T_{f,PLA}$) a 169 °C. Estes pequenos picos são atribuídos à transformação de fase no estado sólido de certa fração de cristalitos tipo α' (formados junto com cristalitos α durante a cristalização a frio do PLA), que, em estados mais energéticos, sofrem transformação para cristalitos do tipo α (forma mais estável termodinamicamente) [39]. O valor da entalpia de transformação de fase (ΔH_{tf}) dos cristalitos α' para α nas blendas PLA/TPU foi menor do que o medido para o PLA puro (Tab. 18), o que sugeriu que haja uma menor formação cristalitos α' com o aumento do %TPU, possivelmente pelas blendas PLA/TPU terem sido mais viscosas que o PLA puro. A adição do compatibilizante EBG à blenda reduziu a ΔH_{tf} em comparação com o da blenda PLA3T, o que sugeriu que a transformação dos cristalitos α' em α tenha sido dificultada devido à possível mais intensa interação intermolecular PLA-TPU-EBG.

A fusão do PLA ocorreu no intervalo de temperatura de 165-180°C, com temperatura no máximo do pico (T_f) igual a 169 °C. O %TPU na blenda PLA/TPU não influenciou a $T_{f,PLA}$, como mostrado pelos valores na Tab. 18. No entanto, o aumento do teor de TPU resultou em um leve estreitamento na largura do pico de fusão (como também reportado por Oliaei e colab. [67]), não sendo possível a distinção entre os picos de fusão do PLA e de TPU, indicando que a cristalinidade do PLA possa ter sido decrescida após a adição de TPU, diferente do encontrado no trabalho de Yu e colab. [118], onde a adição de 20%TPU aumentou a cristalinidade do PLA de 8,2 para 9,6%. A variação na área do pico de fusão, perceptível na diminuição da entalpia de fusão (ΔH_f), sugeriu que as blendas PLA/TPU tenham formado cristalitos de PLA mais homogêneos em tamanho, resultado idêntico ao de Hong e colab. [88] para blendas de PLA/TPU, em que a entalpia de fusão do PLA reduziu de 21,63 para 19,23 J/g após mistura com 30%TPU. A compatibilização da blenda PLA3T com 5%EBG não alterou a largura e localização do pico de fusão de PLA, já que interação intermolecular deste com o PLA possa ter ocorrido na interface dos domínios. Desta forma, inferiu-se que este teor de EBG não tenha alterado o processo de cristalização do PLA, e, portanto, não tenha afetado a homogeneidade dos cristalitos de PLA. Este resultado divergiu do encontrado por Zolali e Favis [61], onde a cristalinidade do PLA na blenda PLA/PA11 aumentou de 7 para 11%, e da pesquisa de Yokohara and Yamaguchi [181], onde PBS no estado fundido atuou como um nucleante para o PLA.

Os picos de cristalização a frio do PLA nas blendas PLA/EEt foram deslocados em função do %EEt. A blenda PLA com 10%EEt teve seu pico deslocado de 103 °C para 108 °C, enquanto a blenda com 30%EEt para 113 °C. Resultado semelhante foi encontrado por Sangeetha e colab. [172], que reportaram que a adição de 20%EVA reduziu a $T_{cf,PLA}$ de 106 para 93 °C na blenda PLA/EVA. O deslocamento dos picos de cristalização a frio do PLA nas blendas PLA/EEt pode ter sido resultado de que a presença de EEt aumentou a viscosidade nas blendas PLA/EEt (portanto, dificultando o processo de cristalização do PLA) e de um efeito de plastificação das cadeias de EEt entre as de PLA, uma vez que EEt já se encontrava fundido (T_f : 43 °C) durante a cristalização a frio do PLA, o que requereu maior temperatura para formação e organização dos domínios cristalinos de PLA. Este resultado divergiu do encontrado por Dogan e colab. [182], no qual a $T_{cf,PLA}$ decresceu de 107,7 °C para 91 °C com 25% m/m EMAGMA. A comparação das $\Delta H_{cf,PLA}$ de PLA e blendas PLA/EEt (Tab. 18) revelou que a adição de 10%EEt possa ter favorecido a formação de núcleos de PLA, visto que a ΔH_{cf} da blenda PLA1E foi superiora à do PLA puro. A adição de 30%EEt reduziu a entalpia de cristalização, o que implica que a organização dos domínios cristalinos do PLA na

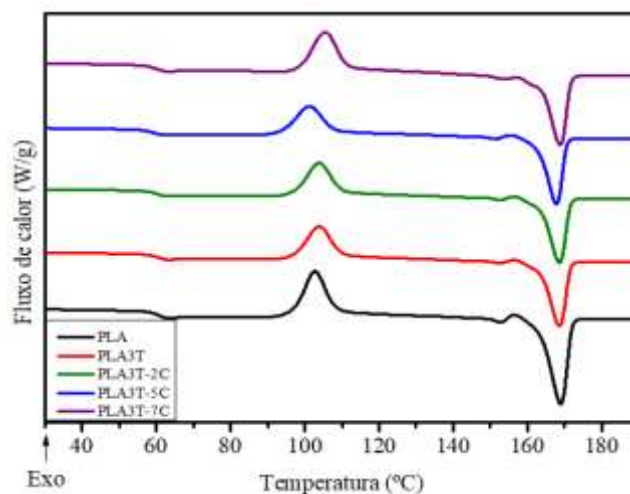
blenda PLA/EEt não foi afetada apesar do aumento do %EEt, bem como com a compatibilização com 5%EBG (de 26,3 para 21,9 J/g). Tal fato pode ser explicado pela redução da mobilidade das cadeias de PLA em função da maior interação intermolecular entre as cadeias de PLA e EEt, assim como pelo aumento da viscosidade da blenda. Resultado semelhante foi encontrado por Pivsa-Art e colab. [183], na compatibilização de blendas de PLA/PP (80/20) com diferentes teores de PP-g-AM, cuja ΔH_{cf} das blendas PLA/PP também decresceu com o aumento do %PP-g-AM.

A fusão do PLA nas blendas PLA/EEt foi observada no intervalo de 155-175 °C, ocorrendo a formação de curvas bimodais de fusão, as quais foram formadas devido à presença de EEt possivelmente ter induzido à formação de diferentes tipos de cristalitos de PLA durante a cristalização a frio. O primeiro pico formado (entre 160-165 °C) é caracterizado pela fusão dos cristalitos α de PLA e transformação de cristalitos α' em α (recristalização no estado fundido), enquanto o segundo pico (entre 165 e 175 °C) refere-se à fusão dos demais cristalitos α [39]. Não houve o processo a presença da transformação de fases em estado sólido dos cristalitos α' em α para as blendas PLA/EEt, uma vez que este tipo de processo geralmente ocorre quando PLA cristaliza em torno de 100 °C [39]. O aumento do %EEt nas blendas PLA/EEt resultou no aumento da altura das curvas de fusão do PLA, indicando que uma maior presença de EEt na blenda possa ter resultado em aumento da população de cristalitos de PLA. Resultado semelhante também foi encontrado por Zhang e colab. [153], que pesquisaram blendas de PLA/EMAGMA, observando curvas bimodais de fusão entre 160-175 °C, cuja altura dos picos de fusão aumentou com o aumento do %EMAGMA na blenda. A compatibilização da blenda PLA3E com 5%EBG também aumentou a altura do pico de fusão, o que poderia ser explicado pela menor mobilidade das cadeias de PLA em vista da mais forte interação intermolecular PLA-EBG-EEt, sugerindo que a cristalinidade do PLA possa ter sido influenciada. A comparação qualitativa das larguras do pico de fusão de PLA e das blendas PLA/EEt revelou que o intervalo de fusão foi aumentado à medida que mais EEt foi adicionado à blenda PLA/EEt, resultando na formação de cristalitos menos homogêneos. Esta menor homogeneidade de cristalitos poderia ser atribuída ao fato de que o elastômero EEt se encontrava fundido e com alta mobilidade de segmentos durante a cristalização a frio do PLA, o que poderia ter reduzido a capacidade de crescimento dos cristalitos de PLA, como sugerido pela diminuição dos valores de $\Delta H_{cf, PLA}$. A entalpia de fusão (ΔH_f) das blendas PLA/EEt foi reduzida com o aumento do %EEt, resultando no decréscimo da cristalinidade do PLA, resultado também encontrado por Feng e colab. [121]

em sua pesquisa sobre blendas de PLA/POE, onde a adição de 20%POE reduziu a cristalinidade do PLA de 5,5 para 4,9%. Por outro lado, a compatibilização da blenda PLA3E com 5%EBG aumentou a cristalinidade do PLA, mantendo praticamente constantes a largura e a altura do pico de fusão do PLA. Este resultado sugeriu que este compatibilizante possa ter atuado como um agente nucleante na blenda PLA3E, resultado semelhante ao encontrado por Yokohara e Yamaguchi [181] em sua pesquisa sobre blendas de PLA/PBS, onde PBS no estado fundido atuou como agente nucleante na cristalização do PLA.

A Figura 20 mostra curvas de DSC do segundo aquecimento das blendas PLA com 30%TPU compatibilizadas com diferentes teores de EBG no intervalo de 30 a 190 °C.

Figura 20: Termogramas de DSC da blenda PLA3T-C com diferentes %EBG (2º aquecimento)



A Tabela 19 contém os valores das transições térmicas de PLA e blendas PLA3T-C determinados no 2º aquecimento no DSC. A comparação da localização da $T_{g, PLA}$ entre PLA puro e blendas PLA3T-C indicou que o %EBG possa não ter influenciado esta transição térmica. Este resultado também foi identificado por Mohammad e colab. [148], que estudaram a compatibilização de blendas PLA/borracha natural (NR) variando os teores de PLA-g-AM, constatando que teores de até 10 pcr PLA-g-AM não deslocaram a $T_{g, PLA}$. A cristalização a frio do PLA nas blendas PLA3T-C foi localizada no intervalo entre 95-120 °C, e o intervalo, assim como a temperatura do pico de cristalização a frio (T_{cf}), foram praticamente constantes com a variação do %EBG. Este resultado foi distinto do encontrado por Qu e colab. [184], em que a $T_{cf, PLA}$ foi deslocada de 117 para 128 °C com a adição de 20%TPU devido à restrição da mobilidade das macromoléculas de PLA em função das ligações de hidrogênio entre PLA-TPU. Inferiu-se que a população dos cristalitos formados de PLA nas blendas PL3T-C tenha sido composta por cristalitos α' e α , visto que o PLA cristalizou entre 100-120 °C [39].

Tabela 19. Transições térmicas de PLA e blendas PLA3T-C (2º aquecimento)

Amostra	Transição vítreia (PLA)	Cristalização a frio		Transformação de fase		Fusão		
	T _g (°C)	T _{cf} (°C)	ΔH _{cf} (J/g)	T _{tf} (°C)	ΔH _{tf} (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _{c,PLA} (%)
PLA	61	103	25,6	157	2,3	169	36,0	8,7
PLA3T	61	104	20,0	157	1,4	169	25,8	*
PLA3T-2C	61	103	26,7	157	1,4	169	32,4	*
PLA3T-5C	60	101	18,6	156	1,1	168	25,5	*
PLA3T-7C	60	106	25,0	158	0,4	169	22,8	*

*Não determinado

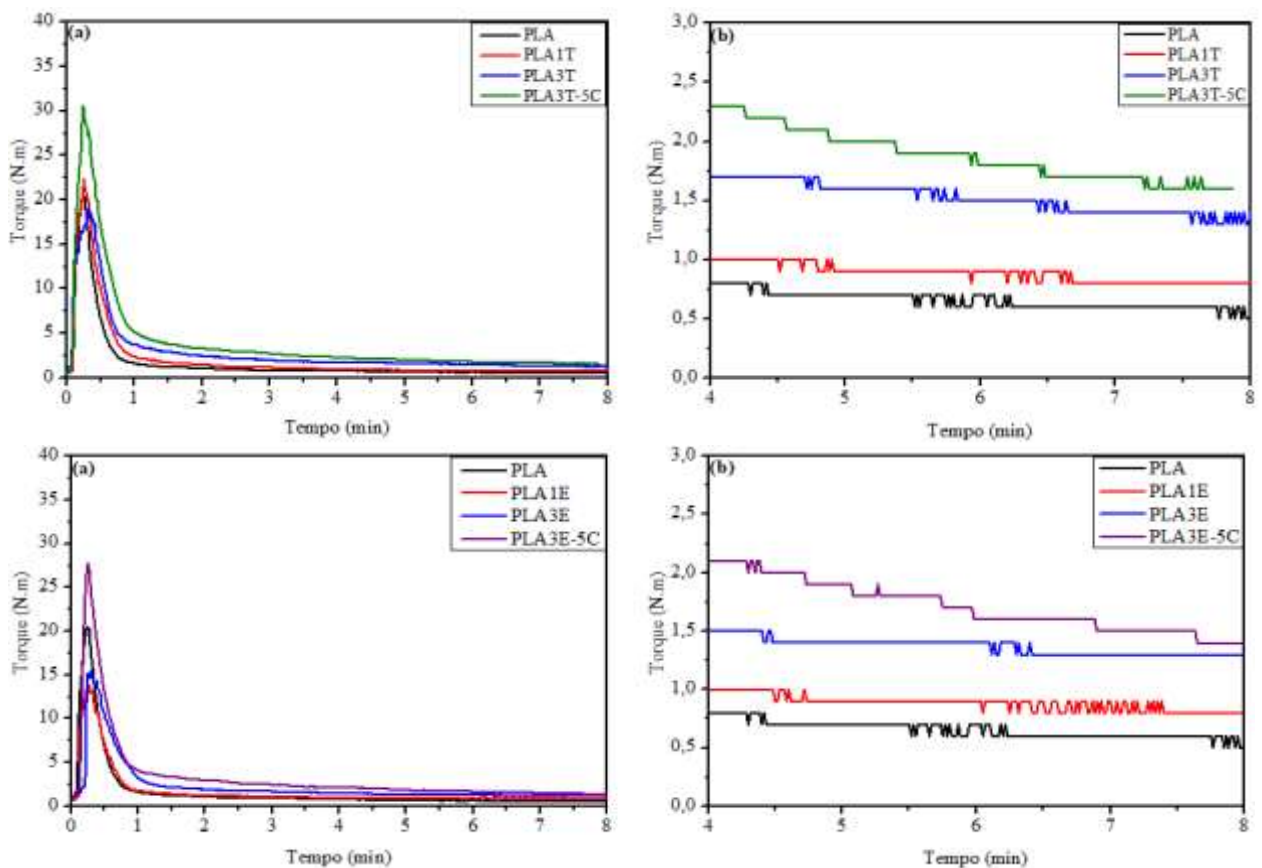
Uma vez que a proporção entre os cristalitos α' / α aumenta com a temperatura [39], infere-se que as populações destes cristalitos possam ser as mesmas para as blendas PLA3T-C, uma vez que a T_{cf, PLA} foi praticamente constante. Este resultado divergiu do encontrado por Lai e colab. [157], que investigaram blendas de PLA/TPU compatibilizadas com APTES, onde a adição de teores de até 5 pcr de APTES não alterou a T_{cf, PLA}. A comparação dos valores de ΔH_{cf, PLA} de PLA e blendas PLA3T-C revelou que, em geral, a presença de EBG aumentou a ΔH_{cf, PLA}, indicando que o processo de crescimento dos cristalitos de PLA possa ter sido favorecido possivelmente devido a mais intensa interação entre as cadeias de PLA-TPU com o aumento do %EBG. Nas curvas das blendas PLA3T-C na faixa de 155-180 °C observou-se a presença de dois picos muito pequenos (respectivamente, um endotérmico e outro exotérmico), seguidos imediatamente do pico de fusão (T_f) principal do PLA a 169 °C. O primeiro pico é atribuído à transformação de fase dos cristalitos α' em α , enquanto o segundo se refere à fusão dos cristalitos α . Os valores de ΔH_{tf} das blendas PLA3T-C foram reduzidos à medida que o %EBG aumentou, o que poderia ser atribuído pela maior interação intermolecular entre PLA-EBG-TPU, a qual teria desfavorecido este processo de transformação de fase. A localização do pico de fusão do PLA foi mantida constante nas blendas PLA3T-C, independentemente do teor de EBG utilizado, com também reportado por Jing e colab. [185]. Zhao e colab. [186] encontraram um resultado semelhante em seu estudo sobre blendas PLA/TPU: 80/20 compatibilizadas por 4,4-metileno diisocianato de difenileno (MDI), onde a variação do teor de MDI de 0 a até 1,6% manteve inalterada a T_f do PLA na blenda PLA/TPU. Por outro lado, a entalpia de fusão (ΔH_f) das blendas PLA3T-C foi influenciada pelo teor de EBG, sendo, em geral, maiores que o valor da blenda PLA3T, o que

sugeriu que EBG possa ter favorecido a cristalização do PLA e possivelmente ter atuado como um agente nucleante durante a cristalização do PLA.

5.6 Avaliação da processabilidade das blendas PLA/TPE na câmara de mistura

A Figura 21 mostra curvas de torque versus tempo (a, c) e curvas magnificadas (b, d) na região de torque estável das blendas de PLA/TPU e PLA/EEt. A Tabela 20 apresenta os valores de torque máximo ($M_{m\acute{a}x}$) e torque estabilizado (M_{est}) do PLA e blendas PLA/TPE. A primeira região da curva torque versus tempo (compreendida entre o zero até o torque máximo) é relativa às etapas de deformação elástica dos grânulos e de dissipação de energia pela combinação de atrito e deformação plástica entre os grânulos, com aumento gradual do torque [187].

Figura 21: Curvas de torque vs. tempo e magnificadas na região de torque estável das blendas PLA/TPU (a,b) e PLA/EEt (c,d)



Na segunda região da curva (após $M_{m\acute{a}x}$), o polímero (ou mistura) se encontra no estado fundido e escoar devido à combinação de esforços de deformação e redução da viscosidade pelo efeito da temperatura, estabilizando os valores de torque após certo tempo de

mistura. A adição do TPU ao PLA teve pouca interferência no processo de pré-fusão do PLA, hipótese embasada pela comparação de $M_{m\acute{a}x}$ de PLA e blendas PLA/TPU, assim como pela semelhança entre as curvas de torque de PLA e destas blendas. Uma possível explicação poderia ser devida à proximidade das temperaturas de fusão de PLA e de TPU (175 °C e 162 °C, respectivamente), o que poderia resultar na fusão destes polímeros em um intervalo de tempo próximo. Em contrapartida, os valores de torque estabilizado (M_{est}) das blendas PLA/TPU foram maiores em relação ao de PLA, sobretudo o exibido pela blenda PLA3T. Este aumento dos valores de M_{est} poder-se-ia atribuir à maior viscosidade de TPU em comparação ao PLA, assim como as blendas PLA/TPU. Aróstegui e Nazábal [98], em sua pesquisa sobre a processabilidade de blendas PBT/EGMA, observaram tendência semelhante, onde a adição de 20% m/m EGMA aumentou o M_{estab} de PBT de ~ 2 para cerca de 12 N.m.

Tabela 20. Valores dos torques máximo e estabilizado do PLA e das blendas PLA/TPE sem e com EBG

Amostra	$M_{m\acute{a}x}$ (N.m)	M_{est} (N.m)
PLA	20,5	0,62
PLA1T	22,3	0,85
PLA3T	19,0	1,42
PLA3T-2C	31,8	1,72
PLA3T-5C	30,5	1,72
PLA3T-7C	29,8	2,00
PLA1E	13,9	0,85
PLA3E	15,5	1,35
PLA3E-5C	27,7	1,52

A incorporação de EEt ao PLA, por sua vez, reduziu os valores de torque no intervalo entre 0 - $M_{m\acute{a}x}$. Esta diminuição poderia ser explicada pela diferença entre os estados físicos de PLA e de EEt durante o processamento. Durante o processo de mistura de PLA e de EEt, o elastômero funde antes do PLA ($T_{f, EEt} \sim 43$ °C), e suas cadeias podem atuar como uma espécie de plastificante entre as cadeias de PLA, o que resultaria nos menores valores de torque. Entretanto, após $M_{m\acute{a}x}$, devido à maior homogeneização entre as cadeias de PLA e de EEt, observou-se que os valores de M_{est} das blendas PLA/EEt aumentaram em comparação com o PLA puro, o que poder-se-ia atribuir à maior viscosidade que EEt apresenta em relação ao PLA puro. Tendência semelhante foi observada por Bijarimi e colab. [188] no processamento de PLA e blendas PLA/polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). O torque máximo de PLA foi reduzido de 44 para 35 N.m com 10% (m/m) de PEBDL na blenda. Entretanto, o torque estabilizado da blenda PLA/PEBDL foi maior do que o do PLA

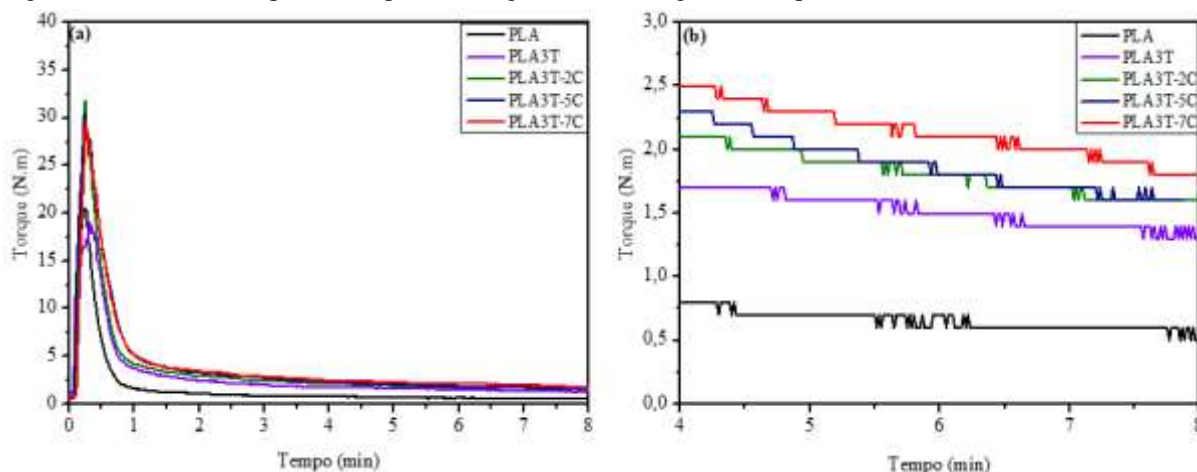
puro, tendência esta também observada neste trabalho na comparação de torque estabilizado entre o PLA e as blendas PLA/EEt.

A compatibilização das blendas PLA/TPE (70/30) com 5%EBG resultou em aumento dos valores de torque, como apontado pelos valores de $M_{\text{máx}}$ e M_{est} . Apesar de EBG ter apresentado a menor viscosidade dentre os polímeros puros (Tab. 13) e de ter fundido abaixo da temperatura de processamento ($T_{f, \text{EBG}} \sim 73 \text{ }^\circ\text{C}$), seu uso não promoveu a plastificação das blendas PLA/TPE, uma vez que não foi observado a redução de seus valores de torque. O aumento dos valores de torque poderia ser atribuído à maior viscosidade das blendas devido à mais intensa interação entre as macromoléculas de PLA e de TPE, conforme sugerido pelas estimativas de tensão interfacial a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tab. 10). Esta maior interação promoveria aproximação das macromoléculas de PLA e de TPE, as quais poderiam formar mais entrelaçamentos entre suas cadeias, o que resultaria em aumento de viscosidade. Um resultado similar foi encontrado por Agrawal e colab. [189] ao estudarem blendas poliamida 6 (PA6)/PEAD (80/20) compatibilizadas por EMAGMA. A adição de 10%EMAGMA à blenda PA6/PEAD aumentou os valores de torque, e este incremento foi atribuído a uma possível reação química entre os grupos epóxi de EMAGMA com os grupos amina ou carboxila da PA6. Em todas as blendas de PLA/TPE sem e com 5%EBG não foi identificado aumento dos valores de torque após este ter se estabilizado. Este resultado sugeriu que a massa molar de PLA e de suas blendas podem ter sofrido mudanças pouco significativas, como também identificado por De Araújo e colab. [190] em seu trabalho de blendas de PLA e copolímeros etileno-éster. Além disto, inferiu-se também a ausência de reações químicas entre PLA, TPEs e EBG, uma vez que os valores de torque não aumentaram após sua estabilização, como também observado pela pesquisa de Lima e colab. [191] sobre blendas de PLA/SEBS.

A Figura 22 mostra as curvas de torque vs. tempo (a) e magnificadas na região de torque estável das blendas PLA3T-C (b) com 3 teores diferentes do agente compatibilizante EBG. Foi observado que a adição de EBG à blenda PLA/TPU (70/30) resultou em aumento do torque em todo o intervalo avaliado. Todas as blendas PLA3T-C apresentaram valores de $M_{\text{máx}}$ muito próximos entre si e superiores ao da blenda sem compatibilizante, o que sugeriu que o teor de EBG não tenha influenciado o processo de fusão de PLA e de TPU, mas somente a presença de EBG. Por outro lado, a comparação dos valores de M_{est} das blendas PLA3T-2C e PLA3T-5C (Tab. 20) indicou que estas blendas possam ter apresentado valores próximos de viscosidade entre si, enquanto a blenda PLA3T-7C exibiu o maior M_{est} . A diferença entre estas blendas poder-se-ia atribuir ao nível de interação intermolecular entre PLA-TPU devido ao %EBG, onde o incremento do teor do compatibilizante resultaria em

maior aproximação das cadeias de PLA-TPU e, portanto, na maior propensão destas a entrelaçarem e a aumentarem a viscosidade da blenda.

Figura 22: Curvas de torque vs. tempo (a) e magnificadas na região de torque estável das blendas PLA3T-C (b)

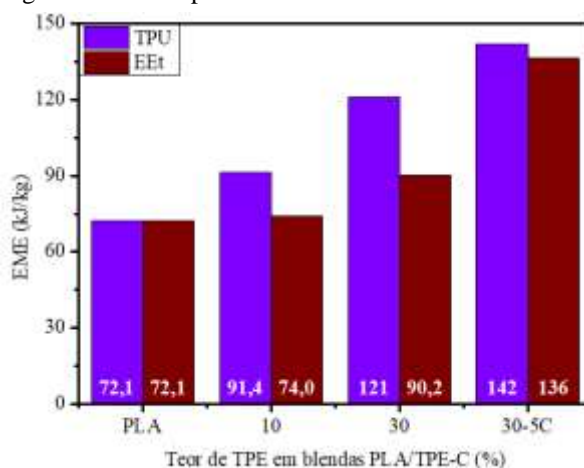


Estes resultados foram semelhantes ao observado por Hou e colab. [192], para blendas PLA/PCL (90/10, m/m) compatibilizadas com até 10 pcr de EMAGMA. O valor de torque estabilizado da blenda PLA/PCL aumentou de 7,5 N.m para 8,5 N.m com 4 pcr de EMAGMA, e de cerca de 9,2 N.m com 10 pcr. Assim como nas blendas PLA/TPE com 10 e 30%TPE, não foi observado aumento dos valores de torque estabilizado, o que sugere que, com maiores teores de EBG, não houve reações químicas entre PLA, TPU e EBG.

A Figura 23 mostra a relação entre a Energia Mecânica Específica (EME) de PLA e blendas PLA/TPE em função do %TPE. A EME é numericamente igual à integral da curva torque vs tempo, e representa a quantidade de energia que é transferida dos rotores ao polímero (ou mistura) durante o processamento. Segundo Silva e colab. [116], torque se relaciona com a viscosidade da amostra durante o processamento. Desta forma, altos valores de torque podem ser atribuídos à alta viscosidade da amostra. Uma vez que a EME é dependente dos valores de torque, pode-se inferir que polímeros com alta viscosidade na temperatura de processamento também apresentem maiores valores de EME. A componente viscosa em elastômeros é mais significativa do que em termoplásticos, o que torna o seu uso mais adequado em aplicações que requeiram absorção e dissipação de energia. Pelo perfil das curvas de viscosidade real vs taxa de cisalhamento (Fig. 13), o TPU e EE apresentaram maior viscosidade do que PLA, e a viscosidade das blendas PLA/TPE (Fig. 14) aumentou com o percentual de TPE. Desta forma, a alta viscosidade promovida pelos elastômeros TPU e EEt associada a uma forte interação intermolecular destes TPEs com as cadeias de PLA, vista

pelos valores de tensão interfacial e Parâmetro de Interação de Girifalco-Good (Tab. 10), resultaria no aumento da EME das blendas PLA/TPE em relação ao PLA puro.

Figura 23: Energia mecânica específica das blendas PLA/TPE em função do %TPE

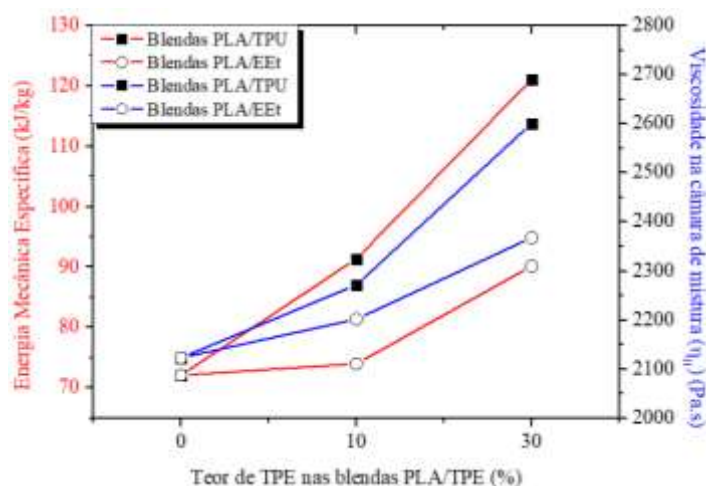


Esta tendência pode ser observada para as blendas PLA/TPU que apresentaram maiores valores de EME em comparação às blendas PLA/EEt mesmo para baixos %TPU. Apesar de o elastômero EEt ter apresentado viscosidade superior à do PLA, o incremento de EME nas blendas PLA/EE com o aumento do %EEt foi muito menor se comparado ao das blendas PLA/TPU. Esta diferença poderia ser explicada pela menor afinidade química entre as cadeias de PLA e EEt (como sugerido pelos valores de tensão interfacial de PLA-EEt a 25 °C e a 190 °C), resultando em menor aproximação das cadeias de PLA e EEt e, portanto, em menor viscosidade. Resultado semelhante também foi encontrado por Djellali e colab. [193] em estudo sobre o comportamento reológico de PLA e blendas PLA/PEBD (80/20) por reometria capilar. Foi observado que a adição de PEBD implicou em pequeno aumento da viscosidade de PLA, o que foi atribuído à baixa afinidade química entre os polímeros, considerando que o PEBD é apolar, e o PLA é um polímero polar. Devido à diferença nas forças intermoleculares, há menor atração entre ambos PLA e PEBD com pouca aproximação entre cadeias e, portanto, pequeno aumento da viscosidade da blenda PLA/PEBD comparada ao PLA puro. A compatibilização das blendas PLA/TPE (70/30) com 5%EBG resultou em aumento dos valores de EME em, pelo menos, 17,4%. Estes resultados indicaram que o uso do agente compatibilizante possivelmente tenha aumentado a viscosidade das blendas, o que poderia ser explicado pela maior aproximação entre as cadeias de PLA e de TPE pelo uso de EBG. Apesar do aumento de EME após o uso de 5%EBG, a blenda PLA3E-5C ainda apresentou menor valor em relação à blenda PLA3T-5C, o que poderia ser atribuído ao fato

de EEt ser menos viscoso que TPU e que as interações entre PLA-EEt-EBG sejam menos intensas comparadas às de PLA-TPU-EBG.

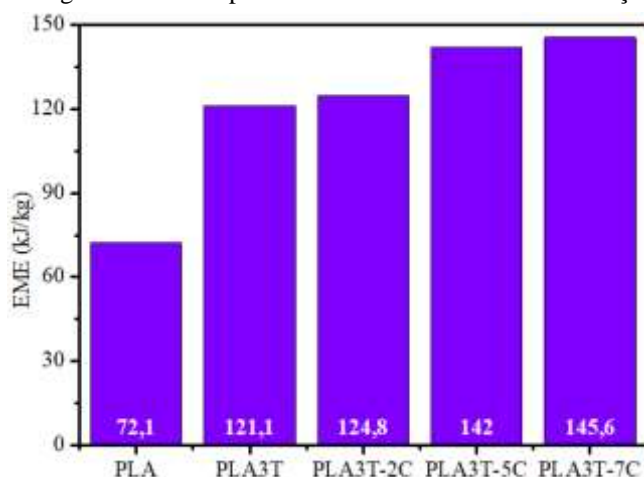
A relação entre os valores de EME e de viscosidade (η_H) em função do %TPE das blendas PLA/TPE é mostrada na Figura 24. As formulações contendo EBG não foram relacionadas, visto que os teores de EBG utilizados foram baixos e este polímero foi considerado um aditivo, como descrito na Subseção 4.2. Os valores de EME e de η_H das blendas PLA/TPE foram influenciados pelo %TPE e o aumento de seus valores foi semelhante, independente do tipo de TPE utilizado. A comparação entre os valores de EME e de η_H das blendas PLA/TPEs apontou que as blendas PLA/TPU apresentaram os maiores valores de ambas os parâmetros, o que poderia ser atribuído à maior viscosidade de TPU em comparação com as viscosidades de EEt e de PLA.

Figura 24: Curvas de EME e viscosidade das blendas PLA/TPE em função do %TPE



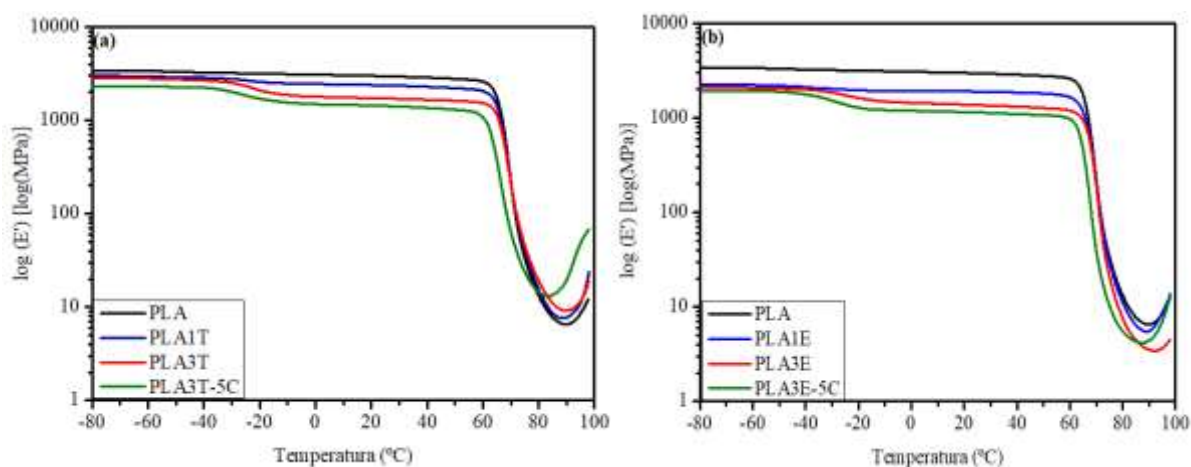
A Figura 25 mostra a dependência de EME das blendas PLA3T-C em relação ao %EBG. As blendas PLA3T e PLA3T-2C apresentaram valores muito próximos de EME, sugerindo que estas blendas devam apresentar viscosidades semelhantes e que o teor de 2,5%EBG pode ter sido insuficiente para alterar a viscosidade da blenda e para aumentar o nível de interações intermoleculares entre PLA-TPU. As blendas PLA3T-5C e PLA3T-7C apresentaram maiores valores de EME comparados ao da blenda não compatibilizada, indicando que estas blendas possivelmente apresentaram maior viscosidade maiores interações intermoleculares, resultando em maior aproximação das cadeias de PLA e TPU. Contudo, na comparação dos valores de EME entre estas blendas. Constatou-se uma pequena diferença entre seus valores (de, aproximadamente, 2,5%), sugerindo que suas viscosidades e densidades de forças intermoleculares possam ser semelhantes.

Figura 25: Energia mecânica específica da blenda PLA3T-C em função do %EBG



5.7 Comportamento viscoelástico das blendas PLA/TPE por análise dinâmico-mecânica

A Figura 26 apresenta o logaritmo do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das blendas PLA/TPU (a) e PLA/EEt (b), e a Figura 27 da blenda PLA3T-C, no intervalo de -80 a 100 °C. Nas curvas $\log E'$ vs T das blendas PLA/TPE foram observados dois platôs, abaixo e acima da região da transição vítrea do TPE, conforme já reportado por Liu e colab. [194] para blendas de PLA/TPU. Tal resultado está de acordo com o tipo de morfologia exibido pelas blendas PLA/TPE (*sea-island*) devido à imiscibilidade entre os domínios de PLA e TPE (Subseção 5.3).

Figura 26: Log E' vs. temperatura das blendas PLA/TPU (a) e PLA/EEt (b)

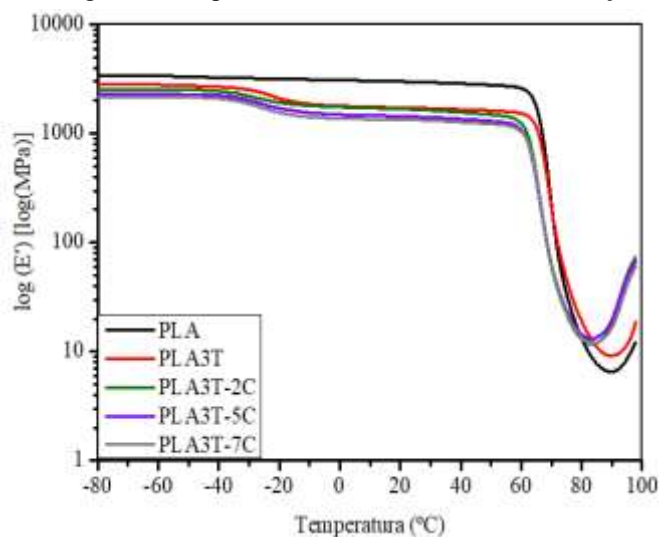
O PLA apresentou maiores valores de E' que as blendas PLA/TPE e seu o módulo manteve-se praticamente constante no intervalo entre -80 a 70 °C. Este comportamento se deve ao fato de o PLA estar no estado vítreo neste intervalo de temperatura no qual as

macromoléculas têm baixa mobilidade segmental com comportamento viscoelástico semelhante ao de um sólido Hookeano. No intervalo entre 70 e 100 °C, há uma diminuição drástica de E' na região de transição vítrea uma vez que as macromoléculas adquirem mobilidade. Nas blendas PLA/TPE há uma leve redução do módulo de E' , na região de transição vítrea (-40 a -10 °C) dos TPEs, devido a flexibilização das cadeias, independentemente do tipo destes, sendo este decréscimo mais pronunciado nas blendas com EEt (Fig. 26b), possivelmente devido à menor afinidade química com o PLA. No intervalo entre -10 a -60 °C, o módulo E' permanece praticamente constante devido à rigidez do PLA, independentemente do tipo de TPE usado. Dados semelhantes foram reportados por Jašo e colab. [179] na investigação do comportamento viscoelástico de blendas PLA/TPU com teores de TPU até 40%. Independentemente do %TPU, os valores do módulo E' foram semelhantes e inferiores, respectivamente, em temperaturas abaixo e acima da transição vítrea do PLA. Em contrapartida, o aumento do %EEt resultou em maior decréscimo dos valores de E' , indicando que a baixa afinidade química entre este TPE e o PLA é mais acentuada com o aumento do %EEt. Yazdaninia e colab. [152] investigaram o comportamento viscoelástico de PLA e blendas PLA/TPU, observando que o uso de TPU reduziu os valores de E' da blenda PLA/TPU e estes foram menores em comparação aos de PLA puro. Hao e colab. [195] estudaram blendas de PLA/terpolímero acrilato de butila-acrilato de etila-metacrilato de glicidila (BA-EA-GMA), observando que o aumento do %BA-EA-GMA diminuiu os valores de E' das blendas PLA/BA-EA-GMA em comparação ao PLA puro. A presença de EBG deslocou a posição dos platôs das curvas E' vs temperatura para a esquerda (Fig. 26a,b), diminuindo em alguns graus ambas as T_g de PLA e de TPU. Este deslocamento pode indicar que o uso do compatibilizante tenha induzido miscibilidade na interface dos domínios de PLA e de TPU, tendência também observada pelo ΔH_{mis} estimado para as blendas PLA/TPU (70/30) sem e com 5%EBG (Tab. 12). Lai e colab. [157], ao estudarem blendas de PLA/TPU compatibilizadas por APTES, reportaram resultado análogo, com a adição de APTES à blenda PLA/TPU (70/30) gerando aumento da compatibilidade dos domínios de PLA e TPU pela aproximação das T_g s dos componentes.

As curvas de $\log E'$ vs temperatura das blendas PLA3T-C (Fig. 27) mostraram que o uso de EBG reduziu os valores de E' das blendas PLA3T-C em toda a faixa de temperatura, o que poderia ser atribuído a uma mais intensa interação intermolecular entre as cadeias de PLA e de TPU. As curvas das blendas PLA3T e PLA3T-2C apresentaram perfis muito semelhantes, o que sugeriu que o baixo teor de EBG utilizado (2,5%EBG) possa ter tido pouca influência na resposta viscoelástica do PLA. Em contrapartida, o aumento do %EBG

reduziu os valores de E' em todo o intervalo de temperatura avaliado, sobretudo para a blenda PLA3T-7C.

Figura 27: Log E' vs. temperatura da blenda PLA3T-C em função %EBG



No intervalo de temperatura entre 0 a 100 °C, as blendas PLA3T-5C e PLA3T-7C apresentam valores de E' muito próximos, o que poderia ser um indicativo de que o nível de modificação da interface PLA-TPE nestas duas blendas seja próximo e maior do que o exibido pela blenda PLA3T-2C. Considerando que as blendas PLA3T-5C e PLA3T-7C apresentaram comportamento elástico semelhante, poder-se-ia inferir, também, que sua capacidade de absorção de energia possa ser próxima.

A Tabela 21 contém valores de E' medidos a 25 °C e a 90 °C, bem como a densidade de entrelaçamentos estimada da fração amorfa (N') das blendas PLA/TPE. Pelos valores de E' , a compatibilização das blendas PLA/TPE (70/30) com 5%EBG decresceu os valores de E' , o que poderia resultar no aumento da resposta elástica das blendas PLA/TPE e de sua capacidade de absorção de impacto. Este resultado poderia ser explicado pela maior interação intermolecular entre PLA e TPE, a qual melhoraria a capacidade de absorção de energia do PLA em blendas PLA/TPE. A densidade de entrelaçamentos relaciona a quantidade de entrelaçamentos formados entre as cadeias da fração amorfa, sendo estimado através do valor de módulo de armazenamento do polímero na região do platô elastomérico em uma curva de E' vs temperatura. Os entrelaçamentos afetam a capacidade de deformação das cadeias da fração amorfa de um polímero quando estas são sujeitas a esforços mecânicos. Uma maior densidade de entrelaçamentos implicaria em que as cadeias ofereceriam maior oposição a serem deformadas quando sujeitas a esforços mecânicos. Desta forma, este parâmetro

influencia importantes propriedades mecânicas, tais como tensão no escoamento, deformação na ruptura e resistência ao impacto. O valor N' estimado (Tab. 21) sugere que o tipo de TPE influenciou significativamente a magnitude desta propriedade. As blendas.

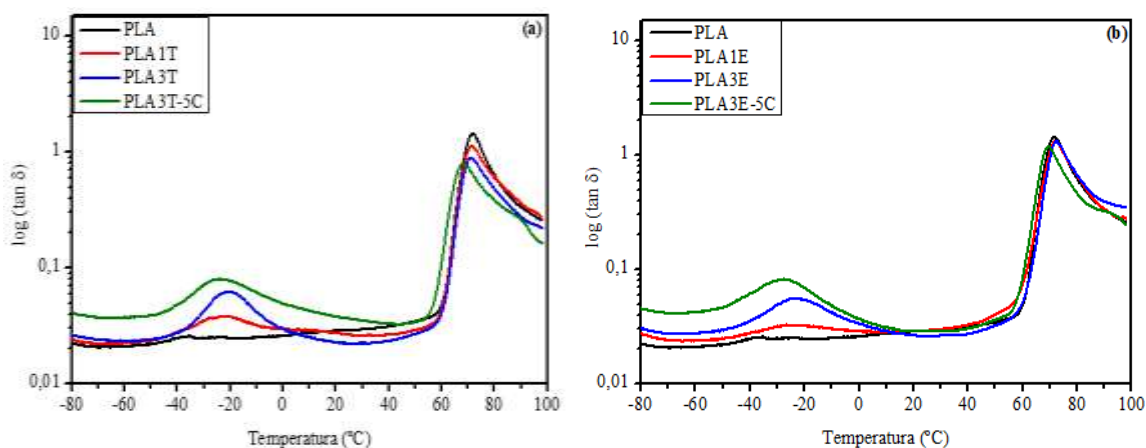
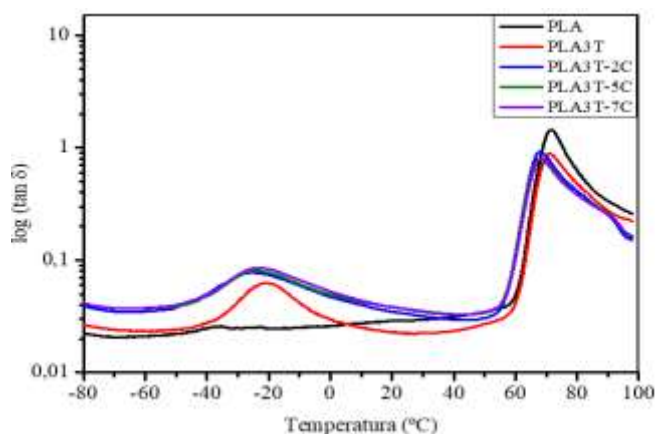
Tabela 21. Módulo de armazenamento (E') a 25 e 90 °C e densidade de entrelaçamentos (N') estimada das blendas PLA/TPE

Amostra	25 °C	90°C	
	E' (MPa)	E' (MPa)	N' (mol/m ³)
PLA	2972	6,6	364
PLA1T	2370	7,8	429
PLA3T	1715	9,2	508
PLA3T-2C	1657	18,2	1005
PLA3T-5C	1425	19,9	1099
PLA3T-7C	1332	16,2	894
PLA1E	1901	5,6	306
PLA3E	1367	3,5	194
PLA3E-5C	1141	4,4	242

PLA/TPU apresentaram maiores valores de N' , enquanto o aumento do %EEt resultou na diminuição deste parâmetro. Uma possível explicação poder-se-ia atribuir à natureza dos estados físicos dos TPEs e ao nível das forças intermoleculares entre PLA e TPEs. Como apontado pelas estimativas de tensão interfacial e Parâmetro de Interação de Girifalco-Good a 90 °C (Tab. 10), PLA e TPU teriam apresentado mais forte interação intermolecular em comparação com PLA e EEt, o que favorecia a maior aproximação das cadeias de PLA e de TPU, resultando em aumento de N' em contraste com o PLA-EEt. Em termos de estados físicos, a 90 °C, somente PLA e TPU se encontram ainda sólidos, com alta mobilidade das cadeias de sua fração amorfa, por estarem esta temperatura se localizar entre suas T_g e T_f ; por outro lado, EEt e EBG se encontram fundidos e com alta mobilidade de suas macromoléculas. Esta diferença entre os estados físicos de PLA e EEt sugere que as macromoléculas deste elastômero apresentem maior mobilidade do que as de PLA (em vista de uma menor viscosidade a esta temperatura), o que dificultaria a formação de nós entre as cadeias das frações amorfas de ambos os polímeros. Como mostrado nas curvas de torque vs tempo de PLA e blendas PLA/EEt da Subseção 5.3, EEt pode ter atuado como um plastificante entre as macromoléculas de PLA, o que também explicaria a diminuição de N' das blendas PLA/EEt com o aumento do %EEt.

A adição de EBG às blendas PLA/TPU e PLA/EE causou um aumento do valor de N' , sobretudo nas blendas PLA3T-5C e PLA3T-7C, o que pode ser devido a uma maior interação intermolecular entre as cadeias do PLA e TPEs pelo EBG. Entretanto, observou-se que 7,5% de EBG reduziu a densidade de entrelaçamento da blenda PLA3T-7C em relação à blenda PLA3T-5C, devido a um possível efeito de plastificação do PLA e TPU pelo EBG. Considerando que a densidade de entrelaçamentos afeta a mobilidade das cadeias da fração amorfa quando sob tensão mecânica, as blendas compatibilizadas com EBG, sobretudo as blendas PLA3T-5C e PLA3T-7C podem apresentar maior absorção de impacto e tensão no escoamento. Comportamento semelhante foi reportado por Komalan e colab. [140] na avaliação do comportamento viscoelástico de blendas PA 6,66/EPDM (70/30) compatibilizadas com copolímero etileno-propileno graftizado com anidrido maleico (EPR-g-AM). O uso de 2,5% (m/m) EPR-g-AM causou um aumento de N' de 123 mol/m³ para 273 mol/m³, enquanto 5% de EPR-g-AM diminuiu para 251 mol/m³. A redução da densidade de entrelaçamentos pelo aumento do %EPR-g-AM, segundo os autores, foi devido ao compatibilizante ter migrado da interface PA 6,66/EPDM para a fase elastomérica da blenda.

As Figuras 28 e 29 mostram, respectivamente, as curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura das blendas PLA/TPU (a) e PLA/EEt (b), e PLA3T-C. O $\tan \delta$ (ou coeficiente de *damping*) é definido como a razão entre os módulos de perda (E'') e de armazenamento (E') de um polímero [196], sendo afetada pelo nível de fricção entre as suas macromoléculas [197]. Este fator reflete a capacidade do polímero em absorver e dissipar energia, que, por sua vez, também está relacionado com sua resistência ao impacto [197]. Uma redução no valor da $\tan \delta$ pode ser atribuída à diminuição de sua rigidez devido ao aumento da capacidade de deformação de suas macromoléculas, o que pode resultar em aumento de sua capacidade de absorver energia. Todas as blendas PLA/TPE apresentaram dois picos de $\tan \delta$ no intervalo avaliado, referentes às temperaturas de transição vítrea (T_g) dos componentes das blendas PLA/TPE. O 1º pico de $\tan \delta$ ($T_{g, TPE}$) foi observado entre -40 °C e 0 °C, e sua posição se manteve praticamente constante em ambas blendas PLA/TPU e PLA/EEt, o que sugeriu que a transição vítrea dos TPEs nas blendas PLA/TPE não foi influenciada pelo %TPE utilizado. O 2º pico de $\tan \delta$ ($T_{g, PLA}$) na região de 55 °C a 80 °C não sofreu deslocamento nas amostras. A compatibilização das blendas PLA/TPE (70/30) com 5%EKG resultou no deslocamento dos picos de $\tan \delta$ e das T_g s de TPE e de PLA para menores temperaturas. A comparação da diferença ($T_{g, PLA} - T_{g, TPE}$) antes e após a adição de 5%EKG indicou que somente a blenda PLA3T-5C possa ter apresentado miscibilidade parcial.

Figura 28: Log tan δ vs. temperatura das blendas PLA/TPU (a) e PLA/EEt (b)Figura 29: Log tan δ vs. temperatura da blenda PLA3T-C em função %EBG

A Tabela 22 contém os valores de T_g e de $\tan \delta$ (medido na T_g) de PLA e TPes das blendas PLA/TPE. Os valores da T_g do PLA e do TPU foram semelhantes aos verificados por Feng e Ye [87] para blendas de PLA/TPU. Em contrapartida, Dogan e colab. [182] para blendas PLA/EMAGMA reportaram que a T_g do PLA diminuiu com o aumento de %EMAGMA, indicando compatibilidade entre os domínios PLA - EMAGMA. De acordo com os dados de $\tan \delta$ e T_g , o aumento do %TPE nas blendas PLA/TPE diminuiu os valores de $\tan \delta$ medidos na $T_{g, PLA}$ em comparação com o valor do PLA puro, sendo esta diminuição independente do tipo de TPE utilizado. Por outro lado, observou-se o uso de TPU promoveu maior redução deste parâmetro, indicando que o TPU seja um tenacificante mais eficiente na melhoria da absorção de impacto do PLA em contraste com EEt. Esta diferença poderia ser atribuída a possível mais intensa interação intermolecular entre PLA-TPU (como sugerido pelas estimativas de tensão interfacial) e por uma mais espessa camada de espessura (Tab. 10). Considerando que $\tan \delta$ influencia a capacidade de absorção de energia de um polímero e sua resistência ao impacto, poder-se-ia inferir que as blendas PLA/TPU, por terem

apresentado menores valores de $\tan \delta$ (ou seja, maior caráter elástico), apresentem maiores valores de resistência ao impacto em contraste com as blendas PLA/EEt.

Tabela 22. Valores de T_g e $\tan \delta$ (DMA) do PLA e blendas PLA/TPE

Amostra	TPE		PLA	
	T_g (°C)	$\tan \delta$	T_g (°C)	$\tan \delta$
PLA	-	-	71,5	1,45
PLA1T	-22,4	0,03	71,5	1,13
PLA3T	-20,6	0,06	71,0	0,88
PLA3T-2C	-25,0	0,08	67,9	0,91
PLA3T-5C	-23,5	0,08	67,8	0,79
PLA3T-7C	-23,3	0,08	68,3	0,80
PLA1E	-26,6	0,03	72,2	1,31
PLA3E	-22,2	0,05	72,7	1,30
PLA3E-5C	-27,7	0,08	69,2	1,19

Os valores de $\tan \delta$ medidos $T_{g,PLA}$ das blendas PLA3T-5C e PLA3E-5C foram menores do que os exibidos por estas mesmas blendas sem compatibilizante, o que sugeriu que o uso de EBG tenha aumentado o caráter elástico do PLA e sua capacidade de absorção de energia. Kumar e colab. [198] reportaram resultado semelhante em investigação sobre blendas de PLA/PBAT compatibilizadas com metacrilato de glicidila (GMA), em que a adição de 5%GMA à blenda PLA/PBAT decresceu os valores de $\tan \delta$ (comparados ao do PLA puro) e também reduziu a diferença entre as T_g s dos componentes da blenda. O aumento do teor do compatibilizante nas blendas PLA3T-C reduziu a temperatura do pico de $\tan \delta$ do PLA e diminuiu a $T_{g,PLA}$, o que poderia ter resultado em um pequeno aumento da miscibilização entre os domínios de PLA e de TPU, como sugerido pela estimativa dos valores de ΔH_{mis} das blendas PLA3T e PLA3T-C (Tab. 12). Este resultado foi semelhante ao reportado por Hong e colab. [88] em sua pesquisa sobre blendas de PLA/TPU, onde o aumento do %TPU na blenda resultou na aproximação dos picos de $\tan \delta$ de PLA e de TPU, a qual foi atribuída à miscibilidade parcial entre estes polímeros. Su e colab. [199], ao pesquisarem blendas de PLA/copolímero etileno-octeno *graftizado* com metacrilato de glicidila (mPOE), observaram que os picos de $\tan \delta$ relativos às T_g s dos componentes foram aproximados com o aumento do %mPOE, indicando a formação de miscibilidade parcial entre os domínios devido à possível reação química entre os grupos epóxi de mPOE com as carbonilas das terminações de cadeia de PLA. Os valores da $T_{g,PLA}$ nas blendas PLA3T-C

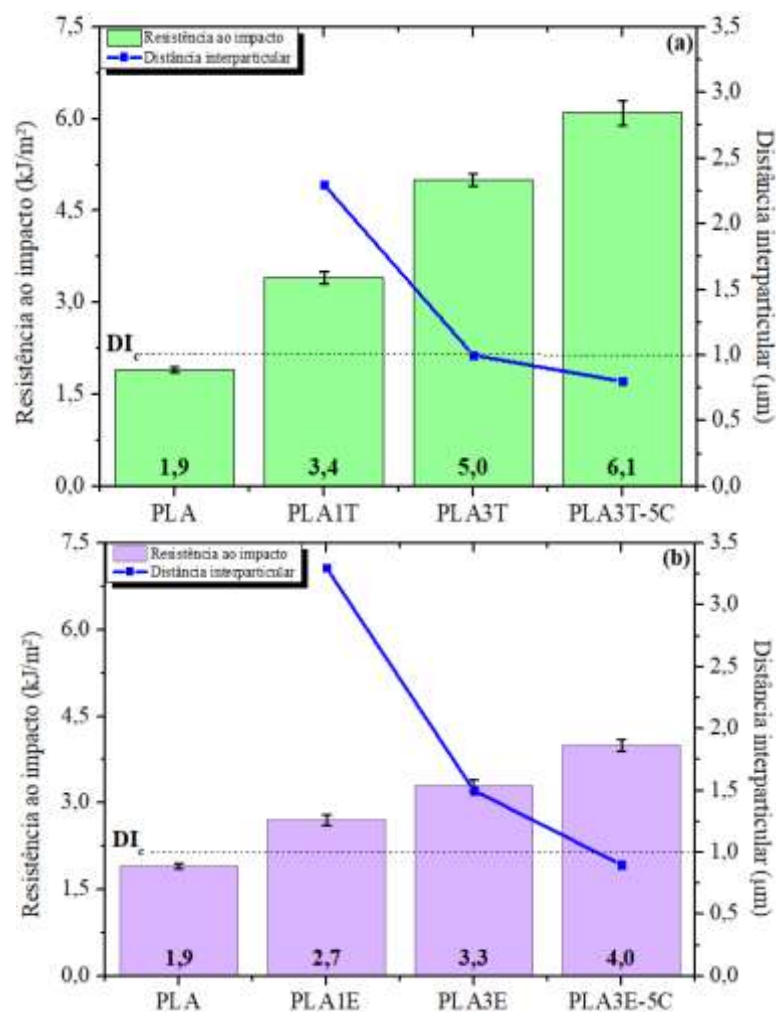
sugeriram que somente a presença de EBG, e não o %EBG, influenciou esta transição térmica. Por outro lado, a magnitude da $\tan \delta$ na $T_{g,PLA}$ foi influenciada pelo %EBG nas blendas PLA3T-C, com as blendas PLA3T e PLA3T-2C tendo valores praticamente idênticos, enquanto que as blendas PLA3T-5C e PLA3T-7C apresentam valores próximos e menores do que o da blenda PLA3T. Desta forma, a diminuição da $\tan \delta$ com o aumento do %EBG implicaria que a resistência ao impacto das blendas PLA3T-5C e PLA3T-7C possam ser próximas e, ao mesmo tempo, superiores ao das demais blendas.

5.8 Influências do tipo de TPE e de EBG na tenacificação do PLA

A Figura 30 mostra os gráficos de resistência ao impacto e distância interparticular (DI) de blendas PLA/TPU (a) e PLA/EEt (b) sem e com 5% de EBG. O PLA é um polímero biodegradável conhecido por sua baixíssima tenacidade na temperatura ambiente em função de se encontrar no estado vítreo, apresentando valores de resistência ao impacto abaixo de $4,0 \text{ kJ/m}^2$ [155,200-202]. A resistência ao impacto do PLA aumentou gradativamente com a incorporação e aumento do teor de TPE à blenda PLA/TPE. Em baixo percentual de TPE (blendas de PLA com 10%TPE), a presença de TPE aumentou a resistência ao impacto do PLA em, pelo menos, 40%, enquanto que nas blendas com alto percentual de TPE (blendas PLA com 30%TPE), o ganho em resistência ao impacto foi de, no mínimo, 73,7%. A relação entre a resistência ao impacto e o percentual de TPE na blenda PLA/TPE também foi objeto de estudos de Jašo e colab. [179], que reportam que o aumento do teor de TPU melhorou a resistência ao impacto de PLA de $3,4$ para $5,9 \text{ kJ/m}^2$ (blenda PLA/TPU: 90/10) e para $7,3 \text{ kJ/m}^2$ (PLA/TPU: 70/30). Por outro lado, Feng e colab. [121], ao estudarem a tenacificação de PLA por POE variando teores de POE de 0-20%POE, observaram que a resistência ao impacto do PLA ficou praticamente constante (entre $5\text{-}8 \text{ kJ/m}^2$, aproximadamente), o que foi atribuído a valores de distância interparticular muito próximos entre si para as diferentes blendas PLA/POE. A diferença de valores de resistência ao impacto das blendas PLA/TPU e PLA/EEt poderia ser atribuída à espessura da interface PLA-TPE e ao tamanho e distribuição das partículas de TPE na matriz de PLA. Como mostrado na Tab. 10, as estimativas de tensão interfacial e espessura de interface para PLA/TPU e PLA/EEt indicaram que as blendas PLA/TPU exibiram menor tensão interfacial e a maior espessura de interface, o que poderia resultar em uma melhor transferência de esforços do TPU para o PLA. Além disto, como mostrado nas micrografias de MEV da Fig. 15 e pelos resultados de diâmetro médio de partícula (d_n) (Tab. 15), as blendas PLA/TPU apresentaram menores d_n e melhor distribuição

de suas partículas na matriz de PLA em comparação com as blendas PLA/EEt, o que conferiria às blendas PLA/TPU melhor capacidade de absorção de impacto, resultado similar este observado na pesquisa de Han e Huang [203] sobre a tenacificação de PLA pela incorporação de TPU.

Figura 30: Resistência ao impacto e distância interparticular das blendas PLA/TPU (a) e PLA/EEt (b) sem e com 5% EBG



A Análise de Variância (ANOVA) e a Comparação Múltipla de Médias (CMM) foram empregadas para determinar o tipo e o teor de TPE que resultam na maior resistência ao impacto do PLA, e seus resultados se encontram no Anexo I (respectivamente, Tabela AI – 1 e Figura AI – 1). As blendas PLA/TPE apresentaram diferenças significativas entre os teores 0 (PLA puro), 10 e 30% TPE, com as blendas PLA/TPU apresentando os maiores resultados de resistência ao impacto, sobretudo na blenda PLA3T.

A compatibilização das blendas PLA/TPE (70/30) com 5%EBG aumentou a resistência ao impacto do PLA em, pelo menos, 22%, com maior nível de tenacificação

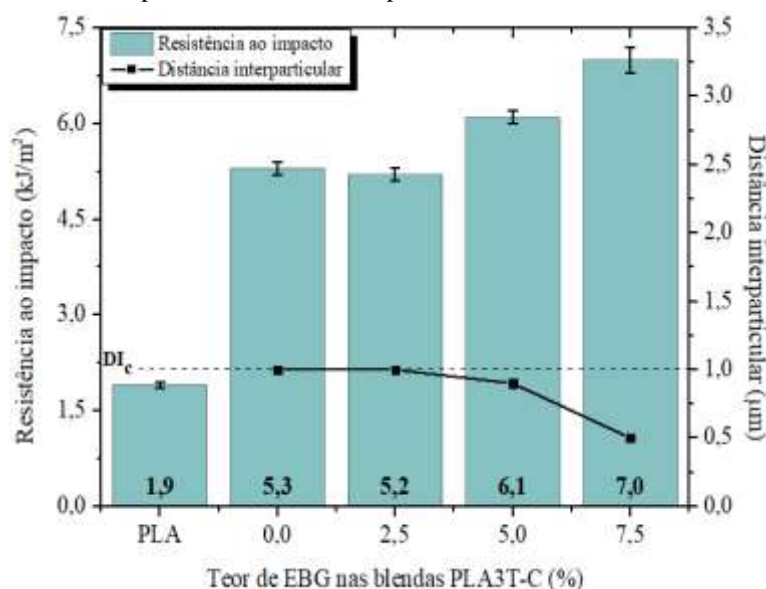
observados na blenda PLA3T-5C. Estes resultados são atribuídos a uma mais forte interação interfacial entre os domínios PLA-TPE com a adição de EBG (como apontado pelos baixos valores de tensão interfacial entre PLA-TPU, PLA-EBG e TPU-EBG da Tab. 10), em conjunto com a redução do tamanho de partículas de TPE (Tab. 15) e do aumento da adesão destas à matriz de PLA (Fig. 15). Similar à melhoria da absorção de impacto das blendas de PLA/TPE pela compatibilização com EBG, Su e colab. [199] ao estudarem blendas de PLA com POE-g-GMA observaram que a *graftização* de GMA na estrutura de POE melhorou a interação interfacial entre PLA-POE, a qual foi atribuída à melhoria da resistência ao impacto do PLA. Kumar e colab. [198] reportam resultado similar ao estudarem o efeito da compatibilização de blendas PLA/PBAT com metacrilato de glicidila (GMA), onde a adição de 3% m/m GMA à blenda de PLA com 25% m/m PBAT resultou no aumento da resistência ao impacto de 50,44 para 63,85 J/m, e a adição de 5% m/m GMA a esta mesma blenda aumentou a resistência ao impacto para 76,56 J/m. Os resultados de ANOVA (Tab. AI – 2) e CMM (Fig. AI – 2) revelaram que a compatibilização 5% de EBG influenciou significativamente a resistência ao impacto das blendas PLA com 30%TPE. O tipo de TPE utilizado teve interação sinérgica com a adição de 5% de EBG, com a blenda PLA3T-5C apresentando a maior resistência ao impacto dentre as avaliadas.

A distância interparticular (DI) é um parâmetro empregado no Critério de Tenacificação de Wu [116] para a análise da tenacificação de blendas poliméricas binárias com elastômeros, sendo diretamente proporcional ao tamanho médio de partícula (d_n) e decrescendo com o aumento da fração volumétrica da segunda fase (V_E) (Eq. 9.1, Subseção 2.6). A redução de d_n e o aumento de V_E podem reduzir a DI e aumentar a resistência ao impacto da blenda, resultando na tenacificação da blenda se a DI for inferior à DI crítica (DI_c) (característica de cada matriz polimérica) [205]. Os resultados de DI (Fig. 30) foram ao encontro do previsto pelo Critério de Tenacificação de Wu, onde os valores de DI decresceram com o aumento %TPE nas blendas PLA/TPE. A incorporação de 10%TPE não acarretou a tenacificação do PLA, visto que os valores de DI para as blendas PLA/TPU e PLA/EEt foram superiores ao DI_c do PLA ($DI_c \approx 1,0 \mu\text{m}$) [16] (linha tracejada). O aumento do teor de TPE nas blendas PLA/TPE (blendas PLA/TPE: 70/30) decresceu os valores de DI, o que poderia ser explicado pela aproximação das partículas de TPE devido ao maior diâmetro destas, tendência esta também observada em outros trabalhos sobre blendas poliméricas com TPEs [117,203,206,207]. Apesar da diminuição da DI pelo aumento do %TPE, as blendas PLA/TPE com 30%TPE não foram consideradas tenazes, e atingiram, no máximo, a transição frágil-dúctil (TFD), o que poderia ser devido à combinação do tamanho

das partículas ainda ser elevado e a distribuição de tamanho das partículas não ter sido reduzido com o aumento do %TPE (Tab. 15). A compatibilização das blendas com 5%EBG reduziu a DI, o que pode ter sido resultado da diminuição do tamanho de partícula e melhor homogeneidade de tamanho de partícula, com a blenda PLA3T-C se tornando tenaz e a blenda PLA3E-5C atingindo a TFG. A relação entre compatibilização de uma blenda imiscível e a DI também foi estudada por Feng e colab. [121], que observaram que adição de até 20%POE ao PLA não resultou em tenacificação da blenda, uma vez que a distância interparticular foi superior à distância interparticular crítica; entretanto, a incorporação de apenas de 5%POE-g-GMA ao PLA acarretou sua tenacificação.

A Figura 31 mostra os valores de resistência ao impacto e de distância interparticular (DI) em função do teor de EBG das blendas PLA3T-C. Os valores de resistência ao impacto e DI das blendas PLA3T e PLA3T-2C foram praticamente os mesmos. Apesar do tamanho médio das partículas de TPU na blenda PLA3T ter sido reduzido após o uso de 2,5%EBG (Tab. 16), o nível de interação intermolecular entre PLA e TPU pode ter sido praticamente o mesmo, sugerindo que o %EBG utilizado teve pouca influência na interação de PLA-TPU, o que resultaria em semelhante transferência de esforços de TPU para PLA entre as blendas.

Figura 31: Resistência ao impacto e densidade interparticular da blenda PLA3T-C em função do %EBG



Por outro lado, o aumento do %EBG nas blendas PLA3T-C de 2,5%EBG para 5,0 e 7,5%EBG acarretou em maior capacidade do PLA em absorver energia, resultando no aumento de resistência ao impacto em 22% (blenda PLA3T-5C) e em 40% (blenda PLA3T-7C) em comparação à blenda sem compatibilizante (blenda PLA3T). A maior capacidade de

absorção de energia do PLA nestas blendas poderia ser explicada pelo menor tamanho de partícula de TPU (uma vez que o aumento do %EBG reduziu o tamanho médio das partículas de TPU e sua DI, diminuindo a propensão de um caminho preferencial de trinca) e à maior interação intermolecular entre PLA-TPU pelo uso de EBG (visto que PLA e TPU apresentaram elevada interação devido à sua baixa tensão interfacial, e que o uso de EBG também resultou em baixas tensões interfaciais entre PLA-EBG e TPU-EBG). Desta forma, a eficiência da transmissão de esforços mecânicos de TPU para a matriz de PLA pode ter sido aprimorada à medida que mais EBG foi adicionado às blendas PLA3T-C.

O efeito do teor de compatibilizante na resistência ao impacto de blendas de PLA/TPE também foi estudado por Zhao e colab. [186], que avaliou blendas PLA/TPU (80/20) compatibilizadas por 4,4-metileno diisocianato de difenileno (MDI), onde a adição de 0,4%MDI aumentou a resistência ao impacto da blenda PLA/TPU de 54,2 para próximo a 80 kJ/m², enquanto que 0,8%MDI aumentou drasticamente a resistência ao impacto de 54,2 para cerca de 105 kJ/m². Wu e Zhang [207] estudaram a compatibilização de blendas de PLA com 10% m/m PBAT com diferentes %EMAGMA. PLA puro apresentou resistência ao impacto inferior a 4 kJ/m², sendo aumentada para 4,4 kJ/m² após a adição de 10%PBAT. A adição de 8%EMAGMA aumentou drasticamente a resistência ao impacto da blenda PLA/PBAT: 90/10 para 45,2 kJ/m² e, com 15%EMAGMA, para 61,9 kJ/m² (13 vezes o valor original da blenda sem compatibilizante). A influência do teor de compatibilizante na resistência ao impacto de blendas poliméricas também foi objeto de estudos de Ma e colab. [208], que avaliaram blendas de PET/EMAGMA com PET *graftizado* com acrilato de metila (PET-g-PMA). Os autores fixaram o %EMAGMA em 20% m/m e variaram o teor de PET-g-PMA na blenda PET/EMAGMA. A adição de 2%PET-g-PMA à blenda sem compatibilizante aumentou a resistência ao impacto de 14,7 para próximo a 17 kJ/m² e a adição de 6%PET-g-PMA resultou no aumento para cerca de 19 kJ/m². A ANOVA e a CMM foram empregadas para determinar o teor de EBG para obter a melhor a blenda PLA3T-C com resistência ao impacto. Pelos dados da ANOVA (Tab. AI - 3) não há diferença significativa entre a blenda não compatibilizada e a PLA3T-2C, enquanto nas demais se observa diferenças significativas entre si. A avaliação por CMM (Fig. AI - 3) corroborou a observação que a blenda PLA3T-7C maior resistência ao impacto para o PLA.

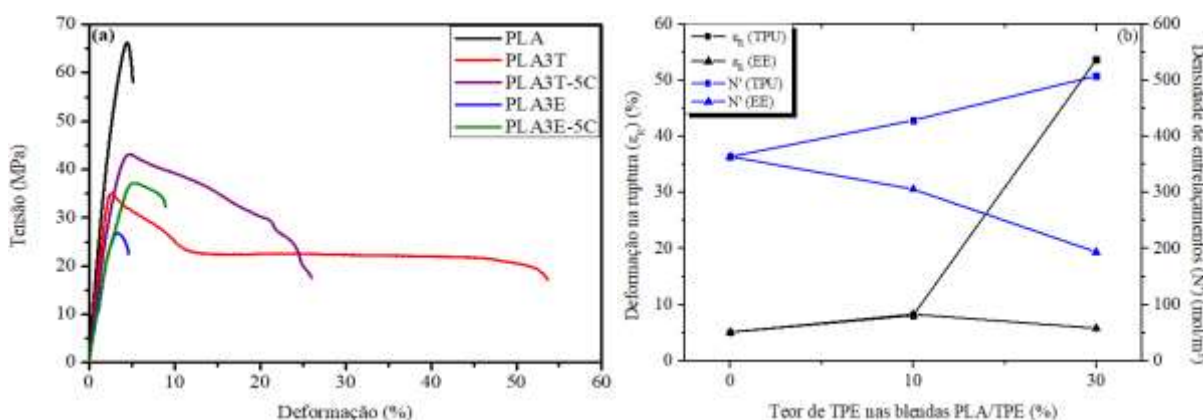
A distância interparticular (DI) das blendas PLA3T-C (Fig. 31) foi reduzida à medida que o %EBG aumentou nas blendas PLA3T-C, sendo o decréscimo mais significativo da blenda PLA3T-5C para a blenda PLA3T-7C (em torno de 50%). Uma vez que as blendas PLA3T e PLA3T-2C somente atingiram a transição frágil-dúctil, estas não foram

consideradas tenazes, enquanto as blendas PLA3T-5C e PLA3T-7C foram consideradas tenazes. De acordo com a tendência observada entre o %EBG na blenda PLA3T-C e DI, esperar-se-ia que teores de EBG acima de 7,5%EBG continuem a diminuir a DI. Entretanto, segundo Nagarajan e colab. [209], para blendas de poli (tereftalato de trimetileno) (PTT)/PLA compatibilizadas com EMAGMA, a DI tende para um patamar e permanece constante após certo teor compatibilizante utilizado. Acima deste valor, a interface não é mais modificada pelo agente compatibilizante, e podem-se formar pequenas partículas com aparecimento de uma terceira fase na blenda. Desta forma, com base nesta informação, neste trabalho pode-se supor que o maior teor avaliado de EBG não foi suficiente para se atingir o valor crítico de EBG capaz de estabilizar a DI das blendas PLA3T-C com base na ausência de partículas de EBG na micrografia de MEV (Fig. 16d).

5.9 Comportamento mecânico na tração de PLA e blendas PLA/TPE

A Figura 32 mostra as curvas tensão versus deformação (a) e deformação na ruptura versus densidade de entrelaçamentos (b) a 25 °C do PLA e blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE. O comportamento na tração do PLA se deve a não mobilidade de segmentos macromoleculares, uma vez que a 25 °C se encontra no estado vítreo abaixo da T_g . A pequena deformação plástica do PLA se observa devido ao fato de apresentar ponto de escoamento, e a tensão de escoamento ser levemente superior a tensão de ruptura, o que confere ao polímero alguma tenacidade.

Figura 32: Curvas tensão-deformação do PLA e blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE (a) e deformação na ruptura e densidade de entrelaçamento em função do tipo e teor de TPE (b)



Tal comportamento não foi observado por Bedó e colab. [211] para blendas de PLA/TPU cuja curva tensão-deformação do PLA não apresentou ponto de escoamento. A

incorporação de elastômeros (TPE) confere ao PLA uma maior tenacidade, com redução do módulo elástico, resistência à tração e tensão na ruptura do PLA e, aumentou da deformação plástica ou na ruptura. As mudanças no comportamento mecânico do PLA com TPE se deve ao caráter elástico do elastômero pela maior flexibilidade das cadeias temperatura ambiente, uma vez que este se encontra acima da sua temperatura de transição vítrea.

A Tabela 23 contém os valores das principais propriedades mecânicas na tração de PLA e blendas PLA/TPE com 10 e 30%TPE. Conforme esperado, o PLA apresentou os maiores valores de módulo elástico, resistência à tração e tensão na ruptura, e menor deformação, conforme já relatado na literatura [123,188,210].

Tabela 23. Propriedades mecânicas de tração e parâmetro K de blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE

Amostra	E (GPa)	σ_{esc} (MPa)	ϵ_{esc} (%)	σ_{RT} (MPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	K
PLA	2,2 ± 0,2	67,0 ± 3,4	4,4 ± 0,6	69,0 ± 3,0	60,0 ± 5,7	5,1 ± 0,4	-
PLA1T	2,2 ± 0,1	56,2 ± 1,8	3,2 ± 0,1	56,2 ± 1,8	35,2 ± 2,6	8,1 ± 0,3	0,8
PLA3T	1,8 ± 0,1	35,6 ± 0,5	2,8 ± 0,1	35,6 ± 0,5	14,8 ± 1,1	53,7 ± 0,8	1,1
PLA1E	2,1 ± 0,1	46,9 ± 1,5	2,9 ± 0,1	46,9 ± 1,5	33,3 ± 2,8	8,2 ± 0,5	1,3
PLA3E	1,4 ± 0,1	29,3 ± 1,8	3,2 ± 0,2	29,3 ± 1,8	22,7 ± 0,9	5,8 ± 0,4	1,1

E: módulo elástico; σ_{esc} : tensão no escoamento; ϵ_{esc} : deformação no escoamento; σ_{RT} : resistência à tração; σ_R : tensão na ruptura; ϵ_R : deformação na ruptura.

Jing e colab. [185], em estudo sobre o comportamento mecânico de blendas PLA/TPU, inferiram que a menor resistência à tração do TPU em comparação ao PLA seria a causa das blendas PLA/TPU apresentarem menor resistência mecânica. Mi e colab. [212], ao investigarem blendas de PLA/TPU observaram que o módulo elástico do PLA reduziu com o aumento de TPU na blenda, cerca de 1500 MPa para 750 MPa para 50% de TPU, enquanto a deformação na ruptura chegou a quase 600%. Feng e colab. [121], para blendas de PLA/POE, reportaram que 20% de POE reduziu o módulo elástico do PLA de 2,1 para 1,4 GPa e a resistência à tração de 71,4 para 39,5 MPa. A diferença entre os valores de módulo elástico, resistência à tração e tensão na ruptura das blendas de PLA/TPU e PLA/EEt pode ser explicada em parte pela afinidade química entre as cadeias de ambos pares de polímeros. As cadeias de PLA e TPU apresentam grupos polares e, portanto, maior interação química e entrelaçamento de cadeias, bem como pela maior espessura da interface PLA-TPU, em contraste as cadeias de PLA e EEt (Tab. 10). A ANOVA e a CMM (Anexo II) indicou que a interação tipo-teor de TPE foi significativa para todas estas propriedades, com exceção do

módulo elástico para o qual houve diferença significativa entre os valores do PLA e das blendas com 10%TPE.

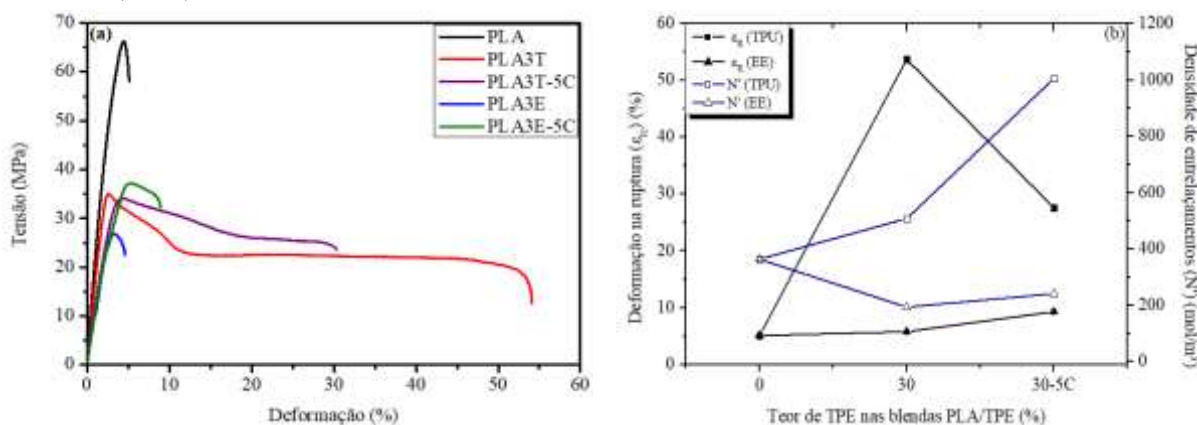
O ponto de escoamento do PLA foi influenciado pela sinergia entre tipo e percentual de TPE (resultados ANOVA e CMM, Anexo II), ocorrendo diminuição da tensão de escoamento e aumento da deformação no escoamento em maiores %TPE, tendências também reportadas por Li e Shimizu [210] e Zhao e colab. [89]. As blendas PLA/TPU apresentaram maiores tensões no escoamento em relação às blendas PLA/EEt, o que sugere uma maior interação intermolecular entre cadeias do PLA e TPU, e contribui para maior capacidade de absorção de energia dentro do regime elástico de deformação. Além disto, os menores valores de diâmetro de partículas de TPU (comparados aos de EEt) (Tab. 15) podem ter favorecido o aumento da capacidade de absorção de energia das blendas PLA/TPU. Estes resultados estão em concordância com os resultados de resistência ao impacto das blendas PLA/TPU, onde as blendas PLA/TPU apresentaram a maior capacidade de absorção de energia em contraste com as blendas PLA/EEt. Em contrapartida, a deformação no escoamento das blendas PLA/TPE foi muito pequena, tendo sido praticamente idêntica para as blendas PLA/TPE com 10%TPE e um pouco maior nas blendas PLA3E. Uma explicação para a maior capacidade de deformação elástica das blendas PLA/EE pode ser atribuída à menor estabilidade térmica e mecânica dos cristalitos de EEt ($T_f = 43\text{ °C}$), que por ser elastômero apresenta cristalitos muito pequenos, e em pequena quantidade. Desta forma, quando as blendas PLA/EEt são sujeitas a esforços de tração, os cristalitos de EEt podem vir a ser destruídos pela ação conjunta da tensão mecânica e temperatura, resultando ganho na deformação no escoamento do PLA. O parâmetro K (*weightage factor*) do modelo de Nicolais-Narkis, obtido considerando os valores das resistências à tração da blenda, da matriz e da fração volumétrica da fase dispersa, pode ser empregado para inferir o nível de interação intermolecular entre as fases de uma blenda, onde $K = 0$ indica altíssima adesão e $K = 1,21$ uma adesão interfacial muito pobre. As blendas PLA/TPU apresentaram os menores valores do parâmetro K (Tab. 23) em relação as blendas PLA/EEt, o que foi também observado com relação aos valores estimados de tensões interfaciais e Parâmetro de Interação de Girifalco-Good de PLA/TPU e PLA/EEt (Tab. 10).

As curvas de deformação na ruptura (ϵ_{rup}) e densidade de entrelaçamentos da fração amorfa (N') (medida a 90 °C) das blendas PLA/TPE em função do tipo e percentual de TPE (Fig. 32b) sugerem que o tipo de TPE influenciou ambas as propriedades. As blendas PLA/TPU apresentaram maiores valores de ambos ϵ_{rup} e N' com a incorporação de TPU na blenda, o que pode ser atribuído à combinação da maior interação intermolecular entre os polímeros e aumento da viscosidade da blenda. Durante o ensaio de tração, as cadeias das

frações amorfas do PLA e TPU são estiradas, sendo as do elastômero mais alongadas devido à maior flexibilidade destas em comparação com as de PLA, o que aumenta a deformação da blenda PLA/TPU. Em contrapartida, o aumento de EEt na blenda PLA/EEt gradativamente reduziu N' , apesar do pequeno aumento da deformação na ruptura. Este resultado pode ser relacionado à mudança do estado físico do EEt, visto que no ensaio de tração (a 25 °C) este se encontra no estado elastomérico, entre as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_f), e a 90 °C (temperatura onde N' foi estimada) o EEt se encontra no estado fundido. Desta forma, a 90 °C, há redução da interação intermolecular entre as cadeias de EEt e PLA, e o EEt atua como um possível plastificante, o que dificulta a formação de entrelaçamentos entre as cadeias de ambos PLA e EEt.

A Figura 33 mostra as curvas de tensão versus deformação (a) e deformação na ruptura versus densidade de entrelaçamentos (b) das blendas PLA/TPE sem e com 5% de EBG. A compatibilização das blendas PLA/TPE (70/30) com 5%EBG implicou na diminuição dos valores de módulo elástico e no aumento da resistência à tração, o que poderia ser atribuído ao aumento do caráter elástico das blendas devido ao uso de EBG, como sugerido pelos valores de módulo de armazenamento (Fig. 26) e de $\tan \delta$ (Fig. 28).

Figura 33: Curvas tensão-deformação (a) e deformação na ruptura e densidade de entrelaçamento (b) das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG



A Tabela 24 apresenta os valores das principais propriedades mecânicas. Lai e colab. [158], ao compatibilizarem blendas PLA/TPU (70/30), reportaram que a adição de 5 pcr APTES reduziu o módulo elástico da blenda PLA/TPU de 1249 para 892 MPa, enquanto Feng e colab. [121], ao investigarem as blendas PLA/POE e PLA/POE *graftizado* com metacrilato de glicidila (GMA), observaram que o uso de POE-g-GMA acarretou maiores valores de resistência à tração em comparação com o uso de POE. Os resultados de ANOVA (Anexo II) indicaram que somente o tipo de TPE e o teor de 5% de EBG influenciaram

significativamente o módulo elástico, e a interação tipo de TPE-presença de EBG não foi significativa, enquanto a CMM das blendas PLA/TPE (70/30) indicou diferença significativa entre as blendas sem e com 5% de EBG. O ponto de escoamento e a resistência à tração das blendas PLA/TPE foram deslocados para maiores valores de tensão e deformação após a compatibilização. Esta mudança poderia ser explicada pela maior absorção de energia das blendas PLA/TPE-5C dentro do campo de deformação elástico, bem como pela maior capacidade de absorção de energia por impacto (ver impacto Izod, Fig. 30). Lin e colab. [69], em investigação sobre compatibilização da blenda PLA/TPU com diferentes teores de EMAGMA, observaram diferentemente que 5%EMAGMA reduziu a tensão no escoamento da blenda PLA/TPU e praticamente não modificou a deformação no escoamento.

Tabela 24. Propriedades mecânicas de tração e parâmetro K de blendas PLA/TPE sem e com 5% de EBG

Amostra	E (GPa)	σ_{esc} (MPa)	ϵ_{esc} (%)	σ_{RT} (MPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	K
PLA	2,2 ± 0,2	67,0 ± 3,4	4,4 ± 0,6	69,0 ± 3,0	60,0 ± 5,7	5,1 ± 0,4	-
PLA3T	1,8 ± 0,1	35,6 ± 0,5	2,8 ± 0,1	35,6 ± 0,5	14,8 ± 1,1	53,7 ± 0,8	1,1
PLA3T-5C	1,4 ± 0,1	49,4 ± 3,0	4,7 ± 0,4	49,4 ± 3,0	24,7 ± 1,9	27,6 ± 1,0	0,6
PLA3E	1,4 ± 0,1	30,0 ± 1,5	3,2 ± 0,2	30,0 ± 1,5	22,7 ± 0,9	5,8 ± 0,4	1,1
PLA3E-5C	1,0 ± 0,3	41,8 ± 3,8	6,7 ± 0,5	41,8 ± 3,8	41,4 ± 2,5	9,3 ± 0,5	0,8

Os resultados de ANOVA (Anexo II) indicaram que os fatores “tipo de TPE” e “teor de 5% de EBG” influenciaram significativamente a resistência à tração, a tensão e deformação no escoamento, com a interação “tipo TPE-5%EBG” sendo significativa somente na deformação no escoamento. Os resultados de CMM (Anexo II) apontaram que houve diferença significativa nas médias de resistência à tração e tensão e de deformação no escoamento entre as blendas PLA3T e PLA3E sem e com 5%EBG.

O ponto de ruptura das blendas PLA/TPE (70/30) foi modificado pelo tipo de TPE e pelo uso do compatibilizante EBG. As blendas PLA/TPU apresentaram aumento na tensão de ruptura de quase 100% (de 14,8 (PLA3T) para 24,7 MPa (PLA3T-5C)), e redução na deformação na ruptura de quase 50% (de 53,7% (blenda PLA3T) para 27,6% (blenda PLA3T-5C)). A redução significativa da deformação na ruptura das blendas PLA/TPU poderia ser explicada pela suposta mais forte interação intermolecular entre PLA-TPU na presença de EBG, o que diminuiria a capacidade de estiramento das macromoléculas de PLA e TPU durante a tração. A blenda PLA3E-5C apresentou maior deformação na ruptura comparado à blenda PLA3E (aumento de 5,8% para 9,3%), o que poderia ser explicado pela maior

densidade de entrelaçamentos e pelo possível aumento da interação intermolecular entre PLA e EEt pelo uso de EBG, como sugerido pelas estimativas de tensão interfacial da Tab. 10). Um resultado semelhante foi reportado por Su e colab. [199] em sua pesquisa de blendas PLA/POE e PLA/POE-g-GMA, onde os autores variaram o teor de POE de 0 a 15% m/m e de POE-g-GMA de 0 a 45% m/m, constatando que, para um mesmo teor de elastômero, o uso de POE-g-GMA aumentou a deformação na ruptura da blenda em, pelo menos, duas vezes o valor original. A compatibilização das blendas PLA/TPE (70/30) decresceu o parâmetro K (Tab. 24), sugerindo que a presença de EBG possa ter modificado a interface PLA/TPE e promovido o aumento da interação entre os domínios PLA-TPE, resultado que está em concordância com observado nas estimativas de tensão interfacial e do Parâmetro de Interação de Girifalco-Good da Tab. 10. Os resultados de ANOVA e CMM (Anexo II) indicaram que o tipo de TPE, a presença de 5%EBG e a interação entre estes fatores influenciaram significativamente a tensão e a deformação na ruptura das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5%EBG, e os resultados de CMM sugeriram diferença significativa entre as médias de tensão e deformação na ruptura entre as blendas PLA3T e PLA3E, bem como entre suas contrapartes compatibilizadas com 5%EBG.

As curvas de deformação na ruptura e densidade de entrelaçamentos (N') das blendas PLA com 30%TPE sem e com 5%EBG (Fig. 33b) mostraram que o uso do compatibilizante aumentou os valores de N' , e a blenda PLA3T-5C apresentou praticamente o dobro de N' em comparação com a PLA3T. O uso de EBG também modificou a capacidade de deformação das macromoléculas de PLA e de TPEs. Enquanto a blenda PLA3T-5C apresentou aproximadamente metade do valor da deformação da blenda PLA3T, a blenda PLA3E-5C apresentou aumento de cerca de 60% desta propriedade em relação à mesma blenda sem EBG. A diferença entre os comportamentos destas blendas poderia ser explicada pelo nível de interação intermolecular e de viscosidade. As blendas PLA/TPU apresentaram maiores interações intermoleculares, em vista da baixa tensão interfacial entre PLA/TPU (Tab. 10), ao mesmo tempo em que apresentaram os maiores valores de viscosidade quando comparadas às blendas PLA/EEt (Fig. 14). Desta forma, a aproximação das macromoléculas de PLA e de TPU seria mais facilitada do que para PLA e EEt, o que resultaria nos maiores valores de densidade de entrelaçamentos (N'). Uma vez que a deformação das macromoléculas de um polímero é afetada pela facilidade com que estas possam ser estiradas, uma grande quantidade de entrelaçamentos dificultaria o estiramento das cadeias, o que resultaria na diminuição da deformação na ruptura, como observado nas blendas PLA3T e PLA3T-5C.

A Figura 34 mostra as curvas de tensão versus deformação (a) e deformação na ruptura versus densidade de entrelaçamentos (b) das blendas PLA3T-C em função do teor de EBG. Na Tabela 25 encontram-se os valores das principais propriedades mecânicas na tração das blendas PLA3T-C com diferentes teores de EBG.

Figura 34: Curvas tensão-deformação (a) e deformação na ruptura e densidade de entrelaçamento (b) da blenda PLA3T-C em função do %EBG

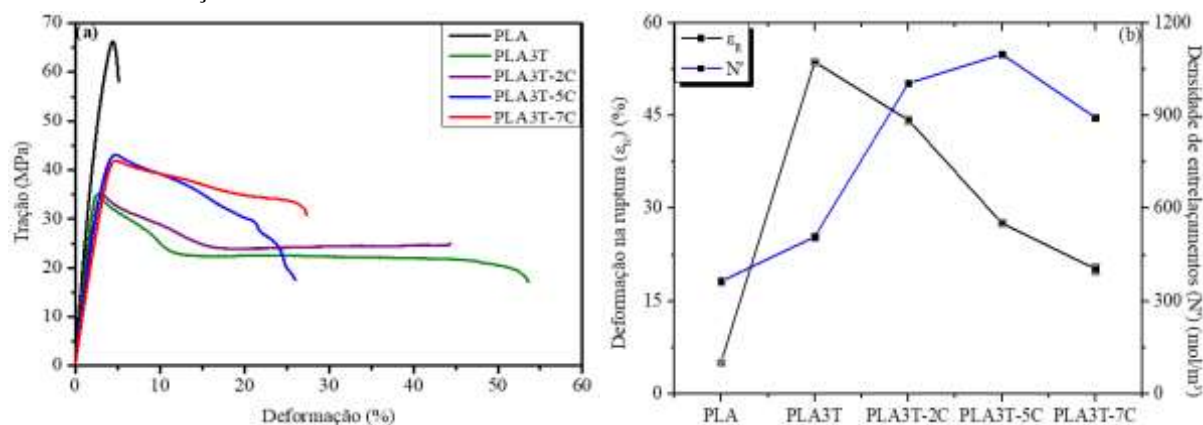


Tabela 25. Propriedades mecânicas da tração e parâmetro K das blendas PLA3T-C

Amostra	E (GPa)	σ_{esc} (MPa)	ϵ_{esc} (%)	σ_{RT} (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_R (%)	K
PLA	$2,2 \pm 0,2$	$67,0 \pm 3,4$	$4,4 \pm 0,6$	$69,0 \pm 3,0$	$60,0 \pm 5,7$	$5,1 \pm 0,4$	-
PLA3T	$1,8 \pm 0,1$	$35,6 \pm 0,5$	$2,8 \pm 0,1$	$35,6 \pm 0,5$	$14,8 \pm 1,1$	$53,7 \pm 0,8$	1,1
PLA3T-2C	$1,6 \pm 0,0$	$39,8 \pm 3,4$	$4,1 \pm 0,3$	$39,8 \pm 3,4$	$23,0 \pm 1,3$	$44,3 \pm 1,2$	0,9
PLA3T-5C	$1,4 \pm 0,1$	$49,4 \pm 3,0$	$4,7 \pm 0,4$	$49,4 \pm 3,0$	$24,7 \pm 1,9$	$27,6 \pm 1,0$	0,6
PLA3T-7C	$1,4 \pm 0,0$	$48,7 \pm 1,6$	$4,8 \pm 0,2$	$48,7 \pm 1,6$	$22,9 \pm 1,2$	$20,2 \pm 1,6$	0,7

O módulo elástico das blendas PLA3T-C foi reduzido à medida que o %EBG aumentou, implicando na redução da rigidez das blendas PLA/TPU e no aumento da capacidade de absorção de energia quando sujeitas às solicitações mecânicas, corroborando as tendências observadas na avaliação dos valores de $\tan \delta$ (Tab. 22). Estes resultados foram semelhantes ao reportado por Lin e colab. [63] em seu trabalho sobre blendas PLA/TPU compatibilizadas com EMAGMA, onde o aumento do %EMAGMA reduziu gradativamente o módulo elástico da blenda. Os resultados de ANOVA e CMM (Anexo II) indicaram que o %EBG influenciou significativamente o módulo das blendas PLA3T-C, não havendo diferença significativa no módulo elástico das blendas com os teores de 5 e 7,5%EBG. O ponto de escoamento e a resistência à tração das blendas PLA3T-C foram influenciados pelo teor de EBG utilizado. O teor de 2,5% de EBG praticamente não mudou a tensão no

escoamento e resistência à tração da blenda PLA3T, ao mesmo tempo em que favoreceu um aumento da deformação no escoamento, e capacidade de absorver energia dentro do campo de deformação elástico. Por outro lado, teores de 5,0 e 7,5% de EBG implicaram em aumento de ambas as tensões no escoamento e resistência à tração (em torno de 38,8%), assim como da deformação no escoamento (em torno de 72%) em comparação com a blenda sem compatibilizante. Estas modificações nas propriedades sugerem que maior teor de EBG favorece e aprimoram a transferência de esforços dos domínios de TPU para a matriz de PLA, resultando em melhor capacidade de absorver energia dentro do campo de deformação elástico das blendas PLA3T-C. Zhao e colab. [186], em blendas PLA/TPU (80/20) compatibilizadas com MDI, notaram que a resistência à tração da blenda foi maior com o aumento de MDI (de ~ 32 MPa para ~ 37 MPa com 0,8%MDI) e decresceu quando usado maiores teores de MDI. Entretanto, estes resultados divergem daqueles reportados por Fourati e colab. [122] para blendas de PBAT/TPU compatibilizadas com anidrido maleico e com ácido cítrico, nas quais o teor de compatibilizante praticamente não afetou o comportamento mecânico das blendas. De acordo com as análises de ANOVA e CMM (Anexo II), o %EBG influenciou significativamente a tensão/deformação no escoamento e resistência à tração. Entretanto, não houve diferença significativa entre as médias destas propriedades para as blendas PLA3T-5C e PLA3T-7C.

O ponto de ruptura das blendas PLA3T-C foi modificado pela variação do %EBG. A presença de EBG aumentou a tensão na ruptura da blenda PLA3T em, no mínimo, 54,7% (blenda PLA3T-7C), o que poderia ser explicado por uma mais intensa adesão interfacial entre os domínios de PLA-TPU, a qual transmitiria com mais eficiência os esforços de TPU para PLA. A deformação na ruptura das blendas PLA3T-C foi reduzida com o aumento do %EBG, implicando que a maior interação interfacial devido ao aumento de %EBG (como indicado pelos valores do parâmetro K da Tab. 25) possa ter reduzido a mobilidade das cadeias de PLA e de TPU durante o estiramento da amostra no ensaio. Esta hipótese foi suportada pela relação deformação na ruptura - densidade de entrelaçamentos (Fig. 34b), onde a deformação na ruptura decresceu com o aumento do %EBG, enquanto a densidade de entrelaçamentos (N') aumentou com o %EBG. O crescimento de N' das blendas PLA3T-C com o aumento do %EBG foi resultado da maior interação intermolecular entre PLA e TPU, a qual também reduziu a deformabilidade das macromoléculas de PLA e de TPU. Entretanto, observou-se que o aumento de 5 para 7,5%EBG reduziu o valor de N' , o que poderia ser atribuído a um possível efeito de plastificação de EBG entre as macromoléculas de PLA e TPU, a qual teria reduzido a capacidade de formação de entrelaçamentos entre as cadeias das

frações amorfas destes polímeros. Lin e colab. [63], para blendas PLA/TPU compatibilizadas com EMAGMA, observaram que o aumento do %EMAGMA reduziu gradativamente a deformação na ruptura das blendas PLA/TPU. Em contrapartida, Zhao e colab. [186], para blendas de PLA/TPU (80/20) compatibilizadas com 4,4-metileno diisocianato de difenileno (MDI), observaram que teores de até 0,8%MDI aumentaram a deformação na ruptura da blenda, enquanto teores superiores a este reduziram gradativamente esta propriedade. De acordo com as análises de ANOVA e CMM (Anexo II), o %EBG influenciou significativamente tanto a tensão quanto a deformação na ruptura. Entretanto, não houve diferença significativa entre as médias de tensão na ruptura para as blendas compatibilizadas, enquanto para deformação na ruptura, todas as blendas apresentaram diferenças significativas entre suas médias. Considerando os resultados dos comportamentos mecânicos no impacto e na tração, as blendas PLA3T-5C e PLA3T-7C apresentaram-se com o melhor balanço módulo - resistência ao impacto.

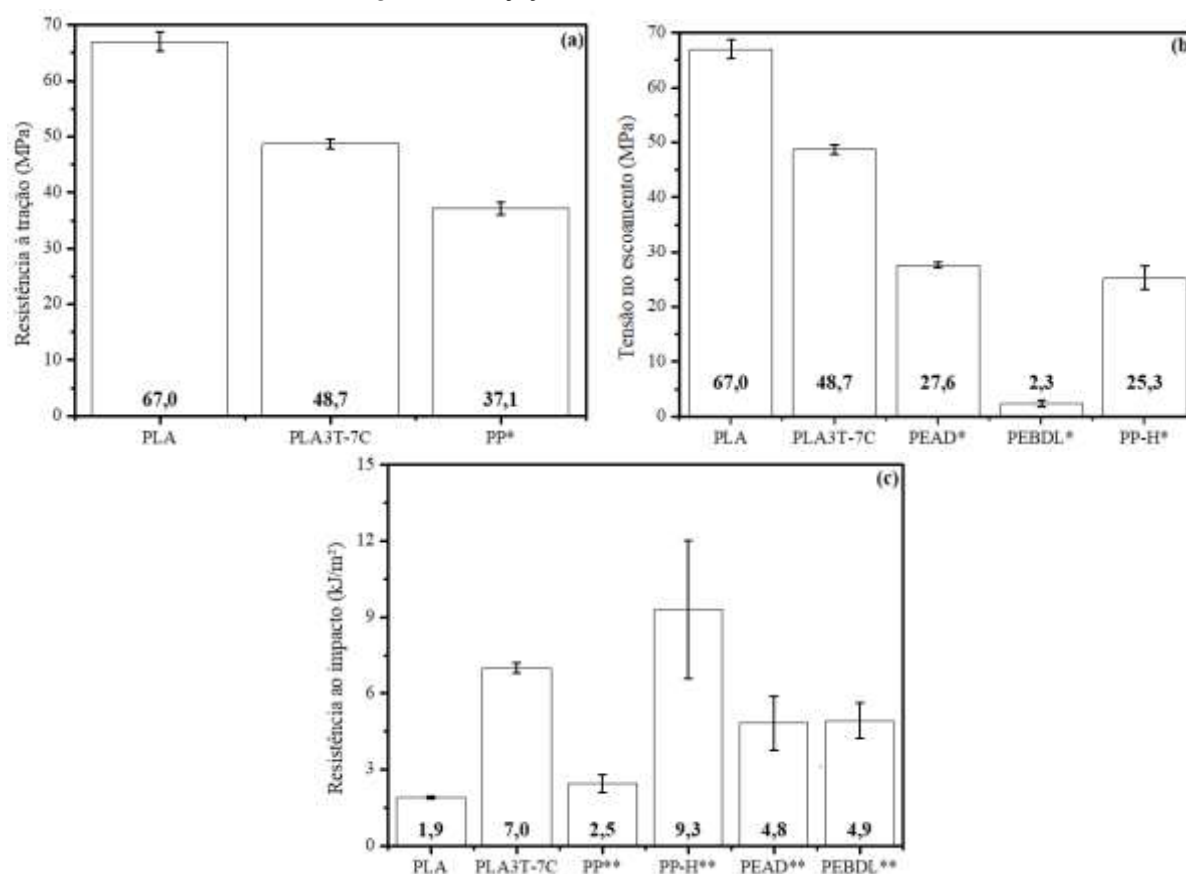
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese foram investigados o comportamento reológico e mecânico, morfologia, propriedades de superfície, transições térmicas, resistência à degradação térmica e processabilidade de amostras de PLA e de blendas PLA/TPE sem e com EBG. A tensão interfacial estimada entre os domínios ou fases das blendas indicou que os pares de polímeros PLA-TPU, PLA-EBG e TPU-EBG apresentaram baixa tensão interfacial. Os resultados de reometria capilar mostraram que os TPEs (em especial, TPU) apresentam maior viscosidade na temperatura do processamento em comparação com o PLA, e o agente de compatibilização EBG a menor viscosidade. A viscosidade das blendas PLA/TPE aumentou com o aumento de TPE, bem como os torques máximo e estabilizado, especialmente para blendas PLA/TPU, em função da maior viscosidade do TPU. A compatibilização das blendas PLA/TPE resultou em aumento dos valores de torque devido à maior interação intermolecular na interface dos domínios PLA-TPE promovida pelo agente de compatibilização EBG. Não houve variação da transição vítrea (T_g) do PLA nas blendas PLA/TPE com a variação do %TPE. A temperatura de cristalização a frio (T_{cf}) do PLA nas blendas foi influenciada principalmente pelo tipo de TPE, ocorrendo em temperaturas superiores nas blendas PLA/EEt. O TPE reduziu a cristalinidade do PLA, sobretudo nas blendas PLA/EEt. Altos teores do agente de compatibilização EBG dificultou a cristalização a frio do PLA nas blendas PLA/TPU com deslocamento do pico de cristalização a frio para temperaturas superiores.

Conforme esperado, as curvas tensão-deformação das blendas PLA/TPE mostraram redução do módulo do PLA com o teor de TPE incorporado. Ambas tensões no escoamento e resistência à tração do PLA foram reduzidas com o teor de TPE nas blendas PLA/TPE, e a deformação na ruptura aumentou nas de PLA/TPU. As blendas PLA/TPE (70/30) compatibilizadas com EBG apresentaram maior tensão no escoamento e resistência à tração. Por outro lado, o módulo elástico das blendas PLA3T-C reduziu gradualmente com o aumento do teor de EBG, bem como a deformação na ruptura das blendas, sobretudo nas blendas PLA3T-7C. O módulo de armazenamento (E') do PLA na faixa de -80 °C a 100 °C reduziu com o teor de TPE, sobretudo nas blendas PLA/EE. Ambas as curvas E' e $\tan \delta$ vs temperatura confirmaram a imiscibilidade do PLA e TPE devido aos dois eventos de transições vítreas distintas. A compatibilização das blendas PLA/TPE (70/30) alterou o comportamento viscoelástico destas, resultando no aumento da capacidade de absorção de energia. O aumento do teor de EBG nas blendas PLA3T-C causou uma leve aproximação dos picos da curva de $\tan \delta$ devido ao PLA e TPU, indicativo de melhor miscibilidade entre fases.

A Figura 35 mostra, comparativamente, valores de resistência à tração (a), tensão no escoamento (b) e de resistência ao impacto (c) do PLA e da blenda PLA3T-7C com melhor balanço de resistência tração-impacto, bem como de diferentes tipos de polipropileno (PP homopolímero e PP copolímero heterofásico (PP-H)) e polietilenos (PEAD e PEBDL) utilizados no segmento de brinquedos e fabricação de peças rígidas. Os valores das médias e desvio padrão das propriedades dos polímeros foram estimados como a média dos valores informados no catálogo dos produtos comerciais da Braskem S.A. [213]. Os resultados do PLA tenacificado, na forma de blenda (PLA3T-7C), mostram que este polímero apresentou propriedades mecânicas semelhantes ou superiores às exibidas pelas poliolefinas, e poderá ser uma alternativa viável ao uso destes polímeros de origem petroquímico nos segmentos avaliados ou outros.

Figura 35: Resistência à tração (a), tensão no escoamento (b) e resistência ao impacto (c) da blenda PLA3T-7C com PP, PP- H, PEAD e PEBDL (*grades* de injeção)



*Fonte: [213] // **Modificado de: [213]

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho, blendas tenacificadas de PLA com propriedades adequadas foram desenvolvidas para uso na produção de artefatos plásticos, tendo como vantagem uso de matéria-prima biodegradável com menor impacto ao meio ambiente. O critério de avaliação adotado foi o melhor balanço módulo-tenacidade. Pela morfologia das blendas PLA/TPE se observou que a afinidade química entre os componentes influenciou significativamente o diâmetro médio e a dispersão de partículas de TPE na matriz de PLA. A blenda PLA/TPU apresentou menor tamanho de partícula em relação à blenda PLA/EEt. A compatibilização das blendas PLA/TPE (70/30) reduziu o tamanho de partícula e favoreceu melhor adesão destas ao PLA. O percentual de 7,5% de EBG na blenda PLA/TPU resultou em menores partículas de TPU, indicando haver melhor afinidade química entre o PLA.

Com relação a resistência ao impacto, a blenda de PLA com 30% de TPU apresentou ponto de transição frágil-dúctil, enquanto a blenda com igual teor de EEt apresentou caráter frágil. Independentemente do tipo e teor de TPE, a blenda PLA/TPU apresentou maior absorção de impacto (~ 160%). O diâmetro de partícula do TPE teve efeito significativo na resistência ao impacto principalmente na blenda PLA/TPU, a qual foi favorecida com o uso do agente de compatibilização EBG. O agente de compatibilização EBG reduziu gradativamente a distância interparticular da fase dispersa na matriz de PLA, em especial na blenda PLA3T-7C, com boa tenacificação do PLA a partir de 5% de EBG. As blendas PLA/EEt só passaram a ser tenacificadas com teor de 5% de EBG.

Pela análise de degradação térmica das blendas, se observou-se que o tipo e o percentual de TPE, e o agente de compatibilização não afetaram a degradação térmica do PLA em temperaturas inferiores a 200 °C, o que mostra que as blendas PLA/TPE podem ser processadas sob as mesmas condições usuais do PLA. Por outro lado, acima desta temperatura, o aumento do teor de TPU modificou a resistência do PLA à degradação térmica, enquanto o uso de EEt condefiu ao PLA maior estabilidade à degradação térmica.

O uso de TPE e de EBG reduziu o módulo elástico das blendas PLA/TPE por serem flexíveis, levando a um melhor balanço módulo-resistência ao impacto na temperatura ambiente. O melhor balanço para a blenda PLA/TPU/EBG se deve a maior afinidade química entre os componentes da blenda, comparativamente a blenda PLA/EEt, o que favoreceu uma maior tensão de escoamento e resistência ao impacto às blendas de PLA/TPU.

Dentre todas as formulações estudadas, a blenda PLA3T-7C apresentou as melhores propriedades mecânicas na tração e impacto, sendo superiores à de polímeros comerciais,

como PP homopolímero, polietileno linear de baixa (PEBDL) e de alta densidade (PEAD). Estes resultados atenderam ao critério de melhor balanço módulo elástico-resistência, indicando que esta blenda tenacificada de PLA apresenta potencial para aplicação no segmento de brinquedos infantil e de fabricação de peças rígidas.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência da correlação tempo – velocidade de mistura nas propriedades mecânicas das blendas PLA/TPU.

- Avaliar a cinética de cristalização das blendas PLA3T-C por cristalização isotérmica no DSC.

- Avaliar a influência da correlação tempo – velocidade de mistura na resistência à degradação térmica das blendas PLA/TPU por TGA.

- Estudo da morfologia das blendas PLA/TPEs pela extração de fases por solvente e comparar com os resultados obtidos sem a extração.

- Investigar a degradação por intemperismo natural das blendas PLA/TPU e a modificação de suas propriedades mecânicas e térmicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Narayanan, G.; Vernekar, V. N.; Kuyinu, E. L.; Laurencin, C. T. **Poly (Lactic Acid)-Based Biomaterials for Orthopaedic Regenerative Engineering Graphical**. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 107, p. 247-276, 2016.
- [2] Nofar, M.; Sacligil, D.; Carreau, P.J.; Kamal, M.R.; Heuzey, M.-C. **Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications**. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 15, p. 307-360, 2019.
- [3] Ojijo, V.; Ray, S.S. **Super toughened biodegradable polylactide blends with non-linear copolymer interfacial architecture obtained via facile in-situ reactive compatibilization**. *Polymer*, v. 80, p. 1-17, 2015.
- [4] Nagarajan, V.; Mohanty, A.K.; Misra, M. **Blends of polylactic acid with thermoplastic copolyester elastomer: effect of functionalized terpolymer type on reactive toughening**. *Polymer Engineering and Science*, v. 58, nº 3, p. 280-290, 2018.
- [5] Liu, H.; Song, W.; Chen, F.; Guo, L.; Zhang, J. **Interaction of microstructure and interfacial adhesion on impact performance of polylactide (PLA) ternary blends**. *Macromolecules*, v. 44, nº 6, p. 1513-1522, 2011.
- [6] Lai, S.; M.; Wu, W. L.; Wang, Y. J.; **Annealing effect on the shape memory properties of polylactic acid (PLA)/thermoplastic polyurethane (TPU) bio-based blends**. *Journal of Polymer Research*, v. 23, nº 5, p. 1-9, 2016
- [7] Liu, Z.; Luo, Y.; Bai, H.; Zhang, Q.; Fu, Q. **Remarkably Enhanced Impact Toughness and Heat Resistance of poly(l-Lactide)/Thermoplastic Polyurethane Blends by Constructing Stereocomplex Crystallites in the Matrix**. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 4, nº 1, p. 111-120, 2016.
- [8] Parameswaranpillai, J.; Thomas, S.; Grohens, Y. **Polymer Blends: State of Art, New Challenges, and Opportunities**. In: Thomas, S.; Grohens, I.; Yotishkumar, P. **Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology, and Interfaces**. 1ª edição. Editora Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. cap. 1, p. 1-3, 2014.
- [9] Hemmati, M.; Nazokdast, H.; Panahi, H.S. **Study on Morphology of Ternary Polymer Blends. I. Effects of Melt Viscosity and Interfacial Interaction**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, p. 1129-1137, 2001.
- [10] Navarro-Baena, I.; Sessini, V.; Dominici, F.; Torre, L.; Kenny, J.M.; Peponi, L. **Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behavior**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 132, p. 97-108, 2016.
- [11] Lu, X.; Zhao, J.; Yang, X.; Xiao, P. **Morphology and properties of biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends with different viscosity ratio**. *Polymer Testing*, v. 60, p. 58-67, 2017.

- [12] Song, L.; Ren, L.; Zhang, M.; Sun, S.; Gao, G.; Gui, Y.; Zhang, L.; Zhang, H. **Effect of Entanglement Density on Mechanical Properties and Deformation Behavior of Rubber-Modified PVC/ α -MSAN Blends**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 12567-12573, 2013.
- [13] Gao, X.; Qu, C.; Zhang, Q.; Peng, Y.; Fu, Q. **Brittle-Ductile Transition and Toughening Mechanism in POM/TPU/CaCO₃ Ternary Composites**. *Macromolecular Materials Engineering*, v. 289, p. 41-48, 2004.
- [14] Correa, A.C.; Carmona, V.B.; Simão, J.A.; Mattoso, L.H.C.; Marconcini, J.M. **Biodegradable blends of urea plasticized thermoplastic starch (UTPS) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL): Morphological, rheological, thermal and mechanical properties**. *Carbohydrate Polymers*, v. 167, p. 177-184, 2017.
- [15] Javadi, A.; Kramschuster, A.J.; Pilla, S.; Lee, J.; Gong, S.; Turng, L.-S. **Processing and Characterization of Microcellular PHBV/PBAT Blends**. *Polymer Engineering and Science*, v. 50, n° 7, p. 1440-1448, 2010.
- [16] Valerio, O.; Misra, M.; Mohanty, A.K. **Sustainable biobased blends of poly(lactic acid) (PLA) and poly(glycerol succinate-co-maleate) (PGSMA) with balanced performance prepared by dynamic vulcanization**. *RSC Advances*, v. 7, p. 38594, 2017.
- [17] Persenaire, O.; Vincente, R.Q.; Bonnaud, L.; Lemmouchi, Y.; Dubois, P. **Water-dispersive PLA-based materials: from reactive melt processing to properties**. *Polymers Advanced Technologies*, v. 27, p. 61-65, 2016.
- [18] Aghjeh, M.R.; Nazari, M.; Khonakdar, H.A.; Jafari, S.H.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G. **In depth analysis of micro-mechanism of mechanical property alternations in PLA/EVA/clay nanocomposites: A combined theoretical and experimental approach**. *Materials and Design*, v. 88, p. 1277-1289, 2015.
- [19] Fink, J. K. **Reactive polymers fundamentals and applications: A Concise Guide to Industrial Polymers**. 2nd edition, *Plastics Design Library*, 2013
- [20] Zhang, G.; Zhang, J.; Wang, S.; Shen, D. **Miscibility and Phase Structure of Binary Blends of Polylactide and Poly(methyl methacrylate)**. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, v. 41, p. 23-30, 2003.
- [21] You, W.; Yu, W. **Control of the dispersed-to-continuous transition in polymer blends by viscoelastic asymmetry**. *Polymer*, v. 134, p. 254-262, 2018.
- [22] Hamad, K.; Kaseem, M.; Ayyoob, M.; Joo, J.; Deri, F. **Poly(lactic acid) blends: The future of green, light and tough**. *Progress in Polymer Science*, v. 85, p. 83-127, 2018.
- [23] Jafari, S.H.; Yavari, A.; Asadinezhad, A.; Khonakdar, H.A.; Böhme, F. **Correlation of morphology and rheological response of interfacially modified PTT/m-LLDPE blends with varying extent of modification**. *Polymer*, v. 46, p. 5082-5093, 2005.

- [24] Rajasekaran, D.; Maji, P.K. **Recycling of plastic wastes with poly (ethylene-co-methacrylic acid) copolymer as compatibilizer and their conversion into high-end product.** Waste Management, v. 74, p. 135-143, 2018.
- [25] Palacios, J. K.; Sangroniz, A.; Eguiazabal, J. I.; Etxeberria, A.; Müller, A. J. **Tailoring the properties of PP/PA6 nanostructured blends by the addition of nanosilica and compatibilizer agents.** European Polymer Journal, v. 85, p. 532-552, 2016.
- [26] Taguet, A.; Cassagnau, P.; Lopez-Cuesta, J.-M. **Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends.** Progress in Polymer Science, v. 39, p. 1526-1563, 2014.
- [27] Perić, M.; Putz, R.; Paulik, C. **Influence of nanofibrillated cellulose on the mechanical and thermal properties of poly(lactic acid).** European Polymer Journal, v. 114, p. 426-433, 2019.
- [28] Samadi, K.; Francisco, M.; Hegde, S.; Diaz, C. A.; Trabold, T. A.; Dell, E. M.; Lewis, C. L. **Mechanical, rheological and anaerobic biodegradation behavior of a Poly(lactic acid) blend containing a Poly(lactic acid)-co-poly(glycolic acid) copolymer.** Polymer Degradation and Stability, v. 170, 109018, 2019.
- [29] Litauszki, K.; Kovács, Z.; Mészáros, L.; Kmetty, Á. **Accelerated photodegradation of poly(lactic acid) with weathering test chamber and laser exposure - A comparative study.** Polymer Testing, v. 76, p. 411-419, 2019.
- [30] Yueagen, P.; Lertworasirikul, A. **Study on Crystallization of Poly (lactic acid)/Poly (propylene succinate) Blends.** Materials Today: Proceedings, v. 5, n° 3 (parte 2), p. 9609-9614, 2018.
- [31] Flieger, M.; Kantorová, M.; Prell, A.; Řezanka, T.; Votruba, J. **Biodegradable Plastics from Renewable Sources.** Folia Microbiologica, v. 48, n° 1, p. 27-44, 2003.
- [32] Pereira, R.B.; Morales, A.R. **Estudo do Comportamento Térmico e Mecânico do PLA Modificado com Aditivo Nucleante e Modificador de Impacto.** Polímeros, v. 24, n. 2, p. 198-202, 2014.
- [33] Vroman, I.; Tighzert, L. **Biodegradable Polymers.** Materials, v. 2, p. 307-344, 2009.
- [34] Sayadi, A.; Neitzert, T. R.; Clifton, G. C. **Influence of poly-lactic acid on the properties of perlite concrete.** Construction and Building Materials, v. 189, p. 660-675, 2018.
- [35] Song, R.; Murphy, M.; Li, C.; Ting, K.; Soo, C.; Zheng, Z. **Current development of biodegradable polymeric materials for biomedical applications.** Drug Design, Development and Therapy, v. 12, p. 3117-3145, 2018.
- [36] Zhang, J.; Tashiro, K.; Tsuji, H.; Domb, A.J. **Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(L-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC.** Macromolecules, v. 41, p. 1352-1357, 2008.

- [37] Aliotta, L.; Cinelli, P.; Coltelli, M.B.; Righetti, M.C.; Gazzano, M.; Lazzeri, A. **Effect of nucleating agents on crystallinity and properties of poly (lactic acid) (PLA)**. *European Polymer Journal*, v. 93, p. 822-832, 2017.
- [38] Lotz, B.; Li, G.; Chen, X.; Puiggali, J. **Crystal polymorphism of polylactides and poly(Pro-*alt*-CO): The metastable beta and gamma phases. Formation of homochiral PLLA phases in the PLLA/PDLA blends**. *Polymer*, v. 115, 204-210, 2017.
- [39] Tábi, T.; Hajba, S.; Kóvacs, J.G. **Effect of crystalline forms (α' and α) of poly(lactic acid) on its mechanical, thermo-mechanical, heat deflection temperature and creep properties**. *European Polymer Journal*, v. 82, p. 232-243, 2016.
- [40] Lee, J. C.; Choi, M.-C.; Choi, D.-H.; Ha, C.-S. **Toughness enhancement of poly(lactic acid) through hybridisation with epoxide-functionalised silane via reactive extrusion**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 160, p. 195-202, 2019.
- [41] Maiza, M.; Benaniba, M.T.; Quintard, G.; Massardier-Nageotte, V. **Biobased additive plasticizing Poly(lactic acid) (PLA)**. *Polímeros*, v. 25, nº 6, p. 581-590, 2015.
- [42] Lim, L.-T.; Auras, R.; Rubino, M. **Processing technologies for poly(lactic acid)**. *Progress in Polymer Science*, v. 33, p. 820-852, 2008.
- [43] Da Silva, T. F.; Menezes, F.; Montagna, L. S.; Lemes, A. P.; Passador, F. R. **Effect of lignin as accelerator of the biodegradation process of poly(lactic acid)/lignin composites**. *Materials Science and Engineering: B*, v. 251, p. 114441, 2019.
- [44] Murariu, M.; Dechief, A.-L.; Ramy-Ratiarison, R.; Paint, Y.; Raquez J.-M.; Dubois, P. **Recent advances in production of poly(lactic acid) (PLA) nanocomposites: a versatile method to tune crystallization properties of PLA**. *Nanocomposites*, v. 2, p. 71-82, 2015.
- [45] Jandas, P. J.; Prabakaran, K.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. **Evaluation of biodegradability of disposable product prepared from poly (lactic acid) under accelerated conditions**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 164, p. 46-54, 2019.
- [46] Wang, L.; Wang, L.-n.; Huang, Z.-g.; Weng, Y.-h. **Heat resistance, crystallization behavior, and mechanical properties of polylactide/nucleating agent composites**. *Materials and Design*, v. 66, p. 7-15, 2015.
- [47] Rocca-Smith, J.R.; Lagorce-Tachon, A.; Iaconelli, C.; Bellat, J.P.; Marcuzzo, E.; Sensidoni, A.; Piasente, F. Debeaufort, F.; Karbowski, T. **How high-pressure CO₂ impacts PLA film properties**. *eXPRESS Polymer Letters*, v. 11, nº 4, p. 320-333, 2017.
- [48] Toncheva, A.; Mincheva, R.; Kancheva, M.; Manolova, N.; Rashkov, I.; Dubois, P.; Markova, N. **Antibacterial PLA/PEG electrospun fibers: Comparative study between grafting and blending PEG**. *European Polymer Journal*, v. 75, p. 223-233, 2016.
- [49] Nagarajan, V.; Zhang, K.; Misra, M.; Mohanty, A.K. **Overcoming the Fundamental Challenges in Improving the Impact Strength and Crystallinity of PLA Biocomposites: Influence of Nucleating Agent and Mold Temperature**. *ACS Applied Materials & Interface*, v. 7, p. 11203-11214, 2015.

- [50] Zhang, K.; Nagarajan, V.; Misra, M.; Mohanty, A.K. **Supertoughened Renewable PLA Reactive Multiphase Blends System: Phase Morphology and Performance**. ACS Applied Materials & Interface, v. 6, p. 12436-12448, 2014.
- [51] Neppali, R.; Causin, V.; Marigo, A.; Meincken, M.; Hartmann, P.; van Reenen, A.J. **Effect of electrospun ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH) fibres on the structure, morphology, and properties of poly(lactic acid) (PLA)**. Polymer, v. 54, p. 5909-5919, 2013.
- [52] Bai, H.; Huang, C.; Xiu, H.; Zhang, Q.; Fu, Q. **Enhancing mechanical performance of polylactide by tailoring crystal morphology and lamellae orientation with the aid of nucleating agent**. Polymer, v. 55, p. 6924-6934, 2014.
- [53] Cui, L.; Wang, Y.; Guo, Y.; Liu, Y.; Zhao, J.; Zhang, C.; Zhu, P. **Cooperative effects of nucleation agent and plasticizer on crystallization properties of stereocomplex-type poly(lactide acid)**. Polymer Advances and Technology, v. 27, p. 1301-1307, 2016.
- [54] Oksman, K.; Skrifvars, M.; Selin, J.-F. **Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites**. Composites Science and Technology, v. 63, p. 1317-1324, 2003.
- [55] Pluta, M.; Jeszka, J.K.; Boiteux, G. **Polylactide/montmorillonite nanocomposites: Structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties**. European Polymer Journal, v. 43, p. 2819-2835, 2007.
- [56] Imre, B.; Pukánszky, B. **Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends**. European Polymer Journal, v. 49, p. 1215-1233, 2013.
- [57] Claro, P.I.C.; Neto, A.R.S.; Bibbo, A.C.C.; Mattoso, L.H.C.; Bastos, M.S.R.; Marconcini, J.M. **Biodegradable Blends with Potential Use in Packaging: A Comparison of PLA/Chitosan and PLA/Cellulose Acetate Films**. Journal of Polymers and the Environment, v. 24, p. 363-371, 2016.
- [58] Arruda, L.C.; Magaton, M.; Bretas, R.E.S.; Ueki, M.M. **Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends**. Polymer Testing, v. 43, p. 27-37, 2015.
- [59] Xu, C.; Yuan, D.; Fu, L.; Chen, Y. **Physical blend of PLA/NR with co-continuous phase structure: Preparation, rheology property, mechanical properties and morphology**. Polymer Testing, v. 37, p. 94-101, 2014.
- [60] Sui, G.; Wang, K.; Xu, S.; Liu, Z.; Zhang, Q.; Du, R.; Fu, Q. **The combined effect of reactive and high-shear extrusion on the phase morphologies and properties of PLA/OBC/EGMA ternary blends**. Polymer, v. 169, p. 66-73, 2019.
- [61] Zolali, A.M.; Favis, B.D. **Compatibilization and toughening of co-continuous ternary blends via partially wet droplets at the interface**. Polymer, v. 114, p. 277-288, 2017.
- [62] Zeng, J.-B.; Li, K.-A.; Du, A.-K. **Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends**. RSC Advances, v. 5, p. 32546, 2015.

- [63] Lin, W.; He, Y.; Qu, J.-P. **Super-tough and highly ductile poly(l-lactic acid)/thermoplastic polyurethane/epoxide-containing ethylene copolymer blends prepared by reactive blending.** *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 304, n° 6, 1900020, 2019.
- [64] Mahmud, M. S.; Buys, Y. F.; Anuar, H.; Sopyan, I. **Miscibility, Morphology and Mechanical Properties of Compatibilized Polylactic Acid/Thermoplastic Polyurethane Blends.** *Materials Today: Proceedings*, v. 17, p. 778-786, 2019
- [65] Xue, B.; He, H.-Z.; Huang, Z.-X.; Zhu, Z.; Xue, F.; Liu, S.; Liu, B. **Fabrication of super-tough ternary blends by melt compounding of poly (lactic acid) with poly(butylene succinate) and ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate.** *Composites: Part B*, v. 172, p. 743-749, 2019.
- [66] Lu, X.; Tang, L.; Wang, L.; Zhao, J.; Li, D.; Wu, Z.; Xiao, P. **Morphology and properties of bio-based poly (lactic acid)/high density polyethylene blends and their glass fiber reinforced composites.** *Polymer Testing*, v. 54, p. 90-97, 2016.
- [67] Oliaei, E.; Kaffashi, B.; Davoodi, S. **Investigation of structure and mechanical properties of toughened poly(L-lactide)/thermoplastic poly(ester urethane) blends.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 43104, p. 1-13, 2016.
- [68] Zhao, J.; Pan, H.; Yang, H.; Bian, J.; Zhang, H.; Gao, G.; Dong, L. **Study on miscibility, thermal properties, degradation behaviors, and toughening mechanism of poly(lactic acid)/poly (ethylene-butylacrylate-glycidyl methacrylate) blends.** *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 143, p. 443-452, 2020.
- [69] Kumar, A.; T, V.R.; Chowdhury, S.R.; Reddy, R.S.V.S. **Optimization of mechanical, thermal and hydrolytic degradation properties of Poly (lactic acid)/Poly (ethylene-co-glycidyl methacrylate)/Hexagonal boron nitride blend-composites through electron-beam irradiation.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 428, p. 38-46, 2018.
- [70] Singla, R.K.; Maiti, S.N.; Ghosh, A.K. **Fabrication of super tough poly(lactic acid)/ethylene-co-vinyl-acetate blends via a melt recirculation approach: static-short term mechanical and morphological interpretation.** *RSC Advances*, v. 6, p. 14580, 2016.
- [71] Afrifah, K.A.; Matuana, L.M. **Impact Modification of Polylactide with a Biodegradable Ethylene/Acrylate Copolymer.** *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 295, p. 802-811, 2010.
- [72] Ding, Y.; Feng, W.; Huang, D.; Lu, B.; Wang, P.; Wang, G.; Ji, J. **Compatibilization of immiscible PLA-based biodegradable polymer blends using amphiphilic di-block copolymers.** *European Polymer Journal*, v. 118, p. 45-52, 2019.
- [73] Xue, B.; He, H.-Z.; Huang, Z.-X.; Zhu, Z.; Xue, F.; Liu, S.; Liu, B. **Fabrication of super-tough ternary blends by melt compounding of poly (lactic acid) with poly(butylene succinate) and ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate.** *Composites: Part B*, v. 172, p. 743-749, 2019.

- [74] Kucera, L.R.; Brei, M.R.; Storey, R.F. **Synthesis and characterization of polyisobutylene-*b*-polyamide multi-block copolymer thermoplastic elastomers.** *Polymer*, v. 54, p. 3796-3805, 2013.
- [75] Lu, C.; Yu, J.; Wang, C.; Wang, J.; Chu, F. **Fabrication of UV-absorbent cellulose-rosin based thermoplastic elastomer via “graft from” ATRP.** *Carbohydrate Polymers*, v. 188, p. 128-135, 2018.
- [76] RADER, C. P. Thermoplastic Elastomers. In: DICK, John S. **Rubber Technology Compounding and Testing for Performance.** 1a edição. EUA: Editora Hanser, 2001. cap. 10, p. 276.
- [77] Alanalp, M.B.; Durmus, A. **Quantifying microstructural, thermal, mechanical and solid-state viscoelastic properties of polyolefin blend type thermoplastic elastomer compounds.** *Polymer*, v. 142, p. 267-276, 2018.
- [78] Wang, W.; Lu, W.; Goodwin, A.; Wang, H.; Yin, P.; Kang, N.-G.; Hong, K.; Mays, J.W. **Recent advances in thermoplastic elastomers from living polymerizations: Macromolecular architectures and supramolecular chemistry.** *Progress in Polymer Science*, v. 95, p. 1-31, 2019.
- [79] Ding, W.; Robertson, M.L. **Sustainable thermoplastic elastomers with a transient network.** *European Polymer Journal*, v. 113, p. 411-423, 2019.
- [80] Jiang, F.; Zhang, X.; Hwang, W.; Briber, R.M.; Fang, Y.; Wang, H. **Supramolecular luminescent triblock copolymer thermoplastic elastomer via metal-ligand coordination.** *Polymer Testing*, v. 78, p. 105956, 2019.
- [81] Leone, G.; Mauri, M.; Pierro, I.; Ricci, G.; Canetti, M.; Bertini, F. **Polyolefin thermoplastic elastomers from 1-octene chain-walking polymerization.** *Polymer*, v. 100, p. 37-44, 2016.
- [82] Zhang, Z.-Y.; Zhang, Q.-K.; Yu, J.-P.; Wu, Y.-X.; Shen, Z.; Fan, X.-H. **Synthesis and properties of a new high-temperature liquid crystalline thermoplastic elastomer based on mesogen-jacketed liquid crystalline polymer.** *Polymer*, v. 108, p. 50-57, 2017.
- [83] Jiang, F.; Pan, C.; Zhang, Y.; Fang, Y. **Cellulose graft copolymers toward strong thermoplastic elastomers via RAFT polymerization.** *Applied Surface Science*, v. 480, p. 162-171, 2019.
- [84] Hejna, A.; Klein, M.; Saeb, M.R.; Formela, K. **Towards understanding the role of peroxide initiators on compatibilization efficiency of thermoplastic elastomers highly filled with reclaimed GTR.** *Polymer Testing*, v. 73, p. 143-151, 2019.
- [85] Adams, R.; Soe, S.P.; Santiago, R.; Robinson, M.; Hanna, B.; McShane, G.; Alves, M.; Burek, R.; Theobald, P. **A novel pathway for efficient characterisation of additively manufactured thermoplastic elastomers.** *Materials and Design*, v. 180, p. 107917, 2019.

- [86] RUBBER CHEMISTRY 2 CR. **Thermoplastic Rubber**. Disponível em: <www.tut.fi/ms/muo/vert/5_rubber_chemistry/SR_thermoplastic_rubbers.htm>. Acesso em: 16 maio 2017.
- [87] Feng, F.; Ye, L. **Morphologies and Mechanical Properties of Polylactide/Thermoplastic Polyurethane Elastomer Blends**. Journal of Applied Polymer Science, v. 119, p. 2778-2783, 2011.
- [88] Hong, H.; Wei, J.; Yuan, Y.; Chen, F.-P.; Wang, J.; Qu, X.; Liu, C.-S. **A Novel Composite Coupled Hardness with Flexibility - Polylactic Acid Toughened with Thermoplastic Polyurethane**. Journal of Applied Polymer Science, v. 121, p. 855-861, 2011.
- [89] Zhao, Y.; Zhang, Y.; Li, Z.; Pan, H.; Dong, Q.; Han, L.; Zhang, H.; Dong, L. **Rheology, mechanical properties and crystallization behavior of glycidyl methacrylate grafted poly(ethylene octene) toughened poly(lactic acid) blends**. Korean Journal of Chemical Engineering, v. 33, n° 3, p. 1104-1114, 2016.
- [90] Oyama, H.T. **Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer**. Polymer, v. 50, p. 747-751, 2009.
- [91] Żenkiewicz, M. **Methods for the calculation of surface free energy of solids**. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, v. 24, n° 1, p. 137-145, 2007.
- [92] **Surface Tension**. Disponível em: <<https://ch301.cm.utexas.edu/section2.php?target=imfs/liquids/surface-tension.html>>. Acesso em: 06 janeiro 2020, 23h32.
- [93] Wu, P. **An entropic equation to calculate contact angles of bulk water droplets on weakly-reactive solid surfaces**. Journal of Alloys and Compounds, v. 722, p. 190-195, 2017.
- [94] Makkonen, L. **Young's equation revisited**. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 28, 135001, 2016.
- [95] ALFA CONNECTION. **Conceitos básicos: como é avaliada a molhabilidade?** Disponível em: <<https://www.alfaconnection.pro.br/fisica/fisicoquimica/tensao-superficial/conceitos-basicos/>>. Acesso em: 12 março 2020, às 19h34.
- [96] Wu, S. **Calculation of interfacial tension in polymer systems**. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, v. 34, p. 19-30, 1971.
- [97] KRÜSS. **Application Report**. Disponível em: <https://www.kruss-scientific.com/fileadmin/user_upload/website/literature/kruss-ar229-en.pdf>. Acesso em: 06 janeiro 2020, às 23h32.
- [98] Uthaipan, N.; Jarnthong, M.; Peng, Z.; Junhasavasdikul, B.; Nakason, C.; Thitithammawong, A. **Micro-scale morphologies of EPDM/EOC/PP ternary blends: Relating experiments to predictive theories of dispersion in melt mixing**. Materials and Design, v. 100, p. 19-29, 2016.

- [99] Wu, H.; Tian, M.; Zhang, L.; Tian, H.; Wu, Y.; Ning, N. **New understanding of microstructure formation of the rubber phase in thermoplastic vulcanizates (TPV)**. *Soft Matter*, v. 10, p. 1816, 2014.
- [100] Rashmi, B. J.; Loux, C.; Prashantha, K. **Bio-based thermoplastic polyurethane and polyamide 11 bioalloys with excellent shape memory behaviour**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 134, n° 20, p. 44794, 2017.
- [101] Wu, M.; Wu, Z.; Wang, K.; Zhang, Q.; Fu, Q. **Simultaneous the thermodynamics favorable compatibility and morphology to achieve excellent comprehensive mechanics in PLA/OBC blend**. *Polymer*, v. 55, p. 6409-6417, 2014.
- [102] Ding, Y.; Feng, W.; Huang, D.; Lu, B.; Wang, P.; Wang, G.; Ji, J. **Compatibilization of immiscible PLA-based biodegradable polymer blends using amphiphilic di-block copolymers**. *European Polymer Journal*, v. 118, p. 45-52, 2019.
- [103] Jana, S.C.; Sau, M. **Effects of viscosity ratio and composition on development of morphology in chaotic mixing of polymers**. *Polymer*, v. 45, n° 5, p. 1665-1678, 2004.
- [104] Delaby, I.; Ernst, B.; Germain, Y.; Muller, R. **Droplet deformation in polymer blends during uniaxial elongational flow: Influence of viscosity ratio for large capillary numbers**. *Journal of Rheology*, v. 38, p. 1705, 1994.
- [105] Zhang, Y.; Wu, D.; Zhang, M.; Zhou, W.; Xu, C. **Effect of Steady Shear on the Morphology of Biodegradable Poly(ϵ -Caprolactone)/Polylactide Blend**. *Polymer Engineering and Science*, v. 49, n° 12, p. 2293-2300, 2009.
- [106] Wang, J.S.; Chen, X.D.; Zhang, M.Q.; Rong, M.Z. **Polyurethane/Polyolefin Blends: Morphology, Compatibilization and Mechanical Properties**. *Polymers & Polymer Composites*, v. 14, n° 1, p. 1-11, 2006.
- [107] Jašo, V.; Rodić, M.V.; Petrović, Z.S. **Biocompatible fibers from thermoplastic polyurethane reinforced with polylactic acid microfibers**. *European Polymer Journal*, v. 63, p. 20-28, 2015.
- [108] Delaby, I.; Ernst, B.; Germain, Y.; Muller, R. **Droplet deformation in polymer blends during uniaxial elongational flow: Influence of viscosity ratio for large capillary numbers**. *Journal of Rheology*, v. 38, p. 1705, 1994.
- [109] Wu, S. **Formation of Dispersed Phase in Incompatible Blends: Interfacial and Rheological Effects**. *Polymer Engineering and Science*, v. 27, n° 5, p. 335-343, 1987.
- [110] Lerdwijitjarud, W.; Sirivat, A.; Larson, R.G. **Influence of dispersed-phase elasticity on steady-state deformation and breakup of droplets in simple shearing flow of immiscible polymer blends**. *Journal of Rheology*, v. 48, p. 843, 2004.
- [111] Di Lorenzo, M.L.; Frigione, M. **Compatibilization criteria and procedures for binary blends: a review**. *Journal of Polymer Engineering*, v. 17, n° 6, p. 429-459, 1997.

- [112] Uthaipan, N.; Jarnthong, M.; Peng, Z.; Junhasavasdikul, B.; Nakason, C.; Thitithammawong, A. **Micro-scale morphologies of EPDM/EOC/PP ternary blends: Relating experiments to predictive theories of dispersion in melt mixing.** *Materials and Design*, v. 100, p. 19-29, 2016.
- [113] Velankar, S.; Puyvelde, P.V.; Mewis, J.; Moldenaers, P. **Effect of compatibilization on the breakup of polymeric drops in shear flow.** *Journal of Rheology*, v. 45, n° 4, p. 1007-1019, 2001.
- [114] Shariatpanahi, H.; Nazokdast, H.; Dabir, B.; Sadaghiani, K.; Hemmati, M. **Relationship Between Interfacial Tension and Dispersed-Phase Particle Size in Polymer Blends. I. PP/EPDM.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, p. 3148–3159, 2002.
- [115] Wu, S. **Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening.** *Polymer*, v. 26, p. 1855-1863, 1985.
- [116] Wu, S. **A Generalized Criterion for Rubber Toughening: The Critical Matrix Ligament Thickness.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 35, p. 549-561, 1988.
- [117] Aróstegui, A.; Nazábal, J. **Supertoughness and Critical Interparticle Distance Dependence in Poly(butylene terephthalate) and Poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) Blends.** *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 41, p. 2236-2247, 2003.
- [118] Yu, R.-l.; Zhang, L.-s.; Feng, Y.-h.; Zhang, R.-y.; Zhu, J. **Improvement in Toughness of Polylactide by Melt Blending with Bio-based Poly(ester)urethane.** *Chinese Journal of Polymer Science*, v. 32, p. 1099-1110, 2014.
- [119] Anderson, K.S.; Lim, S.H.; Hillmeyer, M.A. **Toughening of polylactide by melt blending with linear low-density polyethylene.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, n° 14, p. 3757-3768, 2003.
- [120] Wu, S. **Control of Intrinsic Brittleness and Toughness of Polymers and Blends by Chemical Structure: A Review.** *Polymer International*, v. 29, p. 229-247, 1992.
- [121] Feng, Y.; Hu, Y.; Yin, J.; Zhao, G.; Jiang, W. **High Impact Poly(lactic acid)/Poly(ethylene octene) Blends Prepared by Reactive Blending.** *Polymer Engineering and Science*, v. 53, p. 389-396, 2013.
- [122] Fourati, Y.; Tarrés, Q.; Mutjé, P.; Boufi, S. **PBAT/thermoplastic starch blends: Effect of compatibilizers on the rheological, mechanical, and morphological properties.** *Carbohydrate Polymers*, v. 199, p. 51-57, 2018.
- [123] Cailloux, J.; Abt, T.; Garcia-Masabet, V.; Santana, O.; Sánchez-Soto, M.; Carrasco, F.; Maspoch, M. LL. **Effect of viscosity ratio on the PLA/PA10.10 bioblends morphology and mechanical properties.** *eXPRESS Polymer Letters*, v. 12, n. 6, p. 569-582, 2018.
- [124] Guggenheim, E.A. **The Principle of Corresponding States.** *The Journal of Chemical Physics*, v. 13, p. 253, 1945.

[125] POLYMER PROPERTIES DATABASE. **Solubility Parameter**. Disponível em: <<http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/delta%20Table.html>>. Acesso em: 06 jan 2020, às 23h34.

[126] SPIE DIGITAL LIBRARY. **Solvent sensitivity of smart 3D-printed nanocomposite liquid sensor**. <<https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/10596/2296764/Solvent-sensitivity-of-smart-3D-printed-nanocomposite-liquid-sensor/10.1117/12.2296764.full?SSO=1>> Acesso em: 06 jan 2020, às 23h34.

[127] Silva, M.C.; Ascheri, D.P.R.; Carvalho, C.W.P.; Galdeano, M.C.; Andrade, C.T. **Characterization of Cassava Starch Processed in an Internal Mixer**. *Polímeros*, v. 23, p. 725-732, 2013.

[128] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D5099-08**: standard test methods for rubber-measurement of processing properties using capillary rheometry. West Conshohocken, 2008.

[129] Deng, Y.; Thomas, N. L. **Blending poly(butylene succinate) with poly(lactic acid): ductility and phase inversion effects**. *European Polymer Journal*, v. 71, p. 534-546, 2015.

[130] Zembouai, I.; Kaci, M.; Bruzaud, S.; Benhamida, A.; Corre, Y.-M.; Grohens, Y. **A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing**. *Polymer Testing*, v. 32, p. 842-851, 2013.

[131] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1131-08**: standard test method for compositional analysis by thermogravimetry. West Conshohocken, 2008.

[132] Pongtanayut, K.; Thongpin, C.; Santawitee, O. **The Effect of Rubber on Morphology, Thermal Properties and Mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blend**. *Energy Procedia*, v. 34, p. 888-897, 2013.

[133] Zhou, Y.; Lei, L.; Yang, B.; Li, J.; Ren, J. **Preparation and characterization of polylactic acid (PLA) carbon nanotube nanocomposites**. *Polymer Testing*, v. 68, p. 34-38, 2018.

[134] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E793-06**: standard test method for enthalpies of fusion and crystallization by differential scanning calorimetry. West Conshohocken, 2018.

[135] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E794-06**: standard test method for melting and crystallization temperatures by thermal analysis. West Conshohocken, 2018.

[136] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3418-12**: standard test method for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry. West Conshohocken, 2012.

- [137] Homklin, R.; Hongsriphan, N. **Mechanical and thermal properties of PLA/PBS co-continuous blends adding nucleating agent.** Energy Procedia, v. 34, p. 871-879, 2013.
- [138] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1640-13:** standard test method for assignment of the glass transition temperature by dynamic mechanical analysis. West Conshohocken, 2013.
- [139] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4065-12:** standard practice for plastics: dynamic mechanical properties: determination and report of procedures. West Conshohocken, 2012.
- [140] Komalan, C.; George, K.E.; Kumar, P.A.S.; Varughese, K.T.; Thomas, S. **Dynamic mechanical analysis of binary and ternary Polymer blends based on nylon copolymer/EPDM rubber and EPM grafted maleic anhydride compatibilizer.** eXPRESS Polymer Letters, v. 1, n. 10, p. 641-653, 2007.
- [141] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D256-05a:** standard test methods for determining the Izod pendulum impact resistance of plastics. West Conshohocken, 2005.
- [142] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638-14:** standard test for tensile properties of plastics West Conshohocken, 2014.
- [143] Zhao, Y.; Lang, X.; Pan, H.; Wang, Ya.; Yang, H.; Zhang, H.; Zhang, H.; Dong, L. **Effect of Mixing Poly(lactic acid) With Glycidyl Methacrylate Grafted Poly(ethylene octene) on Optical and Mechanical Properties of the Blown Films.** Polymer Engineering and Science, v. 55, n° 12, p. 2801-2813, 2015.
- [144] Chen, Y.; Xu, C.; Liang, X.; & Cao, L. **In Situ Reactive Compatibilization of Polypropylene/Ethylene-Propylene-Diene Monomer Thermoplastic Vulcanizate by Zinc Dimethacrylate via Peroxide-Induced Dynamic Vulcanization.** The Journal of Physical Chemistry B, v. 117, n° 36, p. 10619-10628, 2013.
- [145] Boudenne, A.; Ibos, L.; Candau, Y.; Thomas, S. **Handbook of Multiphase Polymer Systems.** 1^a ed. Editora John Wiley and Sons Ltd, cap. 6, p. 211-217, 2011.
- [146] Tavanaie, M. A.; Shoushtari, A. M.; Goharpey, F. **Effects of Viscosity Ratio on Morphological, Rheological and Mechanical Properties of PP/PBT Melt Spun Alloy Fibers.** Journal of Macromolecular Science®, Part B: Physics, v. 49, n° 1, p. 163-173.
- [147] Rigoussen, A.; Verge, P.; Raquez, J.-M.; Habibi, Y.; Dubois, P. **In-depth investigation on the effect and role of cardanol in the compatibilization of PLA/ABS immiscible blends by reactive extrusion.** European Polymer Journal, v. 93, p. 272-283, 2017.
- [148] Mohammad, N.N.B.; Arsad, A.; Sani, N.S.A.; Basri, M.H. **Effect of Compatibilisers on Thermal and Morphological Properties of Polylactic Acid/Natural Rubber Blends.** Chemical Engineering Transactions, v. 56, p. 1027-1031, 2017.

- [149] Ferri, J. M.; Fenollar, O.; Jorda-Vilaplana, A.; García-Sanoguera, D.; Balart, R. **Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends.** *Polymer International*, v. 65, n° 4, p. 453-463, 2016.
- [150] Wang, S.; Pang, S.; Pan, L.; Xu, N.; Li, T. **Isothermal cold crystallization, heat resistance, and tensile performance of polylactide/thermoplastic polyester elastomer (PLA/TPEE) blends: Effects of annealing and reactive compatibilizer.** *Polymers*, v. 8, n° 12, p. 1-16, 2016.
- [151] Akrami, M.; Ghasemi, I.; Azizi, H.; Karrabi, M.; Seyedabadi, M. **A new approach in compatibilization of the poly(lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends.** *Carbohydrate Polymers*, v. 144, p. 254-262, 2016.
- [152] Yazdaninia, A.; Jafari, S. H.; Ehsani, M.; Khajavi, R.; Khonakdar, H. A. **Solid state viscoelastic properties, morphological and melt rheological studies on PLA/TPU/POSS nanocomposites.** *Polymer-Plastics Technology and Materials*, v. 58, n° 10, p. 1036-1045, 2019.
- [153] Zhang, X.; Li, Y.; Han, L.; Han, C.; Xu, K.; Zhou, C.; Zhang, M.; Dong, L. **Improvement in Toughness and Crystallization of Poly(L-lactic acid) by Melt Blending with Ethylene/Methyl Acrylate/Glycidyl Methacrylate Terpolymer.** *Polymer Engineering and Science*, v. 53, p. 2498-2508, 2013.
- [154] Jauzein, T.; Huneault, M. A.; Heuzey, M.-C. **Crystallinity and mechanical properties of polylactide/ether-amide copolymer blends.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 134, n° 14, 44677, 2017.
- [155] Wang, Y.; Wei, Z.; Leng, X.; Shen, K.; Li, Y. **Highly toughened polylactide with epoxidized polybutadiene by in-situ reactive compatibilization.** *Polymer*, v. 92, p. 74-83, 2016.
- [156] Kang, H.; Lu, X.; Xu, Y. **Properties of immiscible and ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate terpolymer compatibilized poly (lactic acid) and polypropylene blends.** *Polymer Testing*, v. 43, p. 173-181, 2015.
- [157] Lai, S.-M.; Lan, Y.-C.; Wu, W.-L.; Wang, Y.-J. **Compatibility improvement of poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane blends with 3-aminopropyl triethoxysilane.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, p. 42322, 2015.
- [158] Jiang, W.-R.; Bao, R.-Y.; Yang, W.; Liu, Z.-Y.; Xie, B.-H.; Yang, M.-B. **Morphology, interfacial and mechanical properties of polylactide/poly(ethylene terephthalate glycol) blends compatibilized by polylactide-g-maleic anhydride.** *Materials and Design*, v. 59, p. 524-531, 2014.
- [159] Visco, A.; Nocita, D.; Giamporcaro, A.; Ronca, S.; Forte, G.; Pistone, A.; Espro, C. **Effect of Ethyl Ester L-Lysine Triisocyanate addition to produce reactive PLA / PCL bio-polyester blends for biomedical applications.** *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 68, p. 308-317, 2017.

- [160] Jamshidian, M.; Tehrani, E.A.; Imran, M.; Jacquot, M.; Desobry, S. **Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies**. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 9, p. 552-571, 2010.
- [161] Pracella, M.; Haque, M. M.-U.; Paci, M.; Alvarez, V. **Property tuning of poly(lactic acid)/cellulose bio-composites through blending with modified ethylene-vinyl acetate copolymer**. *Carbohydrate Polymers*, v. 137, p. 515-524, 2016.
- [162] Alagi, P.; Choi, Y. J.; Seog, J.; Hong, S. C. **Efficient and quantitative chemical transformation of vegetable oils to polyols through a thiol-ene reaction for thermoplastic polyurethanes**. *Industrial Crops and Products*, v. 87, p. 78-88, 2016.
- [163] Bueno-Ferrer, C.; Hablot, E.; Garrigós, M.C.; Bocchini, S.; Averous, L.; Jiménez, A. **Relationship between morphology, properties and degradation parameters of novative biobased thermoplastic polyurethanes obtained from dimer fatty acids**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, 1964-1969, 2012.
- [164] Li, H.; Ning, N.; Zhang, L.; Wang, Y.; Liang, W.; Tian, M. **Different flame retardancy effects and mechanisms of aluminium phosphinate in PPO, TPU and PP**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 105, p. 86-95, 2014.
- [165] Piekarska, K.; Sowinski, P.; Piorkowska, E.; Haque, Md.M.-Ul.; Pracella, M. **Structure and properties of hybrid PLA nanocomposites with inorganic nanofillers and cellulose fibers**. *Composites: Part A*, v. 82, p. 34-41, 2016.
- [166] Xiang, S.; Feng, L.; Bian, X.; Li, G.; Chen, X. **Evaluation of PLA content in PLA/PBAT blends using TGA**. *Polymer Testing*, v. 81, p. 106211, 2020.
- [167] Dartora, P.C.; Da Rosa, M.L.; Forte, M.M.C. **Crystallization kinetics and morphology of poly(lactic acid) with polysaccharide as nucleating agent**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 134, p. 1705-1713, 2018.
- [168] Ozdemir, E.; Tinçer, T.; Hacaloglu, J. **Characterization of polylactide/poly(ethylene glycol) blends via direct pyrolysis mass spectrometry**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 122, p. 315-322, 2016.
- [169] Sun, Y.-C.; Cai, S.; Ren, J.; Naguib, H. E. **Room temperature deformable shape memory composite with fine-tuned crystallization induced via nanoclay particles**. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 55, p. 1197-1206, 2017.
- [170] Benhamida, A.; Kaci, M.; Cimmino, S.; Silvestre, C.; Duraccio, D. **Melt Mixing of Ethylene/Butyl Acrylate/Glycidyl Methacrylate Terpolymers with LDPE and PET**. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 294, p. 122-129, 2009.
- [171] Li, S.; Deng, L.; Xu, C.; Wu, Q.; Wang, Z. **Making a Supertough Flame-Retardant Polylactide Composite through Reactive Blending with Ethylene-Acrylic Ester-Glycidyl Methacrylate Terpolymer and Addition of Aluminum Hypophosphite**. *ACS Omega*, v. 2, p. 1886-1895, 2017.

- [172] Sangeetha, V.H.; Valapa, R.B.; Nayak, S.K.; Varghese, T.O. **Investigation on the Influence of EVA Content on the Mechanical and Thermal Characteristics of Poly(lactic acid) Blends**. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 26, p. 1-14, 2018.
- [173] Claeys, B.; Vervaeck, A.; Hillewaere, X. K. D.; Possemiers, S.; Hansen, L.; De Beer, T.; Remon, J. P.; Vervaet, C. **Thermoplastic polyurethanes for the manufacturing of highly dosed oral sustained release matrices via hot melt extrusion and injection molding**. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 90, p. 44-52, 2015.
- [174] Dogan, S.K.; Boyacioglu, S.; Kodal, M.; Gokce, O.; Ozkoc, G. **Thermally induced shape memory behavior, enzymatic degradation and biocompatibility of PLA/TPU blends: “Effects of compatibilization”**. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 71, p. 349-361, 2017.
- [175] Oommen, Z.; Groeninckx, G.; Thomas, S. **Dynamic mechanical and thermal properties of physically compatibilized natural rubber/poly(methyl methacrylate) blends by the addition of natural rubber-graft-poly(methyl methacrylate)**. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, v. 38, n° 4, p. 525-536, 2000.
- [176] Righetti, M. C. **Crystallization of polymers investigated by temperature-modulated DSC**. *Materials (Basel)*, v. 10, n° 4, p. 442, 2017.
- [177] Wellen, R.M. R.; Canedo, E.; Rabello, M. S. **Nonisothermal cold crystallization of poly(ethylene terephthalate)**. *Journal of Materials Research*, v. 26, n° 9, p. 1107-1115, 2011.
- [178] Jia, S.; Wang, Z.; Zhu, Y.; Chen, L.-G.; Fu, L. **Composites of poly(lactic) acid/thermoplastic polyurethane/mica with compatibilizer: morphology, miscibility and interface**. *RSC Advances*, v. 5, p. 98915, 2015.
- [179] Jašo, V.; Cvetinov, M.; Rakić, S.; Petrović, Z.S. **Bioplastics and Elastomers from Poly(lactic) Acid/Thermoplastic Polyurethane Blends**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n° 22, p. 41104, 2014.
- [180] Lai, S.-M.; Wu, W.-L.; Wang, Y.-J. **Annealing effect on the shape memory properties of poly(lactic) acid (PLA)/thermoplastic polyurethane (TPU) bio-based blends**. *Journal of Polymer Research*, v. 23, p. 99, 2016.
- [181] Yokohara, T.; Yamaguchi, M. **Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS**. *European Polymer Journal*, v. 44, p. 677-685, 2008.
- [182] Dogan, S. K.; Gumus, S.; Aytac, A.; Ozkoc, G. **Properties of Modified Ethylene Terpolymer/Poly(Lactic Acid) Blends Based Films**. *Fibers and Polymers*, v. 14, p. 1422-1431, 2013.
- [183] Pivsa-Art, S.; Kord-Sa-Ard, J.; Pivsa-Art, W.; Wongpajan, R.; O-Charoen, N.; Pavasupree, S.; Hamada, H. **Effect of Compatibilizer on PLA/PP Blend for Injection Molding**. *Energy Procedia*, v. 89, p. 353-360, 2016.

- [184] Qu, Z.; Yin, D.; Zhou, H.; Wang, X.; Zhao, S. **Cellular morphology evolution in nanocellular poly (lactic acid)/thermoplastic polyurethane blending foams in the presence of supercritical N₂**. *European Polymer Journal*, v. 116, p. 291-301, 2019.
- [185] Jing, X.; Mi, H.-Y.; Peng, X.-F.; Turng, L.-S. **The Morphology, Properties, and Shape Memory Behavior of Polylactic Acid/Thermoplastic Polyurethane Blends**. *Polymer Engineering and Science*, v. 55, p. 70-80, 2015.
- [186] Zhao, F.; Huang, H.-X.; Zhang, S.-D. **Largely toughening biodegradable poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane blends by adding MDI**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, p. 42511, 2015.
- [187] Canedo, E.L.; Alves, T.S. **Minicurso: Processamento de Polímeros no Misturador Interno**. I Workshop Norte-Nordeste de CFD Aplicada À Engenharia e Ciências Correlatas. Campina Grande, Paraíba, Junho 2015.
- [188] Bijarimi, M.; Ahmad, S.; Alam, A. K. M. M. **Toughening effect of liquid natural rubber on the morphology and thermo-mechanical properties of the poly(lactic acid) ternary blend**. *Polymer Bulletin*, v. 74, n° 8, p. 3301-3317, 2017.
- [189] Agrawal, P.; Araújo, E.M.; De Mélo, T.J.A. **Reometria de Torque, Propriedades Mecânicas e Morfologia de Blendas Compatibilizadas de PA6/PEAD**. *Polímeros*, v. 18, n° 2, p. 152-157, 2008.
- [190] De Araújo, J. P.; De Oliveira, A. D. B.; Cavalcanti, S. N.; Agrawal, P. M.; Tomás, J.A. **Combined effect of copolymers and of the mixing sequence on the rheological properties and morphology of poly(lactic acid) matrix blends**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 237, p. 121818, 2019.
- [191] Lima, J. C. C.; De Araújo, J. P.; Agrawal, P.; De Mélo, T. J. A. **Efeito do teor do copolímero SEBS no comportamento reológico da blenda PLA/SEBS**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n° 1, p. 10-17, 2016.
- [192] Hou, A.-L.; Qu, J.-P. **Super-Toughened Poly(lactic Acid) with Poly(ϵ -caprolactone) and Ethylene-Methyl Acrylate-Glycidyl Methacrylate by Reactive Melt Blending**. *Polymers*, v. 11, p. 771, 2019.
- [193] Djellali, S.; Sadoun, T.; Haddaoui, N.; Bergeret, A. **Viscosity and viscoelasticity measurements of low-density polyethylene/poly(lactic acid) blends**. *Polymer Bulletin*, v. 72, p. 1177-1195, 2015.
- [194] Liu, T.; Huang, R.; Qi, X.; Dong, P.; Fu, Q. **Facile preparation of rapidly electro-active shape memory thermoplastic polyurethane/polylactide blends via phase morphology control and incorporation of conductive fillers**. *Polymer*, v. 114, p. 28-35, 2017.
- [195] Hao, Y.-p.; Ge, H.-h.; Han, L.-j.; Zhang, H.-l.; Dong, L.-s. **Thermal and mechanical properties of polylactide toughened with a butyl acrylate-ethyl acrylate-glycidyl methacrylate Copolymer**. *Chinese Journal of Polymer Science*, v. 31, n° 11, p. 1519-1527, 2013.

- [196] Tang, X.; Yan, X. **A review on the damping properties of fiber reinforced polymer composites.** *Journal of Industrial Textiles*, v. 49, n° 6, p. 1-29, 2020.
- [197] Ramani, R.; Alam, S. **Free volume and damping in a miscible high-performance polymer blend: positron annihilation lifetime and dynamic mechanical thermal analysis studies.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, p. 42961, 2016.
- [198] Kumar, M.; Mohanty, S.; Nayak, S. K.; Parvaiz, M. R. **Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites.** *Bioresource Technology*, v. 101, p. 8406-8415, 2010.
- [199] Su, Z.; Li, Q.; Liu, Y.; Hub, G.-H.; Wu, C. **Compatibility and phase structure of binary blends of poly(lactic acid) and glycidyl methacrylate grafted poly(ethylene octane).** *European Polymer Journal*, v. 45, p. 2428-2433, 2009.
- [200] Chen, H.; Yu, X.; Zhou, W.; Peng, S.; Zhao, X. **Highly toughened polylactide (PLA) by reactive blending with novel polycaprolactone-based polyurethane (PCLU) blends.** *Polymer Testing*, v. 70, p. 275-280, 2018.
- [201] Kumar, A.; Tumu, V. R. **Physicochemical properties of the electron beam irradiated bamboo powder and its bio-composites with PLA.** *Composites Part B*, v. 175, p. 107098, 2019.
- [202] Gigante, V.; Canesi, I.; Cinelli, P.; Coltelli, M. B.; Lazzeri, A. **Rubber Toughening of Poly(lactic acid) (PLA) with Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT): Mechanical Properties, Fracture Mechanics and Analysis of Ductile-to-Brittle Behavior while Varying Temperature and Test Speed.** *European Polymer Journal*, v. 115, p. 125-137, 2019.
- [203] Han, J.-J.; Huang, H.-X. **Preparation and Characterization of Biodegradable Poly(lactide)/Thermoplastic Polyurethane Elastomer Blends.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 120, p.3217–3223, 2011.
- [204] Han, S.; Zhang, T.; Guo, Y.; Li, C.; Hong, W.; Guo, S. **Brittle-ductile transition behavior of the polypropylene/ultra-high molecular weight polyethylene/olefin block copolymers ternary blends: Dispersion and interface design.** *Polymer*, v. 182, p. 121819, 2019.
- [205] Yang, C.-j.; Huang, T.; Yang, J.-h.; Zhang, N.; Wang, Y.; Zhou, Z.-w. **Carbon nanotubes induced brittle-ductile transition behavior of the polypropylene/ethylene-propylene-diene terpolymer blends.** *Composites Science and Technology*, v. 139, p. 109-116, 2017.
- [206] Sun, D.-x.; Yang, C.-j.; Qi, X.-d.; Yang, J.-h.; Wang, Y. **Largely enhanced fracture toughness of the PP/EPDM blends induced by adding carbon nanofibers.** *Composites Science and Technology*, v. 164, p. 146-152, 2018.

- [207] Wu, N.; Zhang, H. **Mechanical properties and phase morphology of super-tough PLA/PBAT/EMA-GMA multicomponent blends.** *Materials Letters*, v. 192, p. 17-20, 2017.
- [208] Ma, L.; Wang, M.; Ge, X. **Surface treatment of poly(ethylene terephthalate) by gamma-ray induced graft copolymerization of methyl acrylate and its toughening effect on poly(ethylene terephthalate)/elastomer blend.** *Radiation Physics and Chemistry*, v. 90, p. 92-97, 2013.
- [209] Nagarajan, V.; Mohanty, A.K.; Misra, M. **Reactive compatibilization of poly trimethylene terephthalate (PTT) and polylactic acid (PLA) using terpolymer: Factorial design optimization of mechanical properties.** *Materials and Design*, v. 110, p. 581-591, 2016.
- [210] Li, Y.; Shimizu, H. **Toughening of Polylactide by Melt Blending with a Biodegradable Poly(ether)urethane Elastomer.** *Macromolecular Bioscience*, v. 7, p. 921-928, 2007.
- [211] Bedő, D.; Imre, B.; Domján, A.; Schön, P.; Vancso, G. J.; Pukánszky, B. **Coupling of poly(lactic acid) with a polyurethane elastomer by reactive processing.** *European Polymer Journal*, v. 97, p. 409-417, 2017.
- [212] Mi, H.Y.; Salick, M.R.; Jing, X.; Jacques, B.R.; Crone, W.C.; Peng, X.F.; Turng, L- S. **Characterization of thermoplastic polyurethane/polylactic acid (TPU/PLA) tissue engineering scaffolds fabricated by microcellular injection molding.** *Materials Science and Engineering C*, v. 33, n° 8, p. 4767-4776, 2013.
- [213] BRASKEM. **Poliolefinas tabelas de propriedades.** Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/cms/Principal/Catalogo/Download?CodigoCatalogo=5>>. Acesso em: 17 jan 2020, às 20h00.

ANEXOS

Anexo I

Resultados da ANOVA e Comparação Múltipla de Médias (CMM) da resistência ao impacto das blendas PLA/TPE

Tabela AI - 1: Dados da ANOVA de resistência ao impacto das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Tipo de TPE (A)	9,6	1,0	9,6	190	4,0
%TPE (B)	51,7	2,0	25,8	511	3,2
Interação (AB)	7,3	2,0	3,6	71,7	3,2
Erro	2,7	54,0	0,1		
Total	71,3	59,0			

SQ: Soma dos Quadrados; GDL: Graus de Liberdade; MQ: Médias dos Quadrados;

F_{calc}: parâmetro de Fischer calculado; F_{tab}: parâmetro de Fischer tabelado.

Figura AI - 1: CMM da resistência ao impacto Izod das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE. (a) CMM fixando o tipo de TPE. (b) Médias de resistência ao impacto das blendas PLA/TPU em função do %TPU

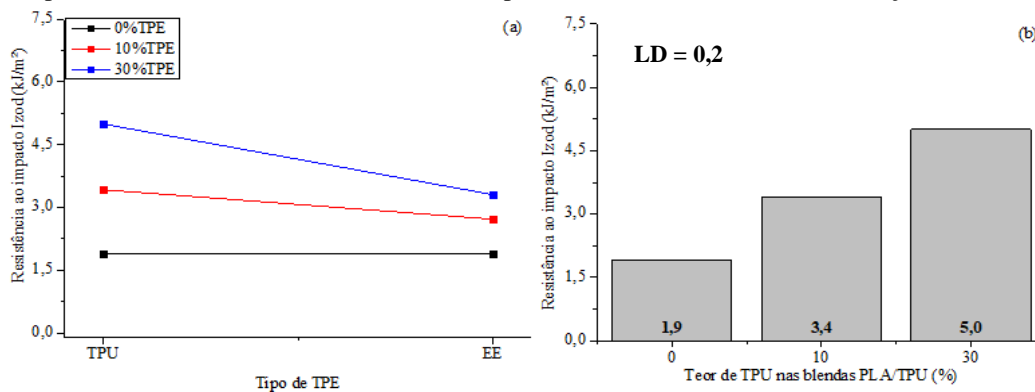


Tabela AI - 2: Dados da ANOVA de resistência ao impacto das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Tipo de TPE (A)	35,4	1,0	35,4	778	4,1
Presença de 5%EBG (C)	7,8	1,0	7,8	172	4,1
Interação (AC)	0,3	1,0	0,3	7,5	4,1
Erro	1,6	36,0	4,6E-2		
Total	45,2	39,0			

Figura AI - 2: CMM da resistência ao impacto Izod das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG. (a) CMM fixando o tipo de TPE. (b) Médias de resistência ao impacto das blendas PLA/TPU em função da presença de EBG

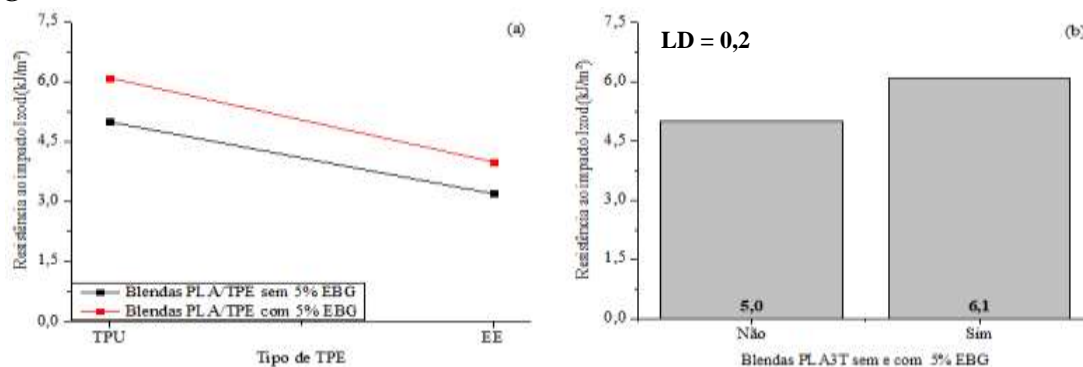
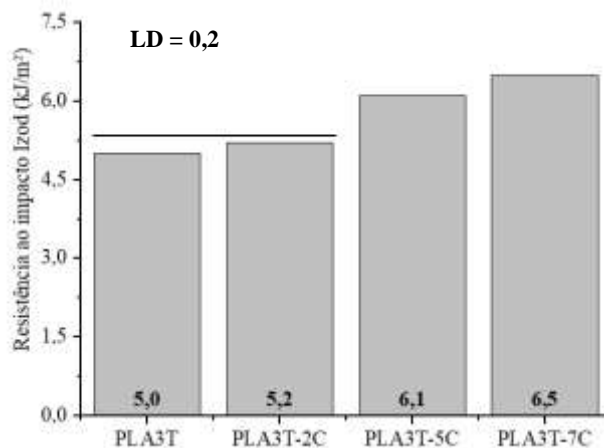


Tabela AI - 3: Dados da ANOVA de resistência ao impacto da blenda PLA3T-C

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
%EBG (D)	15,6	3	5,2	88,1	2,9
Erro	2,1	36	0,1		
Total	17,8	39			

Figura AI - 3: CMM da resistência ao impacto Izod da blenda PLA3T-C



Anexo II
Resultados da ANOVA e CMM das propriedades na tração de blendas PLA/TPE

Tabela AII - 1: Dados da ANOVA de módulo elástico das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Tipo de TPE (A)	0,3	1	0,3	15,4	4,0
%TPE (B)	4,8	2	2,4	110,7	3,2
Interação (AB)	0,3	2	0,2	6,9	3,2
Erro	1,2	54	2,2E-02		
Total	6,7	59			

Figura AII - 1: CMM do módulo elástico das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE. (a) CMM fixando o fator “tipo de TPE”. (b) Médias de módulo elástico das blendas PLA/TPU em função do teor de TPU

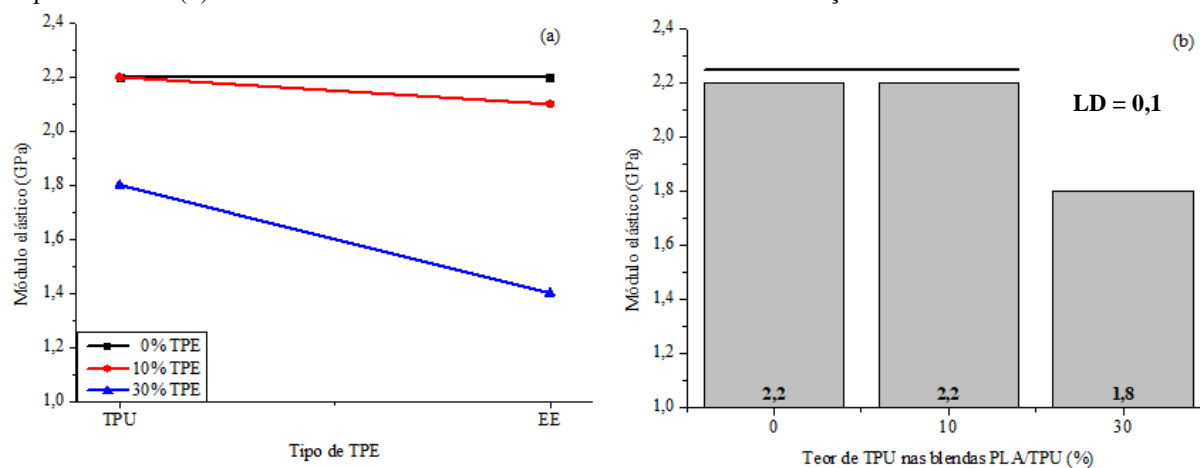


Tabela AII - 2: Dados da ANOVA de resistência à tração das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Tipo de TPE (A)	357,7	1	357,7	70,5	4,0
%TPE (B)	11696,4	2	5848,2	1152,5	3,2
Interação (AB)	206,6	2	103,3	20,4	3,2
Erro	274,0	54	5,1		
Total	12534,6	59			

Figura AII - 2: CMM de resistência à tração das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE. (a) CMM fixando o fator “tipo de TPE”. (b) Médias da resistência à tração das blendas PLA/TPU em função do teor de TPU

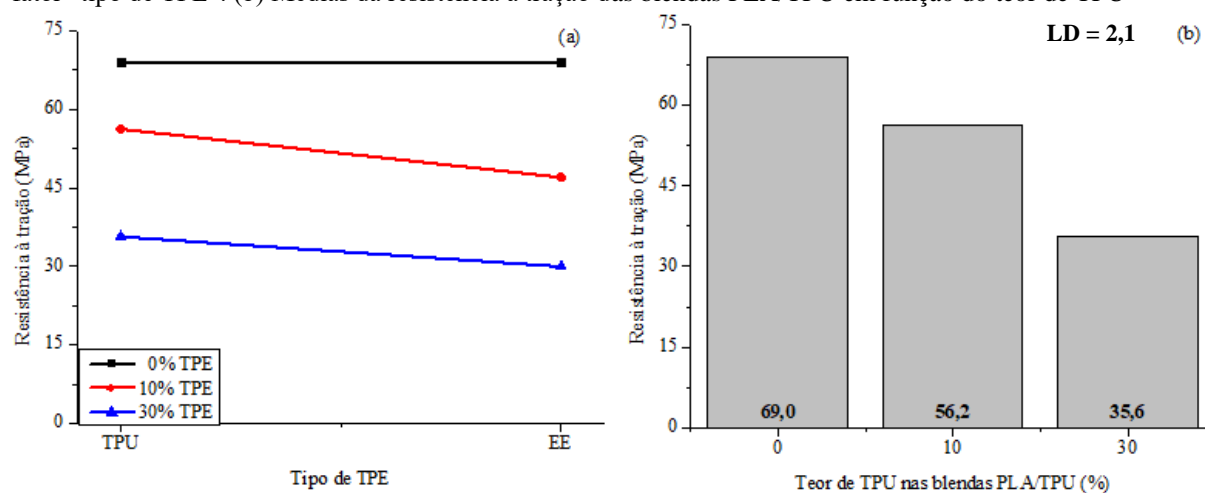


Tabela AII - 3: Dados da ANOVA de tensão na ruptura das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Tipo de TPE (A)	59,6	1	59,6	4,6	4,0
%TPE (B)	16700,9	2	8350,4	645,1	3,2
Interação (AB)	269,0	2	134,5	10,4	3,2
Erro	699,0	54	12,9		
Total	17728,4	59			

Figura AII - 3: CMM da tensão na ruptura das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE. (a) CMM fixando o fator “tipo de TPE”. (b) Médias da tensão na ruptura das blendas PLA/EE em função do teor de EE

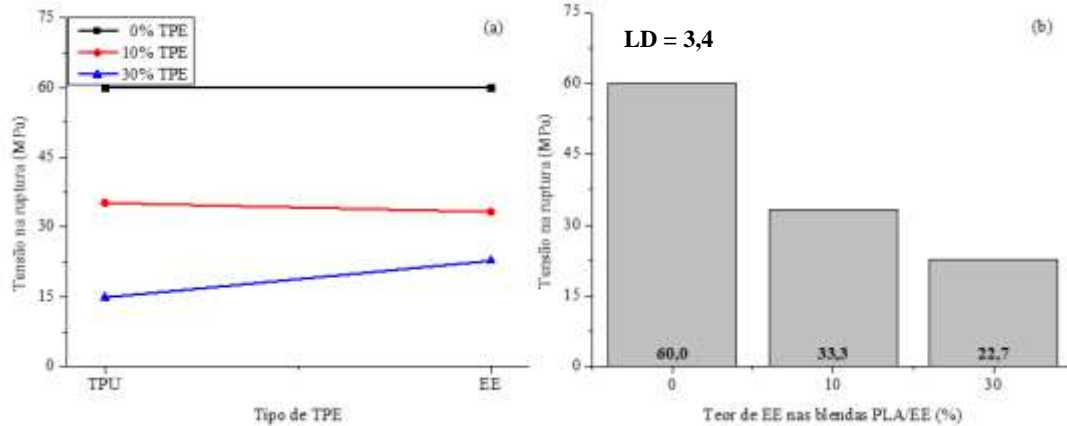


Tabela AII - 4: Dados da ANOVA de deformação na ruptura das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Tipo de TPE (A)	3781,0	1	3781,0	18998,4	4,0
%TPE (B)	7182,1	2	3591,0	18043,7	3,2
Interação (AB)	7628,9	2	3814,5	19166,4	3,2
Erro	10,7	54	0,2		
Total	18602,8	59			

Figura AII - 4: CMM da deformação na ruptura das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE. (a) CMM fixando o fator “tipo de TPE”. (b) Médias da deformação na ruptura das blendas PLA/TPU em função do teor de TPU

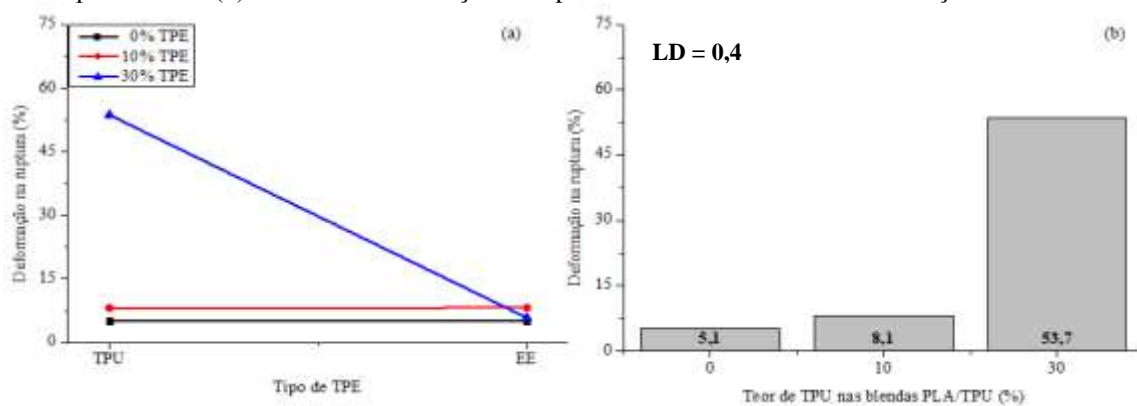


Tabela AII - 5: Dados da ANOVA de tensão no escoamento das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Tipo de TPE (A)	357,7	1	357,7	70,5	4,0
%TPE (B)	11696,4	2	5848,2	1152,5	3,2
Interação (AB)	206,6	2	103,3	20,4	3,2
Erro	274,0	54	5,1		
Total	12534,6	59			

Figura AII - 5: CMM da tensão no escoamento das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE. (a) CMM fixando o fator “tipo de TPE”. (b) Médias da tensão no escoamento das blendas PLA/TPU em função do teor de TPU

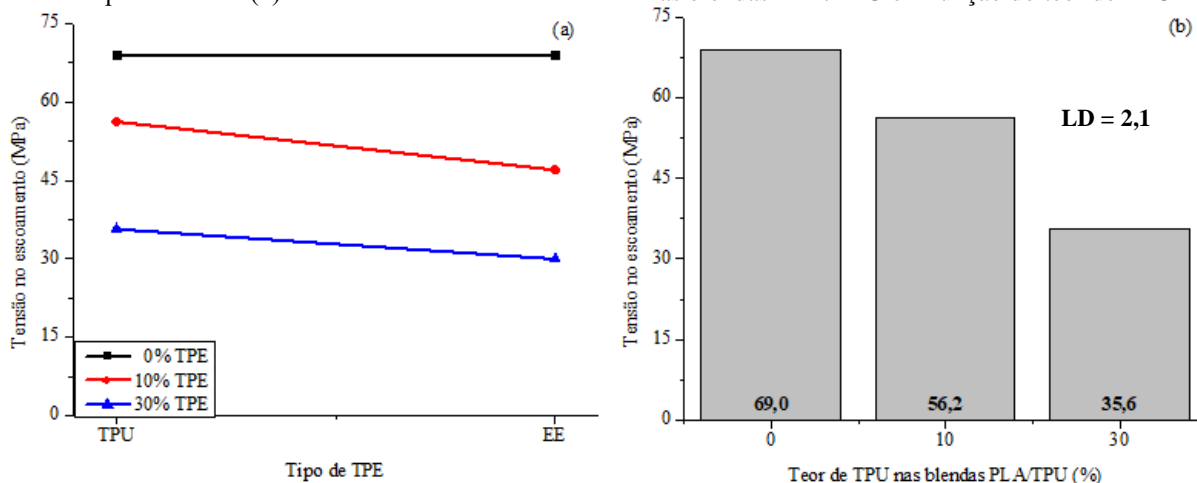


Tabela AII - 6: Dados da ANOVA de deformação no escoamento das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Tipo de TPE (A)	0,04	1	0,04	0,37	4,0
%TPE (B)	25,5	2	12,7	124,9	3,2
Interação (AB)	0,95	2	0,47	4,7	3,2
Erro	5,5	54	0,1		
Total	32	59			

Figura AII - 6: CMM da deformação no escoamento das blendas PLA/TPE com 10 e 30% de TPE. (a) CMM fixando o fator “tipo de TPE”. (b) Médias da deformação no escoamento das blendas PLA/EE em função do teor de EE

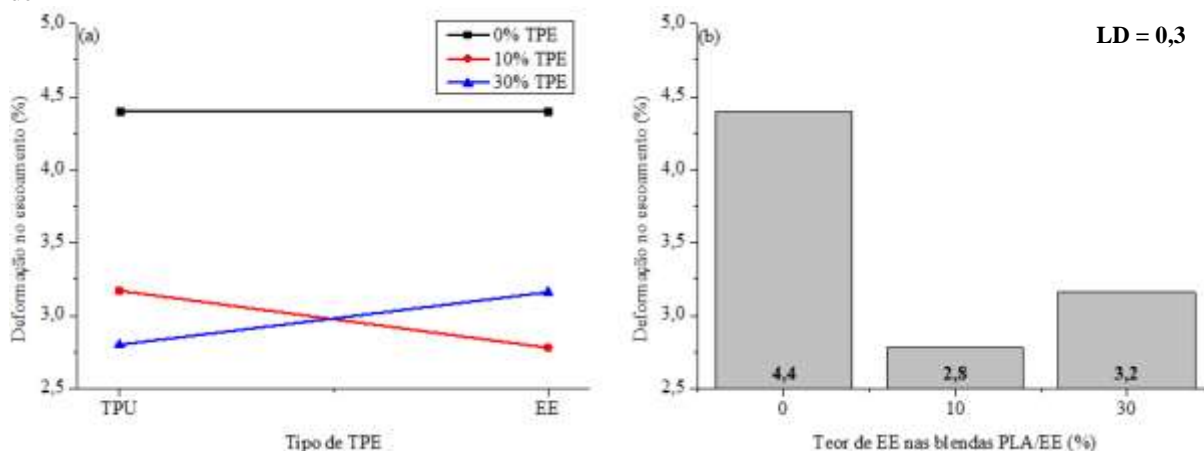


Tabela AII - 7: Dados da ANOVA de módulo elástico das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Tipo de TPE (A)	1,4	1	1,4	113,0	4,1
Presença de 5%EBG (C)	1,5	1	1,5	125,6	4,1
Interação (AC)	0,0	1	9,0E-03	0,7	4,1
Erro	0,4	36	1,2E-02		
Total	3,3	39			

Figura AII - 7: CMM do módulo elástico das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG. (a) CMM fixando o fator “tipo de TPE”. (b) Médias de módulo elástico das blendas PLA3T em função da presença de EBG. (c) CMM fixando o fator “presença de 5%EBG das blendas PLA/TPE (70/30)”

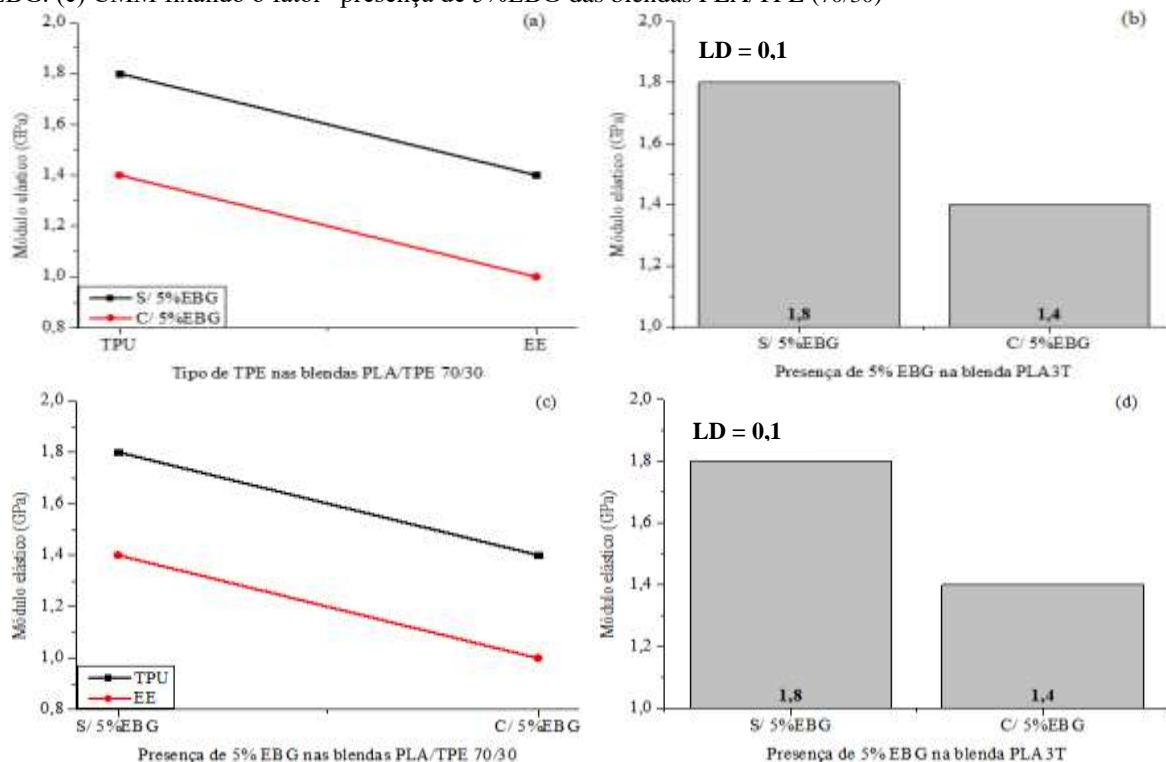


Tabela AII - 8: Dados da ANOVA de resistência à tração das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Tipo de TPE (A)	490,7	1	490,7	83,4	4,1
Presença de 5%EBG (C)	1733,2	1	1733,2	294,5	4,1
Interação (AC)	5,0	1	5,0	0,8	4,1
Erro	211,8	36	5,9		
Total	2440,7	39			

Figura AII - 8: CMM da resistência à tração das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG. (a) CMM fixando o fator “tipo de TPE”. (b) Médias de resistência à tração das blendas PLA3T em função da presença de EBG. (c) CMM fixando o fator “presença de 5%EBG”

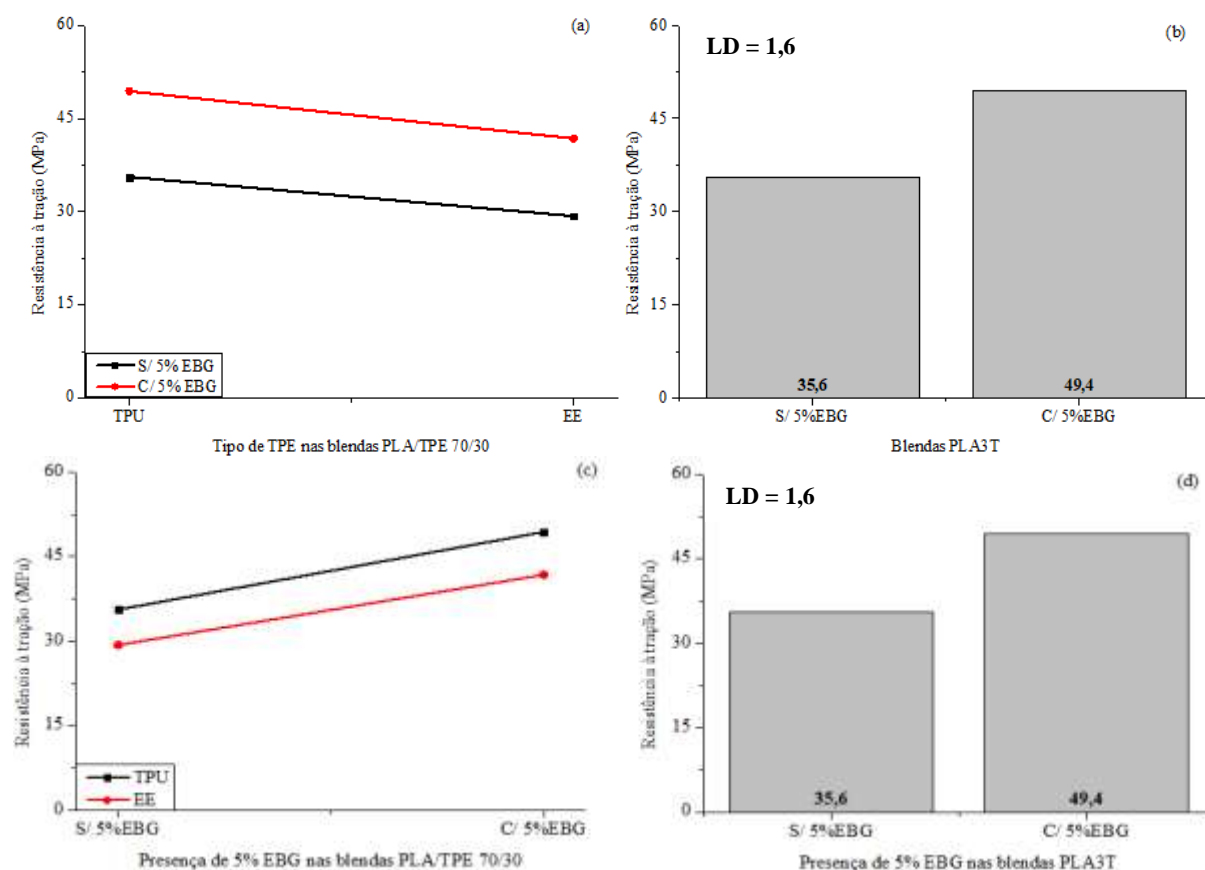


Tabela AII - 9: Dados da ANOVA de tensão no escoamento das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Tipo de TPE (A)	490,7	1	490,7	83,4	4,1
Presença de 5%EBG (C)	1733,2	1	1733,2	294,5	4,1
Interação (AC)	5,0	1	5,0	0,8	4,1
Erro	211,8	36	5,9		
Total	2440,7	39			

Figura AII - 9: CMM da tensão no escoamento das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG. (a) CMM fixando o fator “tipo de TPE”. (b) Médias de tensão no escoamento das blendas PLA3T em função da presença de EBG. (c) CMM fixando o fator “presença de 5%EBG nas blendas PLA/TPE (70/30)”. (d) Médias de tensão no escoamento das blendas PLA/TPE (70/30) com 5% de EBG em função do tipo de TPE.

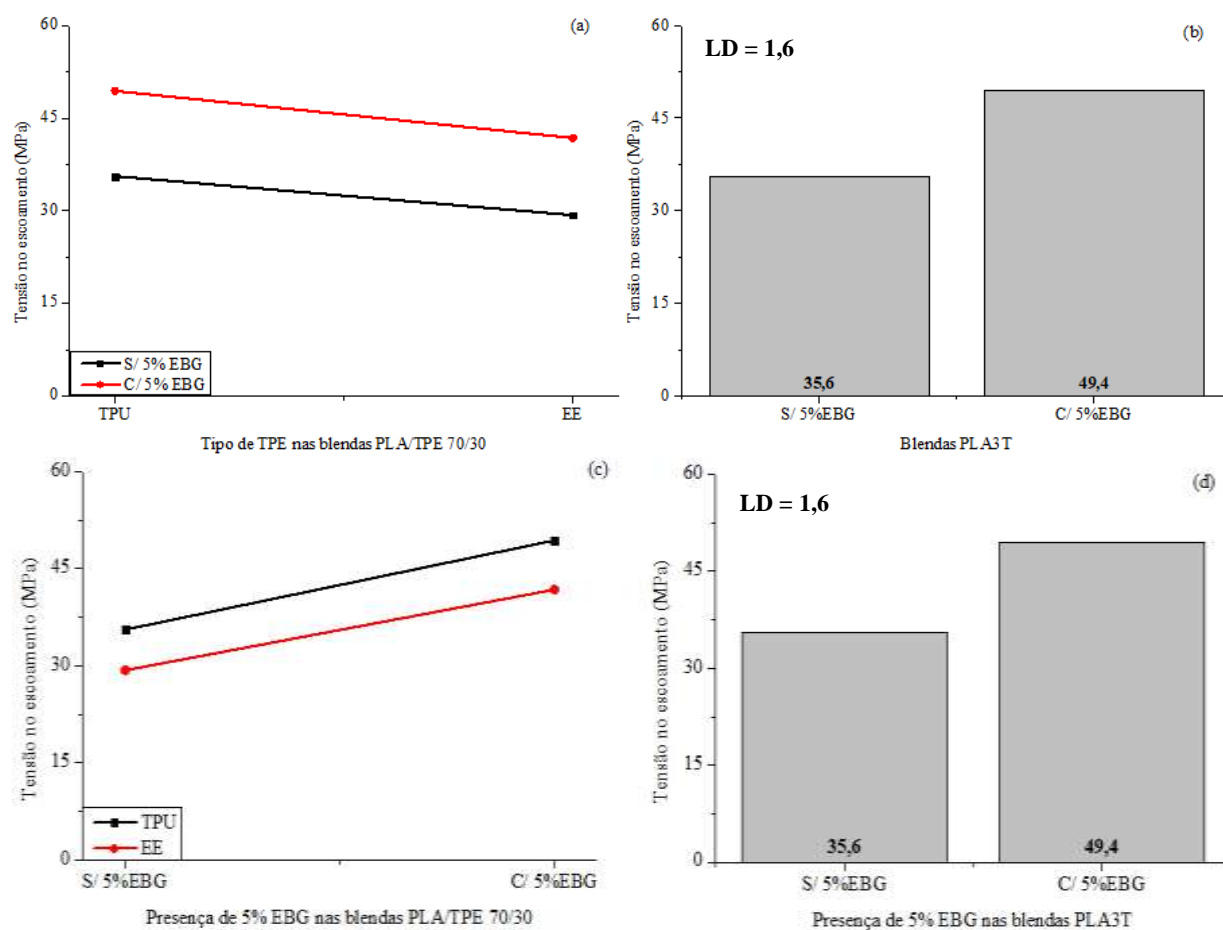


Tabela AII - 10: Dados da ANOVA de deformação no escoamento das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Tipo de TPE (A)	12,2	1	12,2	118,0	4,1
Presença de 5%EBG (C)	77,6	1	77,6	749,6	4,1
Interação (AC)	5,3	1	5,3	50,8	4,1
Erro	3,7	36	0,1		
Total	98,8	39			

Figura AII - 10: CMM da deformação no escoamento das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG. (a) CMM fixando o fator “tipo de TPE”. (b) Médias de deformação no escoamento das blendas PLA/EE em função da presença de EBG

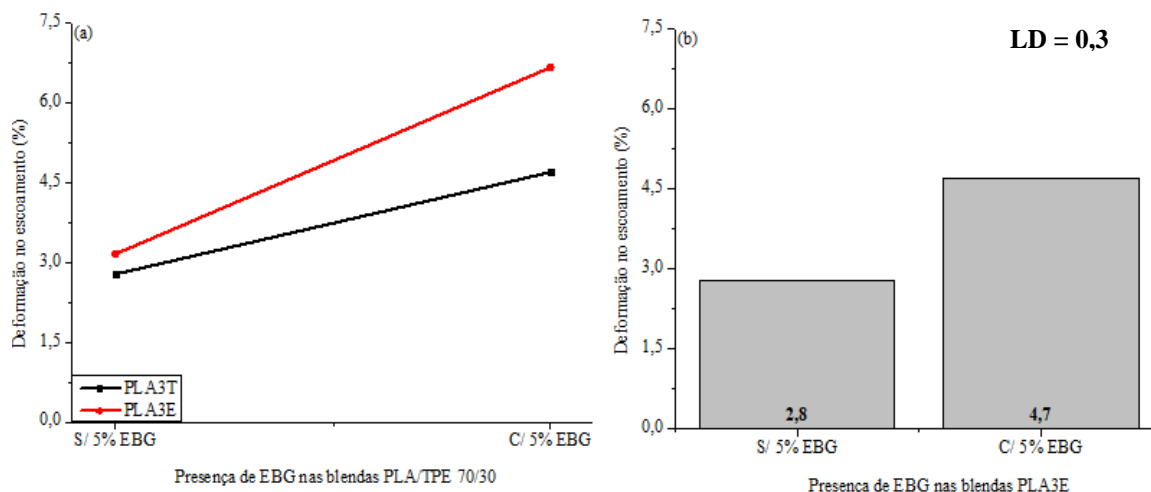


Tabela AII - 11: Dados da ANOVA de tensão na ruptura das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Tipo de TPE (A)	1578,8	1	1578,8	580,1	4,1
Presença de 5%EBG (C)	1947,4	1	1947,4	715,6	4,1
Interação (AC)	219,5	1	219,5	80,7	4,1
Erro	98,0	36	2,7		
Total	3843,7	39			

Figura AII - 11: CMM da tensão na ruptura das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG. (a) CMM fixando o fator “tipo de TPE”. (b) Médias de tensão na ruptura das blendas PLA/TPE em função da presença de EBG

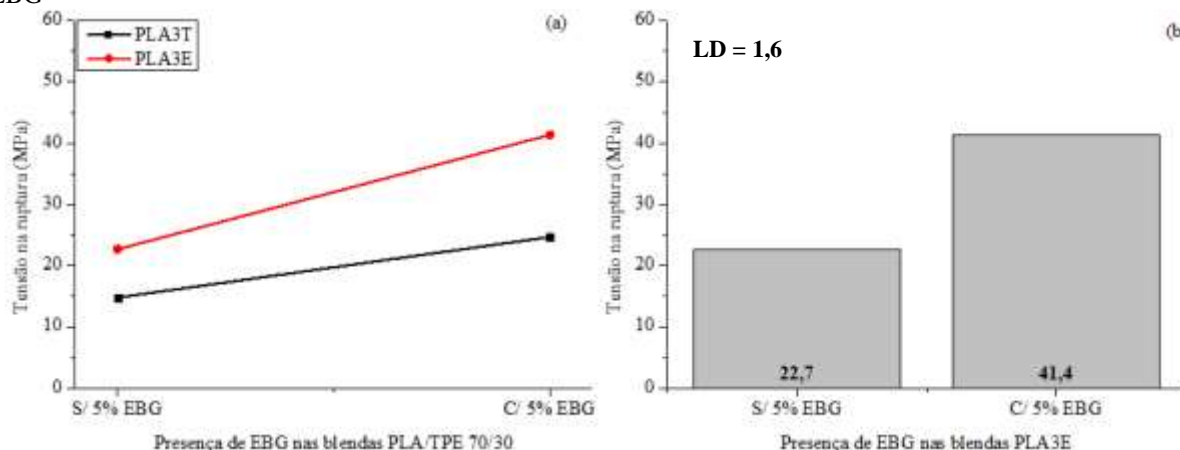


Tabela AII - 12: Dados da ANOVA de deformação na ruptura das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Tipo de TPE (A)	10336,2	1	10336,2	11077,8	4,1
Presença de 5%EBG (C)	1461,7	1	1461,7	1566,6	4,1
Interação (AC)	2439,8	1	2439,8	2614,9	4,1
Erro	33,6	36	0,9		
Total	14271,3	39			

Figura AII - 12: CMM da deformação na ruptura das blendas PLA/TPE (70/30) sem e com 5% de EBG. (a) CMM fixando o fator “tipo de TPE”. (b) Médias de deformação na ruptura das blendas PLA/TPU em função da presença de EBG

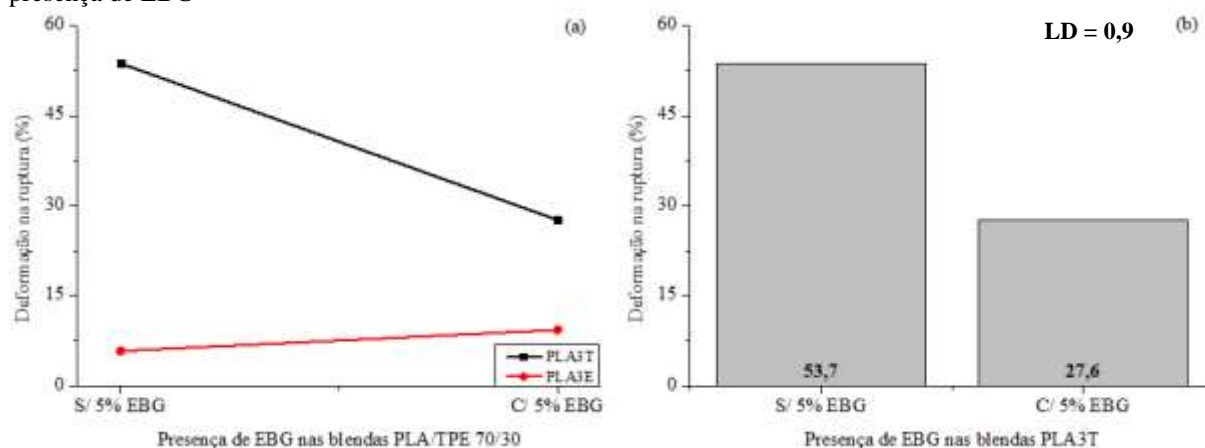


Tabela AII - 13: Dados da ANOVA de módulo elástico da blenda PLA3T-C

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
%EBG (D)	1,0	3	0,3	35,1	2,9
Erro	0,3	36	9,2E-03		
Total	1,3	39			

Figura AII - 13: CMM do módulo elástico da blenda PLA3T-C

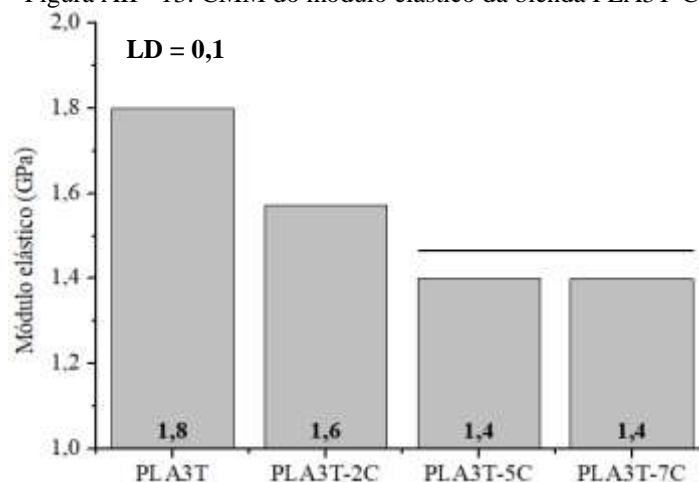


Tabela AII - 14: Dados da ANOVA de tensão no escoamento da blenda PLA3T-C

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
%EBG (D)	1413,9	3	471,3	99,3	2,9
Erro	170,8	36	4,7		
Total	1584,7	39			

Figura AII - 14: CMM da tensão no escoamento da blenda PLA3T-C

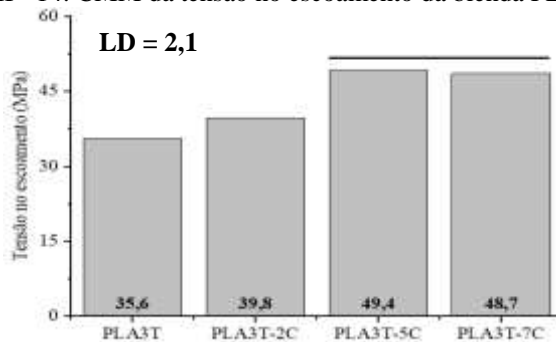


Tabela AII - 15: Dados da ANOVA de deformação no escoamento da blenda PLA3T-C

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
%EBG (D)	28,0	3	9,3	128,5	2,9
Erro	2,6	36	0,1		
Total	30,6	39			

Figura AII - 15: CMM da deformação no escoamento da blenda PLA3T-C

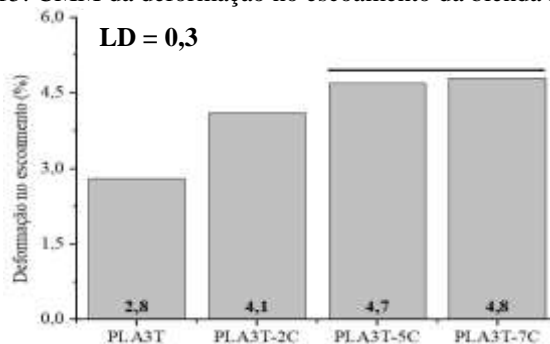


Tabela AII - 16: Dados da ANOVA de resistência à tração da blenda PLA3T-C

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
%EBG (D)	1413,9	3	471,3	99,3	2,9
Erro	170,8	36	4,7		
Total	1584,7	39			

Figura AII - 16: CMM da resistência à tração da blenda PLA3T-C

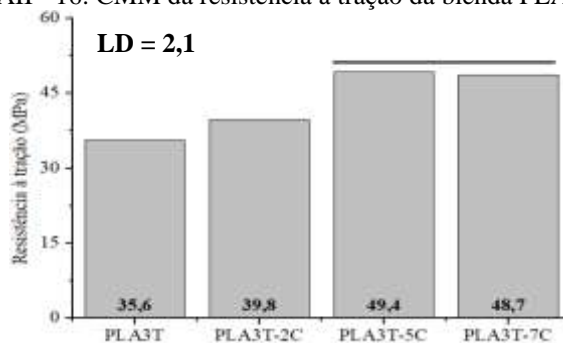


Tabela AII - 17: Dados da ANOVA de tensão na ruptura da blenda PLA3T-C

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
%EBG (D)	865,2	3	288,4	127,5	2,9
Erro	144,4	36	2,3		
Total	1009,6	39			

Figura AII - 17: CMM da tensão na ruptura da blenda PLA3T-C

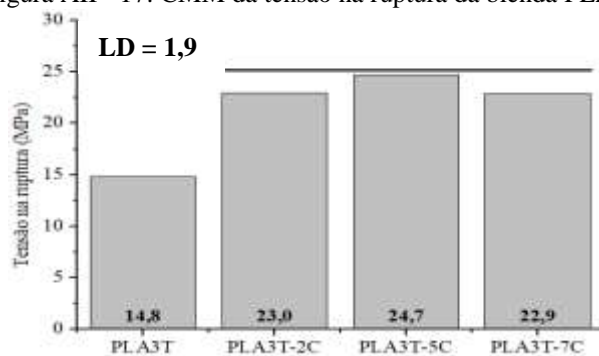


Tabela AII - 18: Dados da ANOVA de deformação na ruptura da blenda PLA3T-C

Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
%EBG (D)	8784,0	3	2928,0	1117,4	2,9
Erro	94,3	36	2,6		
Total	8878,3	39			

Figura AII - 18: CMM da deformação na ruptura da blenda PLA3T-C

