



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Influência da sequência de mistura na morfologia e propriedades térmicas de
blendas ternárias de poli(ácido láctico) e EVA.

Autora: Daniela Landgraf Gomes

Orientador: Prof. Dr. Marcelo A. Chinelatto

SÃO CARLOS - SP
2017

Daniela Landgraf Gomes

Influência da sequência de mistura na morfologia e propriedades térmicas de
blendas ternárias de poli(ácido láctico) e EVA

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheira de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo A. Chinelatto

SÃO CARLOS - SP
2017

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

G633i Gomes, Daniela Landgraf
 Influência da sequência de mistura na morfologia e
propriedades térmicas de blendas ternárias de
poli(ácido láctico) e EVA / Daniela Landgraf Gomes;
orientador Marcelo Aparecido Chinelatto. São Carlos,
2017.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e
Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2017.

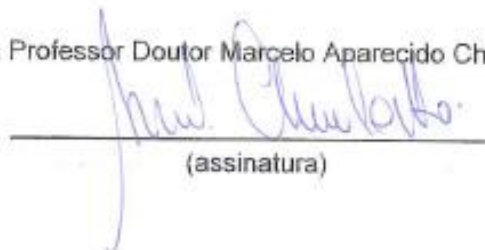
1. Blendas poliméricas. 2. Poli(ácido láctico). 3.
Poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)]. 4. Polímeros
biodegradáveis. 5. Compatibilização. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato: Daniela Landgraf Gomes
Título do TCC: Influência da sequência de mistura na morfologia e propriedades térmicas de blendas ternárias de poli(ácido láctico) e EVA
Data de defesa: 24/11/2017

Comissão Julgadora	Resultado
Professor Doutor Marcelo Aparecido Chinelatto (orientador)	Aprovada
Instituição: EESC - SMM	
Professor Doutor Clóvis Augusto Ribeiro	Aprovada
Instituição: UNESP - Araraquara - Instituto de Química	
Pesquisador Lucas Staffa	Aprovada
Instituição: EESC - SMM	

Presidente da Banca Professor Doutor Marcelo Aparecido Chinelatto


(assinatura)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais e irmã que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Anchieta e Katia, e a minha irmã Beatriz, por todo o amor, amizade e carinho incondicionais, aos meus familiares pela alegria de ter uma relação unida e especial, e ao meu namorado Gabriel, pelo incentivo e torcida.

Ao meu orientador, professor doutor Marcelo Aparecido Chinelatto, por acreditar na minha capacidade, me aceitar como orientanda e compartilhar os seus conhecimentos e ideias, os quais me incentivaram neste trabalho. Muito obrigada.

Aos técnicos, funcionários e orientandos do Departamento de Engenharia de Materiais, em especial aos técnicos Ricardo Gomes e Wagner Correa, e a mestranda Thaysa Rodrigues pela atenção, disposição e ajuda nas etapas de realização experimental deste projeto.

Ao Prof. Clóvis Augusto Ribeiro e o mestrando Jovan Duran Alonso, do Instituto de Química, UNESP, Araraquara, pela disposição e suporte nas medidas de DSC.

À Universidade de São Paulo, a minha enorme gratidão pelas oportunidades de aprendizado proporcionadas.

RESUMO

GOMES, D.L. **Influência da sequência de mistura na morfologia e propriedades térmicas de blendas ternárias de poli(ácido láctico) e EVA**. 2017. Monografia – Escola de Engenharia de São Carlos -Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

O poli(ácido láctico) (PLA) tem despertado o interesse científico e tecnológico por ser um polímero biodegradável, biorreabsorvível, biocompatível e proveniente de fontes renováveis. Entretanto apresenta limitações, principalmente mecânicas tais como fragilidade e baixa tenacidade a temperatura ambiente. Neste trabalho investigou-se a utilização do poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] contendo 90% (m/m) acetato de vinila (EVA90) como compatibilizante de blendas imiscíveis PLA/EVA cujo teor de VA é de 65% (m/m) (EVA65). Como blendas PLA/EVA65 são completamente imiscíveis em qualquer proporção e blendas PLA/EVA90 são miscíveis, a influência da ordem de mistura desses componentes nas propriedades térmicas e morfológicas do produto final foi investigada. Blendas ternárias PLA/EVA65/EVA90 de composição 70%/20%/10% (m/m) foram preparadas a partir do estado fundido em extrusora de rosca simples, onde variou-se apenas a ordem de mistura dos componentes. As morfologias e comportamento térmico das blendas ternárias foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise dinâmico-mecânica (DMA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados de DSC e DMA indicam que o EVA90, embora seja completamente miscível no PLA, misturou-se apenas parcialmente com matriz de PLA, o que foi confirmado por cálculos via Equação de Fox. Também não houve cristalização do material durante o processamento. A análise morfológica das blendas sugere que não houve melhoria da adesão superficial da fase dispersa na matriz, uma vez que a microscopia apresentou “buracos” ao invés de gotas esféricas. A sequência de mistura influenciou no diâmetro médio das partículas. A blenda obtida pela mistura do PLA com EVA90 e depois com EVA65 apresentou elevada rigidez quando comparado às demais blendas, bem como maior diâmetro médio de sua fase dispersa e menor porcentagem de EVA90 dissolvida na matriz de PLA. Considerando aplicações em temperatura ambiente, a blenda que foi preparada misturando primeiramente o EVA65 e o EVA90 e depois adicionado o PLA apresentou a menor rigidez quando comparada às outras blendas preparadas em outras sequências de mistura, bem como menor diâmetro de fase dispersa, maior quantidade de EVA90 na matriz de PLA e maior índice de amortecimento.

Palavras-chave: Blendas poliméricas, Poli(ácido láctico), Poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)], Polímeros biodegradáveis, Compatibilização.

ABSTRACT

GOMES, D. L. **Influence of the blend sequence on the morphology and thermal properties of ternary blends of poly (lactic acid) and EVA.** 2017. Monograph – São Carlos School of Engineering – University of São Paulo, São Carlos, 2017.

Poly (lactic acid) (PLA) has aroused scientific and technological interest because it is a biodegradable, bioreabsorbable, biocompatible polymer from renewable sources. However, it has limitations, mainly mechanical ones such as brittleness and low tenacity at room temperature. In this work, the use of EVA containing 90% (m/m) VA (EVA90) as compatibilizer of PLA/EVA immiscible blends with a VA content of 65% (m/m) (EVA65) was investigated. As PLA/EVA65 blends are completely immiscible in any proportion and PLA/EVA90 blends are miscible, the influence of the mixing order of these components on the thermal and morphological properties of the final product was investigated. PLA/EVA65/EVA90 ternary blends of composition 70%/20%/10% (m/m) were prepared from the single threaded extruder melt state, where only the order of mixing of the components was varied. The morphologies and thermal behavior of ternary blends were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), dynamic-mechanical analysis (DMA) and differential scanning calorimetry (DSC). The DSC and DMA results indicate that EVA90, although completely miscible in PLA, was only partially mixed with PLA matrix, which was confirmed by calculations via Fox's Equation. There was also no crystallization of the material during processing. The morphological analysis of the blends suggests that there was no improvement in the surface adhesion of the dispersed phase in the matrix, since the microscopy presented "holes" instead of spherical drops. The mixing sequence influenced the mean particle diameter. The blends obtained by mixing the PLA with EVA90 and then with EVA65 presented high stiffness when compared to the other blends, as well as the mean diameter of their dispersed phase and the lowest percentage of EVA90 dissolved in the PLA matrix. Considering applications at room temperature, the blends that were prepared by first mixing EVA65 and EVA90 and then added the PLA presented the lowest stiffness when compared to the other blends prepared in other mixing sequences, as well as smaller disperse phase diameter, higher amount of EVA90 in the PLA matrix and higher damping index.

Keywords: Polymeric blends, Poly (lactic acid), Poly [(ethylene)-co-(vinyl acetate)], Biodegradable polymers, Compatibilization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do Poli(ácido láctico).....	30
Figura 2. Representação esquemática da reação de polimerização por abertura do anel.....	31
Figura 3. Síntese do poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)].....	34
Figura 4. Influência do teor de VA na cristalinidade, temperatura de transição vítrea (Tg) e temperatura de fusão (Tm).....	35
Figura 5. Morfologias de blendas (a) miscível (b) imiscível e (c) parcialmente miscível.....	37
Figura 6. Curvas DSC do segundo aquecimento de PLA puro e blendas PLA/EVA com diferentes teores de VA.....	39
Figura 7. Resistência ao impacto de blendas PLA/EVA em função do teor de VA.....	40
Figura 8. Grânulos das amostras processadas (a) amostra 1, (b) amostra 2, (c) amostra 3 e (d) amostra 4.....	43
Figura 9. Curva de DSC do segundo aquecimento dos EVA puros e da blenda EVA65/EVA90.....	48
Figura 10. Curva de DSC do segundo aquecimento do PLA puro.....	49
Figura 11. Tg do PLA de acordo com curva de DSC do segundo aquecimento das blendas PLA/EVA65/EVA90.....	50
Figura 12. Curva de DSC do segundo aquecimento das blendas PLA/EVA65/EVA90.....	50
Figura 13. Curva de DMA da amostra de PLA puro.....	52
Figura 14. (a) Curvas E' das blendas PLAE ₉₀ _E ₆₅ (●), PLAE ₆₅ _E ₉₀ (●), E ₆₅ E ₉₀ _PLA(●) e PLAE ₆₅ E ₉₀ (●), e do PLA puro (●)	54

Figura 14. (b) Curvas $\tan \delta$ das blendas PLAE₉₀_E₆₅(●), PLAE₆₅_E₉₀(●), E₆₅E₉₀_PLA(●) e PLAE₆₅E₉₀(●), e do PLA puro (●)..... 54

Figura 15. Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) PLAE₉₀_E₆₅ (b) PLAE₆₅_E₉₀ (c) E₆₅E₉₀_PLA e (d) PLAE₆₅E₉₀..... 57

Figura 16. Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) PLAE₉₀_E₆₅ (b) PLAE₆₅_E₉₀ e seus respectivos histogramas do diâmetro das partículas por quantidade de partículas contadas..... 58

Figura 17. Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) E₆₅E₉₀_PLA e (b) PLAE₆₅E₉₀ e seus respectivos histogramas do diâmetro das partículas por quantidade de partículas contadas..... 59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades térmicas e físicas do PLA e EVA.....	41
Tabela 2. Identificação e respectiva ordem de mistura de cada amostra.....	43
Tabela 3. Resultados de DSC das blendas.....	51
Tabela 4. Porcentagem de EVA90 presente na matriz de PLA calculada através da Equação de Fox.....	55
Tabela 5. Diâmetro médio das partículas da fase dispersa das blendas.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DMA: Análise Mecânica-Dinâmica

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

EVA: Poli(etileno)-co-(acetato de vinila)

EVA65: Poli(etileno)-co-(acetato de vinila) com teor de 65% de acetato de vinila

EVA90: Poli(etileno)-co-(acetato de vinila) com teor de 90% de acetato de vinila

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MFI: Índice de Fluidez

PLA: Poli(ácido láctico)

VA: Acetato de vinila

LISTA DE SÍMBOLOS

GPa: Giga-Pascal (10^9 Pascal)

MPa: Mega-Pascal (10^6 Pascal)

°C: Graus Celsius

g: gramas

µm: micrômetro (10^{-6} metros)

mL: mililitros

mm: milímetros

E': Módulo de armazenamento

Tan δ: tangente de perda

ΔH_c: Entalpia de cristalização a frio

ΔH_m: Entalpia de fusão

T_c: Temperatura de cristalização a frio

T_g: Temperatura de transição vítrea

T_m: Temperatura de fusão

SUMÁRIO

1. Contextualização.....	27
1.1 Introdução.....	27
2. Referencial Teórico.....	29
2.1 Polímeros Biodegradáveis.....	29
2.2 Poli(ácido láctico) – PLA.....	30
2.2.1 Síntese do poli(ácido láctico).....	30
2.2.2 Propriedades do poli(ácido láctico).....	32
2.2.3 Aplicabilidade do PLA.....	33
2.3 Poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)].....	33
2.4 Blendas poliméricas.....	35
2.4.1 Miscibilidade e compatibilidade de blendas.....	36
2.4.2 Compatibilizantes.....	38
2.5 Blendas PLA/EVA.....	39
3. Materiais e Métodos.....	41
3.1 Materiais.....	41
3.2 Métodos.....	41
3.2.1 Preparação da blenda de EVA65/EVA90.....	41
3.2.2 Preparação das blendas de poli (ácido láctico)/poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)].....	42
3.2.3 Caracterização das blendas.....	44
3.2.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	44
3.2.3.2 Análise dinâmico-mecânica.....	45
3.2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	45
4. Resultados e Discussões.....	47
4.1 Análises térmicas.....	47
4.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	47
4.1.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	51
4.2 Análises morfológicas.....	56
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	56
5. Conclusões.....	61
6. Referências Bibliográficas.....	63

1. CONTEXTUALIZAÇÃO

1.1 Introdução

Os materiais poliméricos provenientes de fontes não renováveis vêm sendo constantemente aprimorados para atender a diversos setores da indústria, visando atender a grande variedade de produtos de baixo custo, aumentar sua durabilidade e propriedades mecânicas. Entretanto sua decomposição é lenta e em linhas gerais são resistentes a ataques químicos e biológicos. Contudo o consumo aliado ao crescimento populacional e descarte inadequado desses materiais contribui para gerar um impacto ambiental negativo (SILVEIRA, 2015).

Esse impacto ambiental já é motivo de preocupação para o governo brasileiro, que no ano de 2010 aprovou a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a qual incentiva o retorno de produtos pós-consumo para os fabricantes e distribuidores, que por sua vez deverão ser responsáveis por encontrar meios de tratamento e disposição desses produtos de maneira ambientalmente correta. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), dentre as soluções propostas para gerenciar os problemas causados pelos materiais poliméricos, a reciclagem e o uso de polímeros biodegradáveis se destacam.

Nesse contexto, têm-se cada vez mais investido na pesquisa e desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, os quais são compostos por materiais que devido à ação de microorganismos, como bactérias e fungos, são degradados a compostos de baixa massa molar (ALBERTSSON, KARLSSON, 1994).

O poli(ácido láctico) (PLA) é apontado como o mais promissor dos polímeros biodegradáveis pois além da sua biodegradabilidade, é também considerado um polímero verde por ser oriundo de fonte renovável. O PLA é um poliéster de cadeia alifática, proveniente da polimerização do ácido láctico obtido através da fermentação de açúcares de fontes de carboidratos. Pode ser um polímero semi-cristalino ou amorfo, biodegradável, bioabsorvível e biocompatível (MARTIN e AVÉROUS, 2001). Contudo, apesar das perspectivas promissoras de ser utilizado na área industrial de embalagens ou na área biomédica como biomaterial absorvível, algumas de suas propriedades limitam uma aplicação ainda maior desse polímero, como a baixa estabilidade térmica, elevada rigidez, fragilidade e baixa tenacidade, além de custo relativamente alto.

Nesse caso, o PLA necessita sofrer modificações em suas propriedades através de misturas com outros polímeros que possuam características complementares. A formação de

blendas poliméricas - mistura física de dois ou mais polímeros sem que haja necessariamente reação química entre eles, é um dos métodos mais utilizados para promover a modificação de propriedades em materiais poliméricos (CANEVAROLO JR., 2003).

Ma (2011) estudou blendas de PLA com poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] (EVA), copolímero com maior valor de elongação na ruptura e resistência ao impacto que o PLA, e constatou que sua compatibilidade aumentou com o aumento do teor de VA no EVA. Os resultados de DSC mostraram que blendas PLA/EVA com teores de VA > 85% (m/m) mostraram-se miscíveis, apresentando apenas uma temperatura de transição vítrea (Tg), intermediária às respectivas Tgs dos componentes puros. Enquanto aquelas blendas com teor de VA < 70% (m/m) mostraram-se imiscíveis, com as duas Tgs dos componentes puros e fase dispersa na matriz de PLA. Contudo, a melhoria da resistência ao impacto foi observada em blendas de EVA com teores de VA entre 50% e 60% em massa aproximadamente.

Em face do exposto, a proposta desse trabalho é desenvolver blendas ternárias de PLA e dois tipos de EVA: um deles com 65% (m/m) de VA (EVA65) e o outro com 90% (m/m) de VA (EVA90). Estudos anteriores sobre miscibilidade mostraram que blendas PLA/EVA65 são completamente imiscíveis em qualquer proporção e a adesão interfacial é baixa. Como o EVA90 tem estrutura química similar ao EVA65, ele poderia atuar como compatibilizante da blenda, melhorando a adesão PLA/EVA65. Mas para que a compatibilização ocorra, o EVA90 deve ficar na interface e não na matriz de PLA, uma vez que ele é miscível nesse componente da blenda. Portanto blendas ternárias PLA/EVA65/EVA90 serão processadas em diferentes sequências de mistura visando direcionar a maior concentração de EVA90 para interface da blenda PLA/EVA65 e não para a fase contínua de PLA.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Polímeros Biodegradáveis

Com a finalidade de minimizar os problemas ambientais causados com o descarte persistente e inadequado de resíduos sólidos poliméricos que assolam os países de uma maneira geral, principalmente as nações em desenvolvimento, esforços tem sido investidos no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Polímeros biodegradáveis são polímeros cuja degradação é resultante primariamente da ação de microorganismos como fungos, bactérias e algas (NORMA ASTM, D6400-04) e como produto desta ação, degradam-se em água, biomassa ou dióxido de carbono (ALBERTSSON; KARLSSON, 1994). Apesar das vantagens associadas à preservação do meio ambiente, os polímeros derivados de fontes naturais são mais caros e menos flexíveis se comparados aqueles derivados do petróleo, o que limita as suas aplicações (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Os polímeros biodegradáveis podem ser agrupados em duas classes principais: naturais e sintéticos. Os polímeros biodegradáveis naturais são aqueles extraídos diretamente da natureza, ou seja, são produzidos por uma grande variedade de microorganismos e plantas como produtos de seus metabolismos, e por isso são conhecidos como polímeros naturais. Já os polímeros biodegradáveis sintéticos são fabricados a partir de fontes renováveis como amido e cana-de-açúcar ou de derivados do petróleo (CHANDRA; RUSTGI, 1998). Como exemplo de polímeros biodegradáveis naturais pode-se citar os polissacarídeos tais como celulose, quitosana e quitina, utilizados principalmente para fins biomédicos, estabilizantes de produtos alimentícios e cosméticos. Já os polímeros biodegradáveis sintéticos são em sua grande maioria provenientes de fontes não-renováveis e possuem cadeias carbônicas hidrolisáveis que facilitam o processo de biodegradação. Os poliésteres são os grandes representantes desse grupo de polímeros, que atualmente estão sendo utilizados para fins biomédicos e mercado de embalagens de alimentos (NAMPOOTHIRI et al., 2010).

Por conta de suas características, os polímeros biodegradáveis se enquadram no conceito de sustentabilidade. Aqueles de fontes naturais são os que mais atraem as atenções por conta do menor impacto ambiental decorrente de sua origem, o balanço positivo resultante de dióxido de carbono (CO₂) e a possibilidade de um ciclo fechado: produção dos recursos naturais, síntese do polímero, processamento dos produtos, uso e descarte e

por fim a etapa de biodegradação (BRITO et al., 2011).

2.2 Poli(ácido láctico) - PLA

O poli (ácido láctico) (PLA) é um polímero que desperta grande interesse científico e tecnológico devido às suas aplicações no âmbito ambiental, como plástico biodegradável, e na área biomédica, como material biocompatível (CHEN, 2003). Trata-se de um poliéster termoplástico sintético biodegradável, semicristalino ou amorfo, higroscópico, cuja estrutura química está apresentada na Figura 1. Pode exibir em diferentes formas estequiométricas dependendo da estequiometria que do monômero que dá origem ao polímero: poli(L-ácido láctico) – PLLA; poli(D-ácido láctico) – PDLA e poli(DL-ácido láctico) – PDLLA (NAMPOOTHIRI et al., 2010)

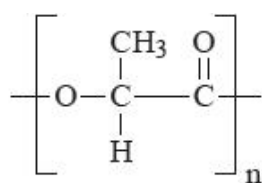


Figura 1 - Estrutura química do Poli(ácido láctico) (Fonte: autora)

As principais formas de obtenção do ácido láctico para a produção do PLA são a fermentação de açúcares a partir de fontes de carboidratos, como cana-de-açúcar, milho, beterraba e mandioca, sendo o PLA comercial produzido majoritariamente a partir do milho (AURAS et al., 2010). Por ser produzido a partir de fontes naturais, o PLA é classificado como um polímero verde (material renovável) e ecologicamente correto (HASHIMA et al., 2010).

2.2.1 Síntese do poli(ácido láctico)

A primeira síntese do PLLA foi realizada em 1932 por Carothers e colaboradores, que obtiveram um material com baixa massa molar e com propriedades mecânicas inferiores às exigidas para determinadas aplicações. Em 1954 a Du Pont patenteou a síntese de um polímero com maior massa molar. Este material era suscetível a reagir com água, o que prejudicou o interesse nesse material em um primeiro momento, só atraindo a atenção

novamente por volta de 1966 quando Kulkarni e colaboradores demonstraram que a degradação do material poderia ocorrer *in vivo* (MOTTA; DUEK, 2006).

Atualmente, os métodos mais utilizados para a síntese do poli(ácido láctico) são:

i. reação de policondensação direta do ácido láctico: o grupo carboxílico de uma molécula de ácido láctico se liga ao grupamento hidroxila da outra molécula, gerando água como subproduto. Apesar de ser a via mais barata de obtenção do PLA, ocasiona a formação de um produto de baixo peso molecular e propriedades inferiores àqueles obtidos por outra via de síntese (AJIOKA, 1995).

ii. reação de polimerização por abertura do anel do dímero cíclico: primeiramente ocorre a policondensação do ácido láctico e a posterior despolimerização do oligômero formado, gerando um dímero cíclico desidratado. Este dímero é submetido à presença de um catalizador, aumento de temperatura e um iniciador que irá promover a abertura dos anéis de lactídeo e a consequente polimerização, representada esquematicamente pela Figura 2, gerando um polímero de alta massa molar (AURAS, 2010). O polímero de alta massa molar desperta maior interesse uma vez que há uma estreita relação existente entre valores elevados de massa molar e melhores propriedades mecânicas nos polímeros (BENDIX, 1998).

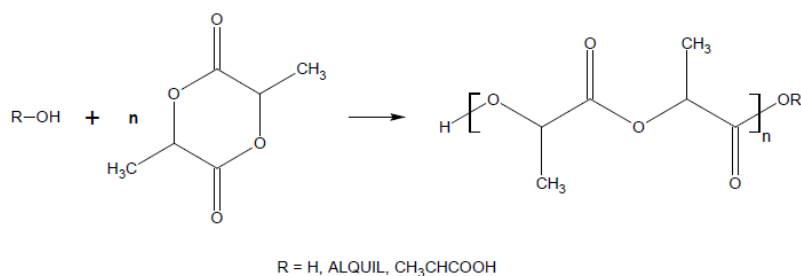


Figura 2 – Representação esquemática da reação de polimerização por abertura do anel

(Fonte: AURAS et al., 2010)

2.2.2 Propriedades do poli(ácido láctico)

O poli(ácido láctico) é um polímero termoplástico semicristalino que possui alto módulo de elasticidade em torno de 3GPa, resistência à tração entre 50-70MPa e resistência à flexão por volta de 100 MPa. A temperatura de fusão (T_m) e temperatura de transição vítrea (T_g) situam-se em aproximadamente 180°C e 67°C, respectivamente. Além de ecologicamente correto - a produção demanda 30%-50% menos energia – o PLA apresenta boa transparência, biodegradabilidade, biocompatibilidade (não produz efeitos tóxicos na maioria dos seres vivos), é biorreabsorvível (BRITO et al., 2015), apresentando assim, potencial para diversas aplicações, desde as mais simples, como embalagens (flexíveis e rígidas) até mais especializadas como as biomédicas (LASPRILLA, 2012).

Com relação ao processamento, o PLA pode ser processado por extrusão, injeção, termoformagem, moldagem por sopro e fiação, o que significa que ele possui boa processabilidade quando comparado a outros biopolímeros. Por outro lado, possui algumas propriedades que limitam uma aplicação ainda maior desse polímero, como a baixa barreira a gases, baixa estabilidade térmica, baixa tenacidade e é essencialmente frágil, com elongação em cerca de 4% antes da ruptura, o que torna sua utilização limitada quando há a necessidade de alta tenacidade e deformação plástica (SODERGARD; STOLT, 2002).

Dessa forma, é crescente o investimento em estudos relativos à pesquisa de blendas poliméricas, que é a mistura do PLA com outros polímeros convencionais (ou biopolímeros) que apresentam propriedades mecânicas complementares. As blendas poliméricas constituem alternativas interessantes pois minimizam as limitações do PLA sem deixar de usufruir de suas vantagens. Dentre os polímeros convencionais cita-se o Polihidroxibutirato (PHB), Poli(ϵ -caprolactona) (PCL), Poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), entre outros. Em algumas situações, essa mistura pode acarretar no comprometimento da característica de biodegradabilidade do produto final. As normas 6400 e 6868 da American Society for Testing and Materials (ASTM), e a NBR 15448 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) permitem que, após a mistura do PLA com outros polímeros com a finalidade de melhorar a sua qualidade, até 10% da massa final do material seja não biodegradável e ainda assim se enquadrem como biodegradáveis.

A biodegradação do PLA ocorre em duas etapas: a primeira resulta na degradação hidrolítica das ligações ésteres por meio da reação com água, obtendo-se cadeias poliméricas de baixa massa molecular e oligômeros; a segunda etapa corresponde à degradação biológica.

Nesta última, os microorganismos que possuem a enzima hidrolase, em ambiente aeróbico, utilizam essas moléculas de baixo peso molecular como nutriente, convertendo-as em água, metano, dióxido de carbono e outros produtos (CAIRNCROSS, 2006). A fim de testar e analisar a degradação do PLA em ambiente anaeróbico, simulando um ambiente de aterro sanitário, Jeffrey e colaboradores (2012) observaram taxas significativas de deterioração para um período equivalente há 100 anos. Esse estudo revela ser necessário condições adequadas de biodegradação para que o PLA seja biodegradável em curtos períodos.

2.2.3 Aplicabilidade do PLA

O PLA é um polímero versátil em termos de aplicabilidade, podendo ser utilizado tanto como “commodities” quanto como biomaterial, por ser ecologicamente correto, possuir características como processabilidade termoplástica, biocompatibilidade e biodegradabilidade.

Gupta e Kumar (2007) relatam que o baixo índice de refração e baixa densidade são propriedades que favorecem a utilização do PLA em embalagens, uma vez que a indústria desse ramo busca materiais leves e que apresentem certo nível de transparência. Além disso, é um polímero muito estudado para fins biomédicos e farmacêuticos devido à sua biocompatibilidade e biorreabsorção. Algumas outras aplicabilidades do PLA são relatadas na literatura, como em vestuário, produtos de higiene e farmacêuticos, produtos agrícolas, de construção civil, próteses e suturas.

2.3 Poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] - EVA

O copolímero poli(etileno)-co-(acetato de vinila) (EVA) é formado pelo encadeamento de sequências aleatórias de etileno e acetato de vinila (VA) e apresenta propriedades intermediárias quando comparadas as dos componentes puros (ZATTERA et al., 2005). O copolímero é produzido por polimerização em cadeia via radicais livres (MESZLÉNYI et al., 1999), dada pela Figura 3.

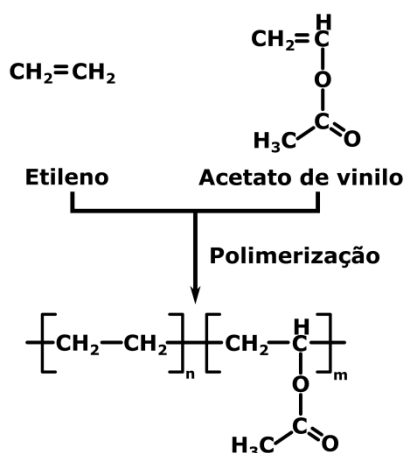


Figura 3 – Síntese do poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] (Fonte: autora).

O teor de VA determina as propriedades do copolímero de EVA. Portanto, em termos de aplicação, ele é caracterizado pelo teor de VA. Quando a porcentagem de VA está compreendida na faixa até 45%, o processo de polimerização é em geral em massa, as massas molares são baixas e a cristalinidade é maior do que aquela obtida através da polimerização por solução.

Zattera e colaboradores (2005) afirmam que o EVA com teores de VA abaixo de 10% apresentam propriedades de termoplásticos, fazendo com que produtos feitos de EVA usualmente tenham propriedades semelhantes às das borrachas, as quais prevalecem até baixas temperaturas. Atualmente o EVA comercial mais comum apresenta teor de VA na faixa 5%-40% (m/m). Porém nos últimos anos tem surgido EVA com quantidades de VA de 70% a 90% (m/m).

O EVA quando comparado ao polietileno de baixa densidade (PEBD) de mesma massa molar, apresenta maior valor de alongação na ruptura e de resistência ao impacto, e menor módulo de elasticidade (Zattera et al., 2005). A influência do teor de VA sobre o índice de cristalinidade, e temperaturas de fusão (T_m) e transição vítrea (T_g) pode ser observada na Figura 4.

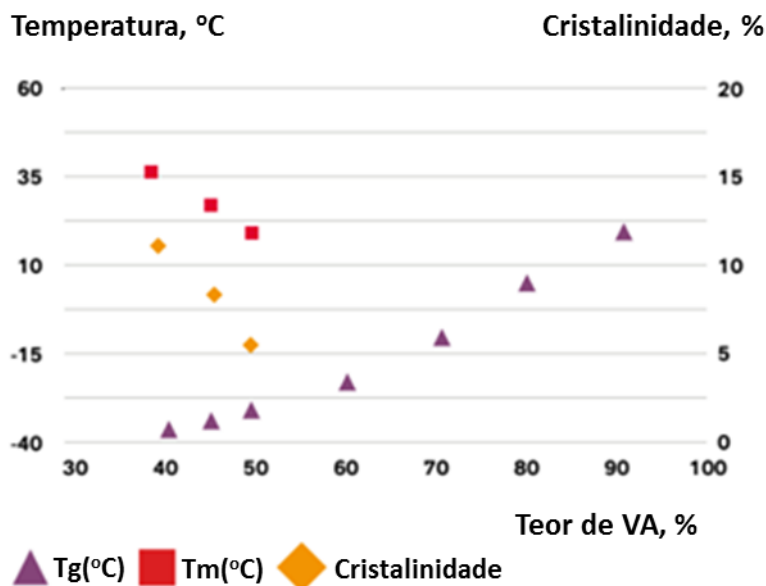


Figura 4 – Influência do teor de VA na cristalinidade, temperatura de transição vítrea (Tg) e temperatura de fusão (Tm). (Fonte: LEVAMELT, 2013).

A cristalização é dificultada à medida que o teor de VA aumenta, ficando totalmente ausente em EVA com teor de VA a partir de 55%. Copolímeros com elevados teores de VA são amorfos. A temperatura de transição vítrea apresentará uma variação de -22°C e 14°C para EVA com teores de VA entre 65% a 90% (m/m) (LEVAMELT, 2013).

2.4 Blendas poliméricas

A busca por novos materiais com propriedades específicas para determinada aplicação e que sejam economicamente viáveis, vem despertando o interesse de pesquisadores ao longo dos anos. Blenda polimérica é “uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros”, sem que haja um elevado grau de ligações químicas primárias entre eles (RABELLO, 2000). Diante do cenário de busca constante pelo aperfeiçoamento dos materiais, blendas poliméricas revelam-se como uma atraente alternativa, uma vez que são preparadas visando à obtenção de materiais com propriedades que não são encontradas em um único polímero e consequentemente ampliando o espectro de aplicações (QUENTAL, 2010).

O processo de desenvolvimento de uma blenda polimérica envolve a obtenção de homogeneidade e compatibilidade na incorporação entre polímeros em equipamentos básicos de mistura como extrusoras, “dry blender” ou moinhos de rolos. Este fato permite

que esse processo seja viabilizado industrialmente, de forma que empresas com infraestrutura de equipamentos básicos de mistura possam desenvolver blendas poliméricas, similarmente a incorporação de aditivos (HAGE, 2001). Existem diversos métodos de obtenção de blendas, entre eles destacam-se: mistura por solução, mistura em emulsão, reação *in situ* (IPN) e mistura no estado fundido, sendo este último o mais usual e economicamente viável. Nesse processo os polímeros são misturados com o auxílio de uma extrusora ou injetora onde a mistura ocorre por ação de temperatura e cisalhamento. O grande desafio nesta preparação é definir as melhores condições de processamento, incluindo parâmetros como temperatura e viscosidade (HAGE, 2001). Quando se selecionam polímeros para a produção de uma blenda, dois fatores importantes devem ser considerados, a miscibilidade e a compatibilidade, os quais norteiam o desenvolvimento e a aplicação de novos materiais poliméricos (QUENTAL, 2010).

2.4.1 Miscibilidade e Compatibilidade de blendas

Miscibilidade corresponde ao nível de mistura molecular entre os polímeros ou fases constituintes do sistema (HAGE, 2001). Uma blenda é dita miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente sem que haja qualquer segregação entre as moléculas, isto é, não há separação de fases (UTRACKI; WEISS, 1989). A miscibilidade é favorecida em misturas nas quais os componentes apresentam estruturas químicas semelhantes (NEWMAN, 1978).

Blendas imiscíveis apresentam uma separação natural entre os componentes, formando um sistema heterogêneo de duas ou mais fases. Em um sistema binário, tais misturas irão apresentar como estrutura uma matriz de um polímero – que se encontra em maior quantidade – e uma fase dispersa de outro polímero, como pode ser observado na Figura 5.

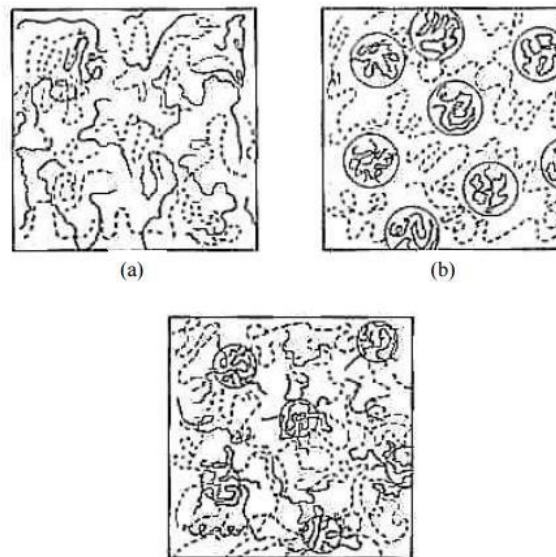


Figura5 - Morfologias de blends (a) miscível (b) imiscível e (c) parcialmente miscível (Fonte: FOX; ALLEN, 1985).

A miscibilidade de uma blenda pode ser investigada através de técnicas termoanalíticas como a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA). DSC e DMA permitem identificar temperaturas características do material (fusão, cristalização, transições polimórficas, reações, transição vítrea), mudanças de fase e cura de polímeros. E a morfologia pode ser avaliada a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura possibilitando a identificação das fases existentes.

Na análise térmica, as blends completamente miscíveis apresentam apenas uma temperatura de transição vítrea (T_g) intermediária à dos componentes puros, a qual pode também ser calculada a partir das composições dos polímeros na mistura e das T_g s dos componentes puros pela Equação de Fox (1):

$$\frac{1}{T_{g \text{ blenda}}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

Na Eq. 1 w representa a fração molar dos polímeros na massa total da blenda.

Em contrapartida, blends imiscíveis são caracterizadas por apresentarem T_g s idênticas às dos polímeros puros que a constituem e blends parcialmente miscíveis também apresentam duas T_g s, mas os valores estarão compreendidos entre as T_g s dos constituintes puros (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

Por outro lado a compatibilidade está associada à adesão interfacial entre os componentes. Um sistema polimérico ou mistura de polímeros é dito compatível quando as propriedades do mesmo estão de acordo com os desejados. Blends imiscíveis e

incompatíveis tem a possibilidade de se tornar compatíveis através da adição de agentes compatibilizantes melhorando a interação interfacial, diminuindo a tensão na mesma e melhorando o grau de dispersão dos constituintes da blenda (KRAUSE, 1978).

2.4.2 Compatibilizantes

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

Os compatibilizantes podem ser de duas formas: reativos e não reativos. Os primeiros constituem macromoléculas miscíveis em um dos componentes da blenda e que possuem grupos reativos que interajam com o outro polímero da blenda. Já os não-reativos geralmente possuem estrutura formada por blocos no qual um bloco é miscível com um componente da blenda e outro bloco é miscível com o outro componente. Eles são adicionados à mistura já prontos e são capazes de melhorar o aproveitamento das propriedades mecânicas dessas blendas uma vez que são capazes de gerar uma morfologia mais uniforme (DIAS, 2016).

Dois mecanismos básicos de supressão da coalescência da fase dispersa e consequente redução do seu tamanho médio com a adição de compatibilizantes podem explicar a estabilização da morfologia em uma blenda:

i. tensões de Marangoni: tensão que surge na interface, entre duas gotas que se aproximam. Essas tensões surgem durante a drenagem da matriz para redistribuir o compatibilizante na interface a fim de se atingir um estado de tensão uniforme devido a existência de gradientes de tensão interfacial causados pela presença da taxa de cisalhamento. Assim a coalescência é desfavorecida pois o fluido no espaço entre duas gotas que se aproximam é paralisado;

ii. impedimento estérico entre duas gotas que estão se aproximando: força repulsiva estérica devido à compressão do copolímero em bloco a fim de resistir as atrações, desfavorecendo o processo de coalescência (HARRATS et al., 2006);

2.5 Blendas PLA/EVA

Ma (2011) estudou blendas PLA/EVA e mostrou que a miscibilidade destas depende do teor de VA. Sabendo que o PLA é miscível com poli(acetato de vinila) (PVAc) e imiscível com o polietileno, o autor estudou duas séries de blendas PLA/EVA, ambas preparadas em reômetro de torque: a primeira mantinha a composição fixa em massa (80/20) e variava o teor de acetato de vinila no EVA de 0 a 90%, enquanto na segunda série o teor de VA permanecia fixo (50%) e a composição era alterada.

Os resultados de DSC mostraram que a blenda PLA/EVA90 de composição fixa era miscível, uma vez que apresentou apenas uma temperatura de transição vítrea entre as T_gs dos componentes puros. Por outro lado, as blendas PLA/EVA com teores de VA < 70% mostraram-se imiscíveis, apresentando as duas T_gs dos polímeros constituintes nas curvas DSC. Esses resultados indicam que a miscibilidade entre o PLA e EVA aumenta com o aumento do teor de VA, como pode ser observado na Figura 6.

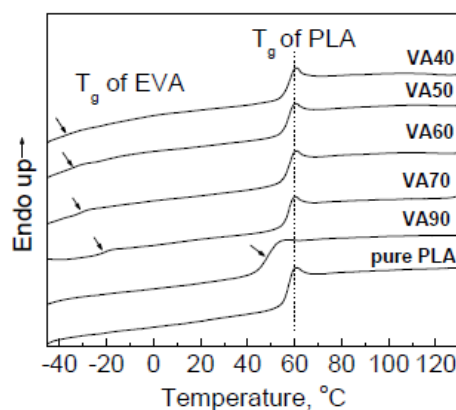


Figura 6 – Curvas DSC do segundo aquecimento de PLA puro e blendas PLA/EVA com diferentes teores de VA. (Fonte: MA, 2011).

Yoon e colaboradores (1999) também utilizaram EVA com 70% e 85% de VA para estudar as propriedades térmicas e mecânicas de blendas poli(L-ácido láctico)/poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] e haviam constatado a influência do teor de VA na miscibilidade da blenda.

A Figura 7 ilustra a resistência ao impacto das misturas PLA/EVA (80/20) em função do teor de VA nos copolímeros de EVA. Para teores baixos, o EVA tem uma baixa compatibilidade com o PLA resultando em grandes tamanhos de partículas e fraca adesão interfacial. Como consequência, blendas de PLA/EVA com baixos teores de VA possuem comportamento frágil.

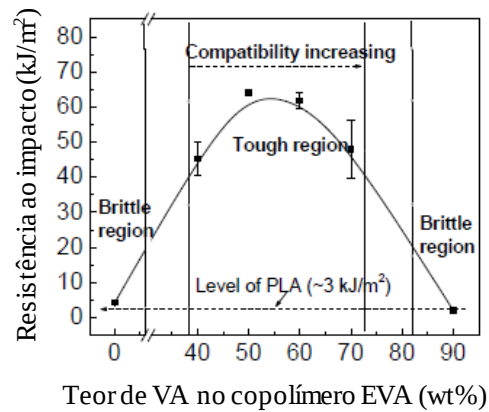


Figura 7 – Resistência ao impacto de blendas PLA/EVA em função do teor de VA. (Fonte: MA, 2011).

A resistência ao impacto das blendas passa por um ponto máximo, encontrado em teores de VA entre 50% e 60%. Nessa região, a compatibilidade entre PLA e EVA é tal que a separação de fase suficiente é obtida com uma adesão superficial moderada necessária para o endurecimento efetivo da borracha. No entanto, uma boa compatibilidade geralmente leva a um tamanho de partícula muito pequeno, e se esse tamanho é reduzido abaixo de um valor crítico, não ocorre cavitação interna da borracha prejudicando seu endurecimento. Ao mesmo tempo, a resistência ao impacto das blendas PLA/EVA é reduzida com o aumento do teor de VA (MA, 2011).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O PLA utilizado nesse trabalho foi o Ingeo®2003D, um biopolímero grau de extrusão, produzido pela Nature Works®. O PLA Ingeo®2003D é um biopolímero de alta massa molar, densidade 1,24 g/cm³, índice de fluidez (MFI) de 6,0 g/10min (210 °C/2,16 kg), Tg entre 55 °C e 65 °C e Tm entre 150 °C e 180 °C. Com relação às suas propriedades mecânicas, possui módulo de elasticidade de 3,5 GPa, resistência à tração de 53MPa, resistência ao impacto de 16 J.m⁻¹ e alongamento de 6% na ruptura. Esse polímero possui uma quantidade de isômeros D de 4,25% e foi desenvolvido especificamente para extrusão e utilização em embalagens de alimentos frescos e aplicações em utensílios de alimentos.

Dois tipos de EVA foram utilizados neste trabalho, os quais foram cedidos pela Lanxess® do Brasil: i- Levamelt 650 (EVA65) é um copolímero aleatório de etileno-acetato de vinila, amorfo, obtido por polimerização em cadeia via radicais livres e contém 65% (m/m) de VA; ii- Levamelt 900 (EVA90) também é um copolímero aleatório, amorfo e contém 90% (m/m) de VA.

As principais propriedades térmicas e físicas dos polímeros utilizados estão compiladas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades térmicas e físicas do PLA e EVA

Propriedades	PLA	EVA65	EVA90
Densidade (g/cm ³)	2,14	1,05	1,15
Índice de Fluidez (MFI) (g/10min)*	6,0	4,0	4,0
Temperatura de Fusão (Tm) (°C)	150-180	-	-
Temperatura de Transição vítrea (Tg) (°C)	55-65	-22	14

*Medido conforme ASTM 1238; T=210(°C) e massa de 2,16 kg

Fonte: Nature Works® LLC – Ingeo™ 2003D Data Sheet; SOUZA, 2017

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação da blenda de EVA65/EVA90

Como mencionado anteriormente, o teor de VA determina as propriedades do copolímero de EVA e influencia na miscibilidade de blends desse polímero com o PLA: blends PLA/EVA90 são miscíveis, enquanto PLA/EVA65 são imiscíveis. Portanto, nessa

etapa foi investigada a miscibilidade da mistura entre os dois tipos de EVA a fim de prever o comportamento de blendas ternárias de PLA/EVA65/EVA90.

A blenda EVA65/EVA90 foi preparada pelo processo de mistura a partir da platificação dos EVA. Primeiramente foi realizada a secagem de 50g de EVA65 e 50g de EVA90 a 50°C por 1 hora em estufa com circulação de ar. Após a secagem dos polímeros, foi realizada a mistura manual dos grânulos secos. Em seguida o material foi processado em uma mini-extrusora de rosca simples, modelo LAB-16 da AX Plásticos, com diâmetro de rosca de 16 mm, razão entre comprimento e diâmetro da rosca (L/D) de 27,6. O perfil de temperatura adotado foi 155 °C/ 160 °C/ 0 / 165 °C com rotação da rosca de 60 rpm e torque de 28 N.m.

3.2.2 Preparação das blendas de poli(ácido láctico)/poli(etileno-co-acetato de vinila)

Após a etapa de investigação da miscibilidade da blenda EVA65/EVA90, foi necessário preparar as blendas ternárias de PLA com os EVA para posterior caracterização e análise.

As blendas PLA/EVA65/EVA90 também foram preparadas pelo processo de mistura no estado fundido. Antes do processamento, foi feita a secagem do PLA a 100°C por 5h em estufa com circulação de ar, e dos EVA a 50°C por 1h em estufa à vácuo por uma hora.

O processamento ocorreu em uma mini-extrusora de rosca simples, modelo LAB-16 da AX Plásticos, com diâmetro de rosca de 16 mm, razão entre comprimento e diâmetro da rosca (L/D) de 27,6. O perfil de temperatura adotado foi 180 °C/ 185 °C/ 0 / 190 °C com rotação da rosca de 60 rpm e torque de 28 N.m.

Nessas condições de processamento foram preparadas 4 amostras, todas respeitando as devidas proporções de cada componente de acordo com a sua função na blenda: a matriz polimérica de PLA deve representar 70% da massa total da blenda, a fase dispersa de EVA65 representa 20% em massa e o EVA90 (compatibilizante) 10% em massa. A identificação das amostras foi feita de acordo com a ordem de mistura dos componentes. Portanto a amostra PLA_{E65_E90} indica que o PLA foi primeiramente misturado manualmente e processado com o EVA65, o material resultante foi granulado e em seguida misturado manualmente e processado com o EVA90. O número subscrito ao lado da letra “E” indica o teor de VA (m/m %) no EVA. A identificação e a respectiva ordem de mistura de cada amostra encontram-se na Tabela 2. As formulações puras foram identificadas como PLA, EVA65 e EVA90. As

quatro amostras granuladas podem ser observados na Figura 8.

Tabela 2. Identificação e respectiva ordem de mistura de cada amostra

Amostra	Identificação	Ordem de mistura
1	PLAE ₉₀ _E ₆₅	1º Processamento: PLA+EVA90 2º Processamento: Blenda PLA/EVA90 + EVA65
2	PLAE ₆₅ _E ₉₀	1º Processamento: PLA+EVA65 2º Processamento: Blenda PLA/EVA65 + EVA90
3	E ₆₅ E ₉₀ _PLA	1º Processamento: EVA65+EVA90 2º Processamento: Blenda EVA65/EVA90 + PLA
4	PLAE ₆₅ E ₉₀	Processamento dos 3 polímeros em uma única etapa

(Fonte: autora, 2017)

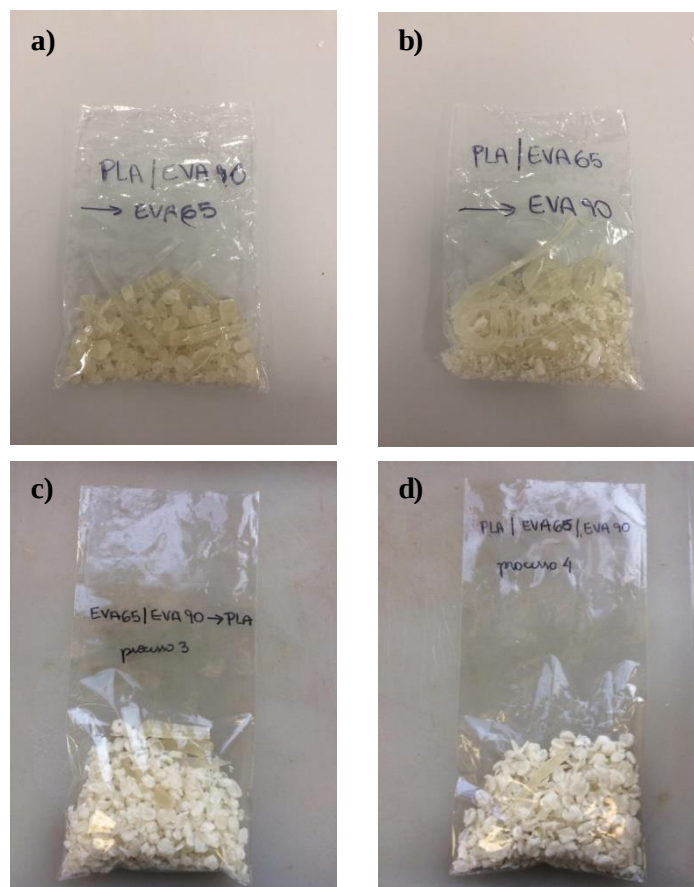


Figura 8- Grânulos das amostras processadas (a) amostra 1, (b) amostra 2, (c) amostra 3 e (d) amostra 4 (Fonte: autora)

3.2.3 Caracterização das blendas

3.2.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

A técnica DSC é a mais utilizada na caracterização térmica de materiais poliméricos devido a sua rapidez na determinação de transições térmicas e entalpias de fusão e de cristalização.

As análises de DSC foram realizadas para os dois EVA puros, a blenda EVA65/EVA90 e as blendas PLA/EVA65/EVA90.

Para as análises dos EVA puros e da blenda EVA65/EVA90 foi utilizado um DSC de compensação de potência Perkin Elmer modelo DSC8000. Massas de amostras de $16,5 \pm 1,0$ mg foram colocadas em um porta amostras de alumínio, seladas, mantidas em uma isoterma de -35°C por 1 minuto e em seguida aquecidas de -35°C a 60°C a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. As amostras foram mantidas em isoterma a 60°C por 1 minuto, resfriadas até -35°C e novamente aquecidas até 60°C seguindo as mesmas condições utilizadas no primeiro aquecimento. Os experimentos foram realizados sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2) a uma vazão de $20 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$. O DSC foi calibrado empregando o índio como padrão de entalpia e temperatura de acordo com as especificações do fabricante.

As análises das blendas PLA/EVA65/EVA90 foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica de Materiais do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (Araraquara-SP), em aparelho de fluxo de calor Mettler Toledo modelo DSC1. Massas de amostras de $10,00 \pm 2,0$ mg foram colocadas em um porta amostra de alumínio, seladas, mantidas em uma isoterma de -50°C por 1 minuto e em seguida aquecidas de -50°C a 220°C a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. As amostras foram mantidas em isoterma de 220°C por 1 minuto, resfriadas até -50°C e novamente aquecidas até 220°C seguindo as mesmas condições utilizadas no primeiro aquecimento. Os experimentos também foram realizados sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2) a uma vazão de $20 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$. Antes das medidas, a temperatura e entalpia foram calibradas com índio (In), de acordo com o manual do fabricante.

Para avaliar a miscibilidade da blenda EVA65/EVA90 e as características das blendas ternárias, os resultados apresentados foram obtidos de curvas DSC referentes aos segundos aquecimentos das amostras, devido ao fato de ser necessário eliminar a história térmica prévia das amostras com o primeiro aquecimento e impor um resfriamento comum a

todas elas. As curvas de fluxo de calor em função da temperatura foram construídas utilizando o *software* Origin Pro 8.6.

3.2.3.2 Análise dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este sob variação de temperatura ou de frequência.

Os ensaios de DMA foram realizados em corpos de prova moldados por prensagem a quente. Após a etapa de extrusão, grânulos das blendas foram depositados em molde e prensados a 180°C por 2 minutos com força de 5 toneladas. Foi utilizada uma prensa hidráulica SOLAB SL10, de operação manual, controle digital de temperatura e sistema de refrigeração das placas. Após essa etapa os corpos de prova foram cortados de forma que restasse um retângulo de aproximadamente $10,0 \pm 1,0$ mm de comprimento, $5,0 \pm 1,0$ mm de largura e 1,1mm de espessura. Esses corpos de prova foram presos entre duas garras e solicitados no modo de tração a frequência de 1 Hz e deformação correspondente a amplitude de 50 μ m. As medidas foram realizadas de -40°C a 100°C e taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹. Curvas de módulo de armazenamento (E') e de $\tan \delta$ em função da temperatura foram construídas utilizando Microsoft Excel 2010.

3.2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para analisar as morfologias das blendas PLA/EVA. Blendas miscíveis são sistemas de única fase e com propriedades altamente dependentes da composição, enquanto em blendas imiscíveis têm-se sistemas heterogêneos e suas propriedades finais são dependentes da adesão interfacial.

Após a mistura dos polímeros em extrusora, realizou-se a fratura criogênica das amostras de dimensões de 5mm x 10mm em nitrogênio líquido e recobrimento destas com nanocamada condutora de platina por pulverização catódica (sputtering). As imagens foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro de Tecnologia de Materiais Híbridos (CTMH) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP), em um

microscópio eletrônico de varredura Inspect F-50(FEI, Netherland), a uma voltagem de 5KV e detector de elétrons secundários.

As imagens foram analisadas com o auxílio do programa de análise de imagens ImageJ, e o tamanho médio das partículas foi determinado a partir de cerca de 300 partículas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análises térmicas

4.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC têm como principal objetivo investigar o comportamento térmico das amostras ao longo de uma ampla faixa de temperatura, como transições de primeira e de segunda ordem. Eventos de primeira ordem são caracterizados na curva como picos endotérmicos – indicativos de fusão, vaporização, sublimação -, ou exotérmicos – indicativos de cristalização, polimerização, cura. As transições de segunda ordem são caracterizadas pela variação da capacidade calorífica e geram uma alteração na linearidade da curva de fluxo de calor em função da temperatura (CANEVAROLO, 2003).

Nas curvas DSC referentes ao segundo aquecimento dos dois EVA puros (Figura 9) é possível observar mudanças de inclinação nas linhas base, características de suas respectivas transições vítreas. Assim a temperatura de transição vítreas (T_g) do EVA65 e EVA90 são - 22°C e 14°C respectivamente. Por serem copolímeros completamente amorfos, não apresentaram pico de fusão ou mesmo de cristalização.

A presença de duas mudanças de inclinação de linhas base na curva DSC da blenda EVA65/EVA90, caracterizando duas T_g , é um forte indicativo de imiscibilidade. Contudo, é possível observar que as duas mudanças de inclinação estão deslocadas para a direita quando comparadas com as curvas do polímero puro, indicando que a blenda necessita de maior temperatura para sofrer essa transição de fase de segunda ordem. Este evento pode ser atribuído às interações intensificadas entre os polímeros puros na blenda, o que faz com que seja necessária uma maior quantidade de calor para romper essas ligações e movimentar as cadeias, permitindo a visualização do evento.

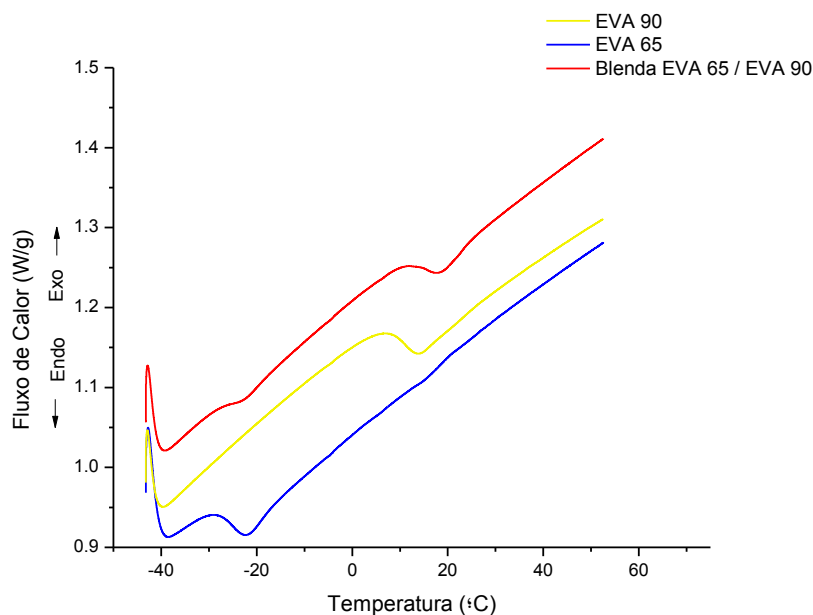


Figura9- Curva de DSC do segundo aquecimento dos EVAs puros e da blendagem EVA65/EVA90
(Fonte: autora)

As propriedades mecânicas do PLA são fortemente influenciadas pela razão entre os isômeros -D e -L presentes em sua estrutura. Polímeros contendo uma composição de isômero -L em sua estrutura superior a 93% são semicristalinos e proporcionam rigidez à estrutura do material, enquanto que composições entre 50%-93% são estritamente amorfos e resultam em materiais mais frágeis (SAWALHA, 2008). O PLA 2003D da NatureWorks® possui apenas 4,25% do isômero -D em sua estrutura, sendo então prioritariamente composto pelo isômero -L. Para simplificar a nomenclatura a ser utilizado, nesse trabalho o PLA contendo até 4,25% de isômero D será denominado somente por PLA.

A curva DSC do PLA (Figura 10) apresenta uma mudança de inclinação na linha base, referente à Tg em torno de 65°C. A curva DSC também apresenta um pico exotérmico entre 110 e 150°C referente ao processo de cristalização a frio e um pico endotérmico característico de sua fusão em torno de 180°C. Nota-se também que a fusão do PLA apresenta um pico duplo, o que pode ser explicado da seguinte forma: quando a cristalização do PLA ocorre a baixas temperaturas (cristalização a frio), lamelas se desenvolvem, atingindo assim baixos valores de cristalinidade. Nestes casos onde múltiplos picos são envolvidos, ocorre uma grande reorganização da fase cristalina. Em baixas taxas de aquecimento há tempo suficiente para que a lamela se funda e se recristalize antes de se fundir novamente, caracterizando assim o pico duplo de fusão (CASTILLO et al., 2010).

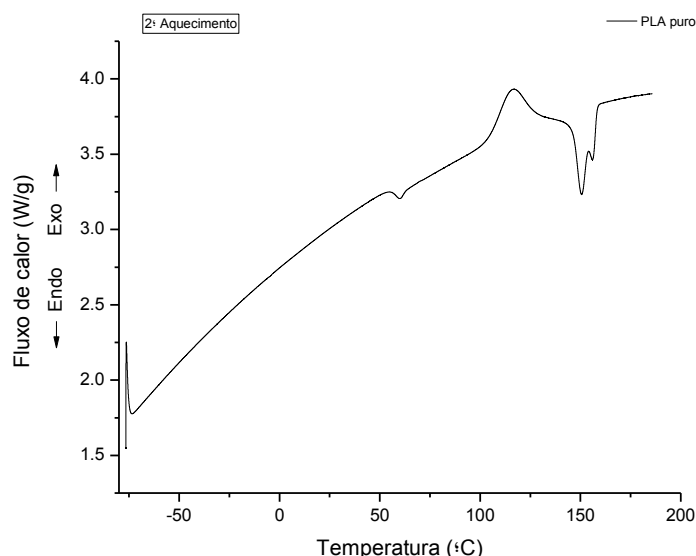


Figura 10 - Curva de DSC do segundo aquecimento do PLA puro (Fonte: autora)

Como constatado por Ma (2011) e Yoon e colaboradores (1999), o PLA é miscível com o copolímero EVA em teores de VA maiores que 85%, fazendo com que a temperatura de transição vítrea da blenda seja intermediária à dos polímeros puros. Nesse experimento, foram adicionados 10% (m/m) do EVA90 a fim de que o mesmo se comportasse como compatibilizante da blenda PLA/EVA65. De acordo com as curvas DSC das blendas (Figura 11) é possível observar que a Tg do PLA diminuiu, indicando que parte do EVA90 encontra-se na matriz de PLA, causando um decréscimo da Tg. Os resultados obtidos nos estudos relativos às análises das blendas por DMA (seção 4.1.2) corroboram esta observação.

O pico exotérmico por volta de 123°C (Figura 12) está relacionado com a cristalização a frio do PLA, seguido de um pico endotérmico em 155°C característico de sua fusão. Vale ressaltar que a primeira blenda a ser analisada pelo DSC foi a referente ao PLA/E₆₅E₉₀, e o perfil de temperatura à qual ela foi submetida na análise não foi suficiente para acusar a Tg do EVA65, fazendo com fosse adotada uma temperatura de início mais baixa para a análise dos outros processos. Nas demais curvas DSC das blendas PLA/EVA65/EVA90 preparadas com diferentes sequências de mistura, a Tg do EVA65 está por volta de -22°C, confirmando que esse copolímero é imiscível tanto no PLA quanto no EVA90.

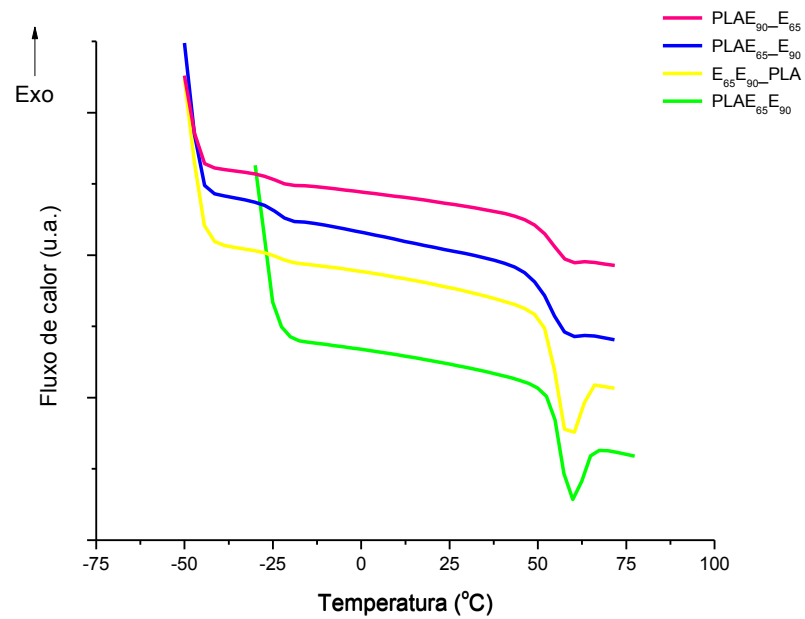


Figura 11-Tg do PLA de acordo com curva de DSC do segundo aquecimento das blendas PLA/EVA65/EVA90

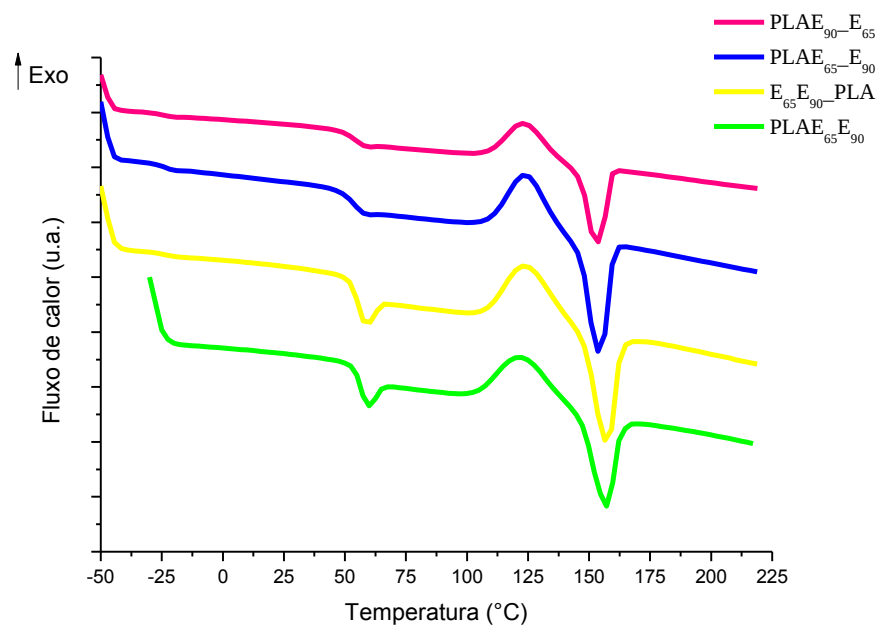


Figura 12- Curva de DSC do segundo aquecimento das blendas PLA/EVA65/EVA90

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos por DSC.

Tabela 3. Resultados de DSC das blendas

Amostra	Tg E₆₅ (°C)	Tg PLA/E₉₀ (°C)	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)
PLAE₉₀_E₆₅	-22,0	65,4	123,3	-17,9	152,9	20,4
PLAE₆₅_E₉₀	-21,5	61,0	122,6	-15,5	156,6	18,6
E₆₅E₉₀_PLA	-22,9	57,0	123,6	-18,1	157,4	18,9
PLAE₆₅E₉₀	-	64,4	121,7	-18,1	157,1	19,1

As áreas dos picos de transições de primeira ordem são capazes de apresentar dados referentes à entalpia envolvida naquela determinada transição. Por meio da análise das entalpias na cristalização a frio (ΔH_c) e na fusão (ΔH_m) de cada blenda, é possível notar que os valores são próximos, indicando que o calor liberado durante o processo de cristalização à frio é o mesmo que o material precisou absorver para promover a sua fusão. Esse comportamento indica que não houve cristalização da blenda durante o processamento, o que poderia interferir nas suas propriedades mecânicas finais.

4.1.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Essa técnica é amplamente utilizada em análises de polímeros, pois permite caracterizar uma série de propriedades das amostras como a determinação do módulo armazenamento (E'), módulo de dissipação viscosa (E'') e atrito interno. Contudo, o principal uso da técnica está em determinar a temperatura de transição vítrea e avaliação de miscibilidade. Obtêm-se estas definições através do ponto máximo da curva da tangente de perda ($\tan \delta$), que são curvas de amortecimento dinâmico em função da temperatura (CANEVAROLO, 2003).

As curvas de módulo de armazenamento (E') e de $\tan \delta$ em função da temperatura do PLA puro (figura 13) mostram que a curva E' tem uma diminuição suave e contínua até 48°C. Entre 48°C e 68°C a curva apresenta uma queda acentuada devido à T_g do material. A forma exata de se determinar a temperatura na qual ocorre a transição do estado vítreo do material para o borrachoso é um processo complicado, pois, por se tratar de uma transição térmica de segunda ordem, o tempo de aquecimento tem influência direta nesse valor. A determinação da T_g pode se dar por meio do início da curva de diminuição do módulo elástico (E') ou pelo pico da curva de $\tan \delta$, pois indicam a temperatura em que as cadeias poliméricas obtêm energia suficiente para promover a rotação das ligações intermoleculares, isto é, movimento browniano (PAIVA, 2006). Dessa forma, a T_g do PLA medida através do pico de $\tan \delta$ é 67,2°C.

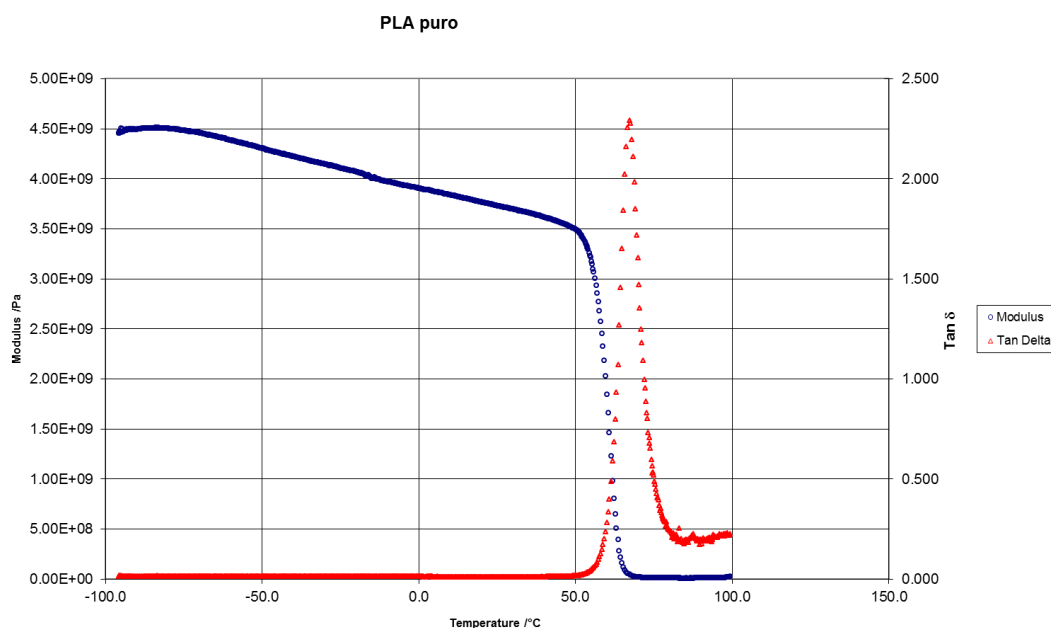


Figura 13- Curva de DMA da amostra de PLA puro (Fonte: autora)

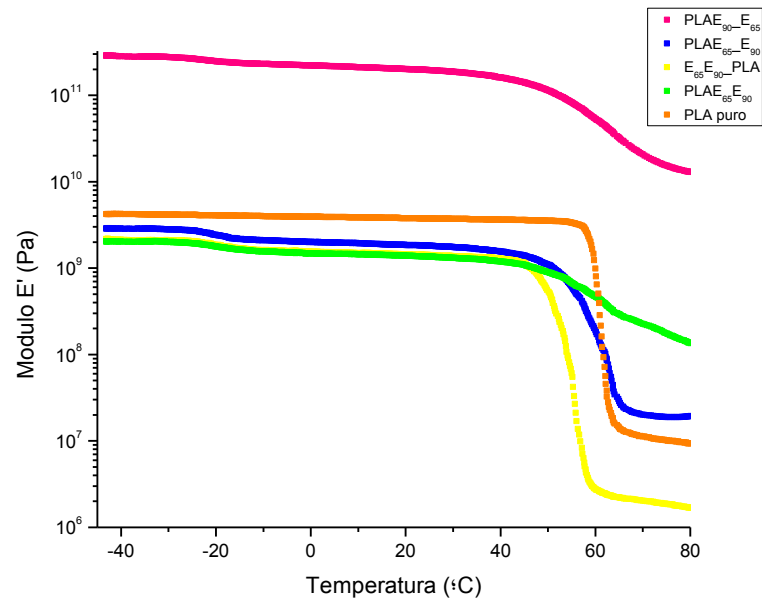
As curvas de E' das blendas preparadas segundo diferentes sequências de mistura estão apresentadas na Figura 14a para fins de comparação. Observa-se que a blenda que foi preparada através do primeiro processo (PLAE₉₀E₆₅) apresentou E' muito superior quando comparado com as outras blendas, indicando que o material tem um comportamento elástico superior quando comparado aos demais. Uma possível explicação para tal fato se dá no arranjo de sua microestrutura no momento de processamento do material na extrusora. É possível que tenha sido formado “bolsas” de ar em sua microestrutura no momento em que o material foi resfriado após o processamento, fazendo então com que ele consiga armazenar

maior energia, se tornando mais elástico quando comparado àqueles que foram processados em outras sequências de mistura. Outras explicações possíveis poderiam ser: a cristalização de parte desse material, já que a queda no módulo de armazenamento foi suave, porém essa hipótese foi descartada através do DSC; ou a maior orientação das cadeias de PLA, caso ele tivesse sido misturado com um material de menor viscosidade, durante o processamento o sistema poderia favorecer a orientação das cadeias. Contudo, os dois EVA possuem viscosidade superior ao PLA, indicando assim que a orientação final das cadeias não ocorreu de forma tão acentuada.

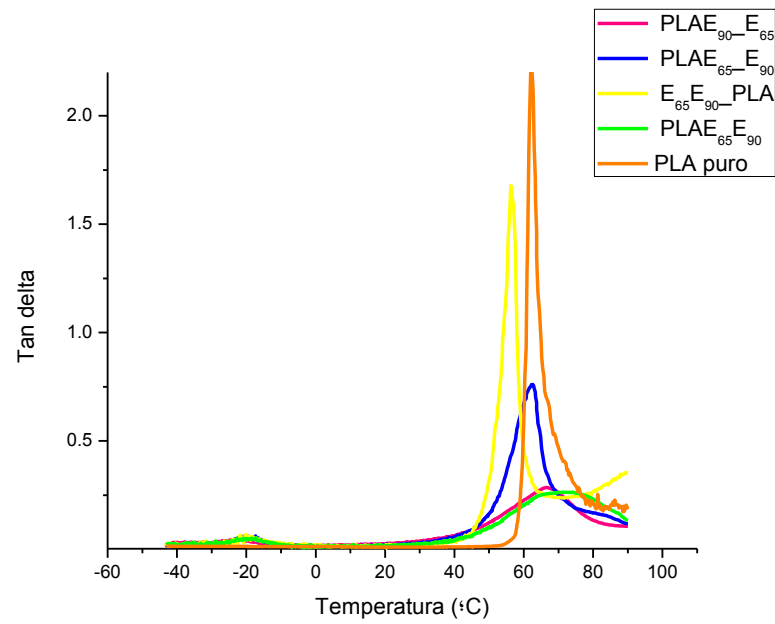
Para os demais processos, os valores de partida da curva E' são próximos quando comparados ao do PLA puro. A blenda preparada através do processo 3 ($E_{65}E_{90}$ _PLA) é a que apresenta queda mais acentuada no E' , por volta de 1,26 GPa. Observando a curva do $PLAE_{65}E_{90}$, nota-se que a queda é suave como no processo 1, o que indica que o material não possui grandes perdas em seu módulo de armazenamento.

O PLA puro apresenta maior rigidez que as blends preparadas através dos processos $PLAE_{65}E_{90}$, $E_{65}E_{90}$ _PLA e $PLAE_{65}E_{90}$ em temperaturas inferiores à aproximadamente 65°C, contudo, a partir dessa temperatura o módulo de armazenamento do mesmo cai significativamente devido à sua temperatura de transição vítrea, se tornando mais rígido apenas que a blenda $E_{65}E_{90}$ _PLA. Comportamento parecido acontece com a blenda preparada $PLAE_{65}E_{90}$: apresentava a menor rigidez em temperaturas até aproximadamente 48°C, e após 65°C é a segunda mais rígida.

A blenda onde foi misturado primeiramente o EVA65 com o EVA90 e depois adicionado o PLA, foi a que apresentou menor rigidez ao longo de todo o intervalo de temperatura da análise.



(a)



(b)

Figura 14 (a) Curvas E' das blendas $PLAE_{90_E_{65}}$ (●), $PLAE_{65_E_{90}}$ (●), $E_{65}E_{90_PLA}$ (●) e $PLAE_{65}E_{90}$ (●), e do PLA puro (●); (b) Curvas $\tan \delta$ das blendas $PLAE_{90_E_{65}}$ (●), $PLAE_{65_E_{90}}$ (●), $E_{65}E_{90_PLA}$ (●) e $PLAE_{65}E_{90}$ (●), e do PLA puro (●) (Fonte: autora)

A tangente de perda é uma medida adimensional, que relaciona o módulo de perda (E'') com o módulo de armazenamento (E') de um material. Os resultados também são analisados por meio das curvas de $\tan \delta$ (Figura 14b), as quais fornecem informações acerca do amortecimento da amostra: quanto maior o pico, maior a componente viscosa da amostra e consequentemente maior é o seu amortecimento. Blendas poliméricas que apresentam maior módulo de armazenamento irão apresentar menor amortecimento nas curvas de $\tan \delta$.

Observa-se que, para temperaturas próximas de 60°C, o PLA é o material que apresenta maior amortecimento por ser um material puro. Ao substituir parte do PLA por um polímero imiscível (EVA65), o amortecimento deve diminuir por volta de 60°C pois substitui-se parte do polímero que antes tinha a componente viscosa nessa temperatura por outro que tem amortecimento em temperatura diferente. Ao se comparar as curvas das blendas, aquela processada através do E₆₅E₉₀_PLA é a que apresenta maior amortecimento para temperaturas próximas de 60°C, alinhado com o fato apresentado acima de ser a que apresenta menor módulo de armazenamento nesse mesmo intervalo de temperatura.

Os picos apresentados em temperaturas próximas de 60°C indicam a T_g do PLA. Contudo, é possível observar que para cada blenda, o pico foi em uma temperatura diferente daquela apresentada pelo PLA puro. Isso comprova o que havia sido constatado nas análises via DSC: apenas uma pequena porcentagem do EVA90 adicionado à blenda se misturou na matriz de PLA. A quantidade de EVA90 que se misturou à matriz foi medida quantitativamente por meio da Equação de Fox (Equação 1). Os resultados podem ser observados na Tabela 4. Estes valores indicam que uma parte dos 10% de EVA90 adicionados inicialmente na mistura efetivamente se misturou na matriz de PLA da blenda, e há grande possibilidade do valor complementar à ele estar na interface da fase dispersa de EVA65.

Tabela 4. Porcentagem de EVA90 presente na matriz de PLA calculada através da Equação de Fox

Amostra	Temperatura do pico de $\tan \delta$ (°C)	% EVA90 na matriz de PLA
PLAE₉₀_E₆₅	65,8	2,38
PLAE₆₅_E₉₀	60,5	4,25
E₆₅E₉₀_PLA	57,1	5,62
PLAE₆₅E₉₀	64,8	2,71
PLA puro	67,2	-

É possível notar que a amostra E₆₅E₉₀_PLA é a que apresenta mais de 50% do EVA90 adicionado inicialmente na mistura presente na matriz de PLA e também é a que apresenta maior amortecimento na curva de $\tan \delta$. Esse resultado sugere que maior concentração de EVA90 na matriz de PLA pode ter alterado a viscosidade final da blenda miscível, aproximando seu valor ao encontrado no EVA65. Dessa forma, quanto mais próxima de 1 for a razão de viscosidade da fase dispersa/matriz, mais refinada é a morfologia da blenda.

O PLA E₆₅_E₉₀ tem a segunda maior concentração de EVA90 na matriz e é também o segundo processo com maior índice de amortecimento. Estabelece-se assim uma relação entre a concentração de EVA90 na matriz e o amortecimento do material.

4.2 Análises morfológicas

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite analisar a morfologia das blendas produzidas. O conhecimento desta morfologia se faz necessário, uma vez que o tamanho, a forma e a distribuição espacial das fases resultam de uma complexa interação entre a viscosidade das fases, as propriedades interfaciais, a composição da mistura e as condições de processamento. O resultado dessa interação reflete diretamente nas propriedades mecânicas das blendas (FAVIS e THERRIEN, 1991). A formação das características morfológicas ocorre durante a fusão dos polímeros a partir do estado fundido (THOMAS, HARRATS e GROENINCKX, 2006).

A Figura 15 mostra as micrografias das superfícies de fraturas das blendas preparadas segundo diferentes sequências de mistura. Não se percebe a existência de uma fratura simultânea da fase dispersa (EVA65) e da matriz (PLA), isto é, é possível observar nitidamente a separação de fases, reforçando a classificação das blendas como imiscíveis. A fase dispersa é formada por gotas predominantemente esféricas. Nas quatro micrografias verifica-se a presença de pequenos “buracos” e “hemisférios” de EVA65, o que pode indicar que a adesão entre as fases não foi grande.

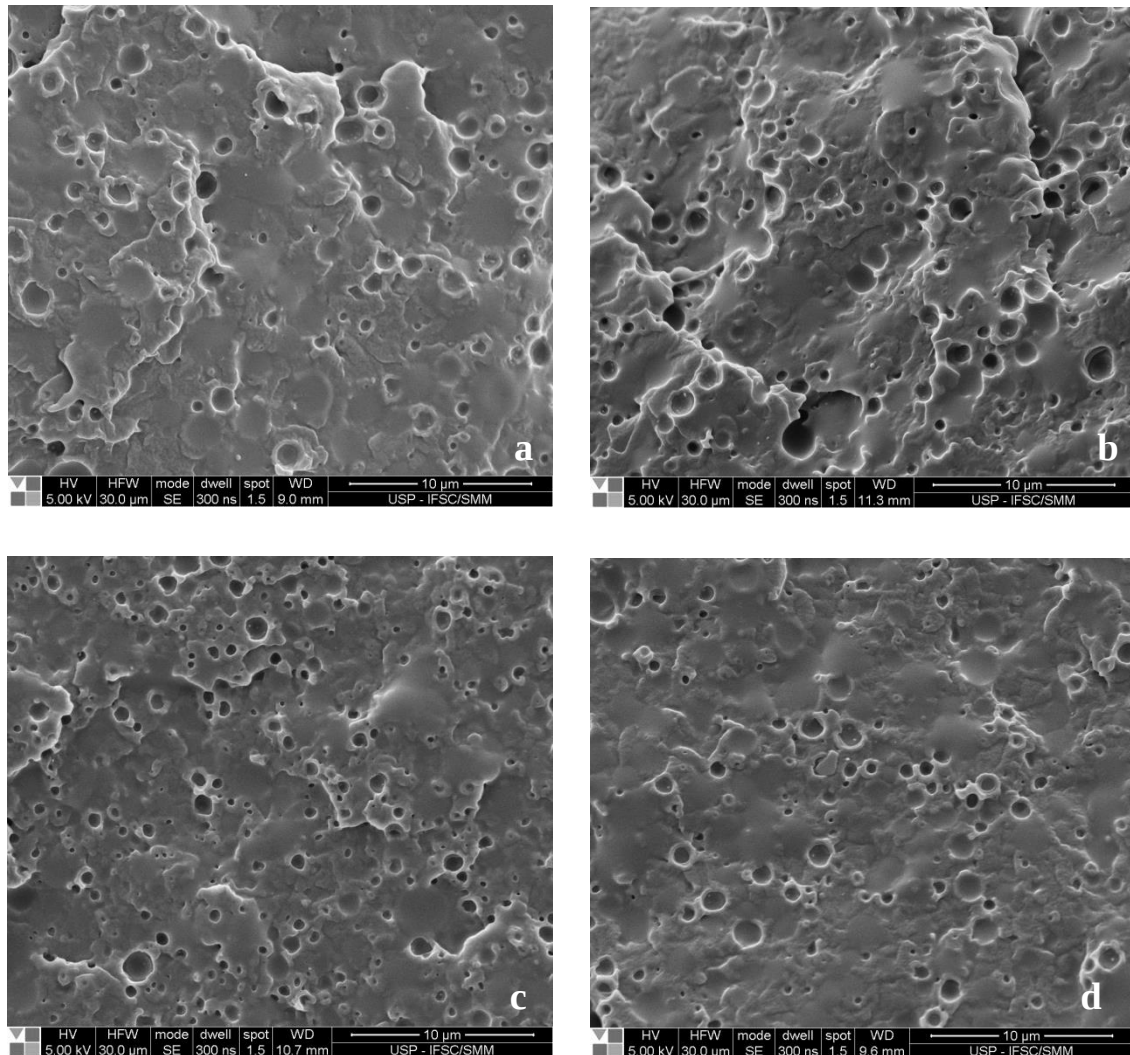


Figura 15- Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) $PLAE_{90}E_{65}$ (b) $PLAE_{65}E_{90}$ (c) $E_{65}E_{90}PLA$ e (d) $PLAE_{65}E_{90}$

A morfologia final de uma blenda é a chave para controlar as propriedades mecânicas do material, dessa forma, uma morfologia mais refinada leva a melhores propriedades mecânicas. Em blendas poliméricas imiscíveis, a interface entre a fase dispersa e a matriz é muito fina devido à mínima alteração sofrida em sua entropia. Como consequência, tendem a ter propriedades mecânicas de natureza frágil, uma vez que a interpenetração e o emaranhamento na região interfacial são escassos. Além disso, a tensão interfacial entre os componentes da blenda é outro fator limitante para seu desempenho mecânico (THOMAS, HARRATS e GROENINCKX, 2006).

Como dito anteriormente, as micrografias das blendas de PLA e EVA mostra típica separação de fases. O tamanho médio das partículas é mostrado na Tabela 5 e os histogramas que mostram a distribuição do número de partículas por tamanho da mesma encontram-se nas

Figuras 16 e 17, junto com as respectivas micrografias utilizadas para medição do diâmetro. As blendas $PLAE_{65_E90}$ e $E_{65}E_{90_PLA}$ possuem maior homogeneidade entre os tamanhos das suas partículas, sendo que a maioria das partículas analisadas tem aproximadamente entre 0,6 e 0,8 μm . A blenda $PLAE_{65}E_{90}$ apresenta partículas com uma maior variedade de tamanho. O tamanho médio das partículas aumentou de 0,78 para 1,07 μm , respectivamente, para as blendas $E_{65}E_{90_PLA}$ e $PLAE_{90_E65}$. A literatura sugere que o diâmetro médio ideal das partículas de fase dispersa seja por volta de 0,5 μm (LAWSON et al., 1990).

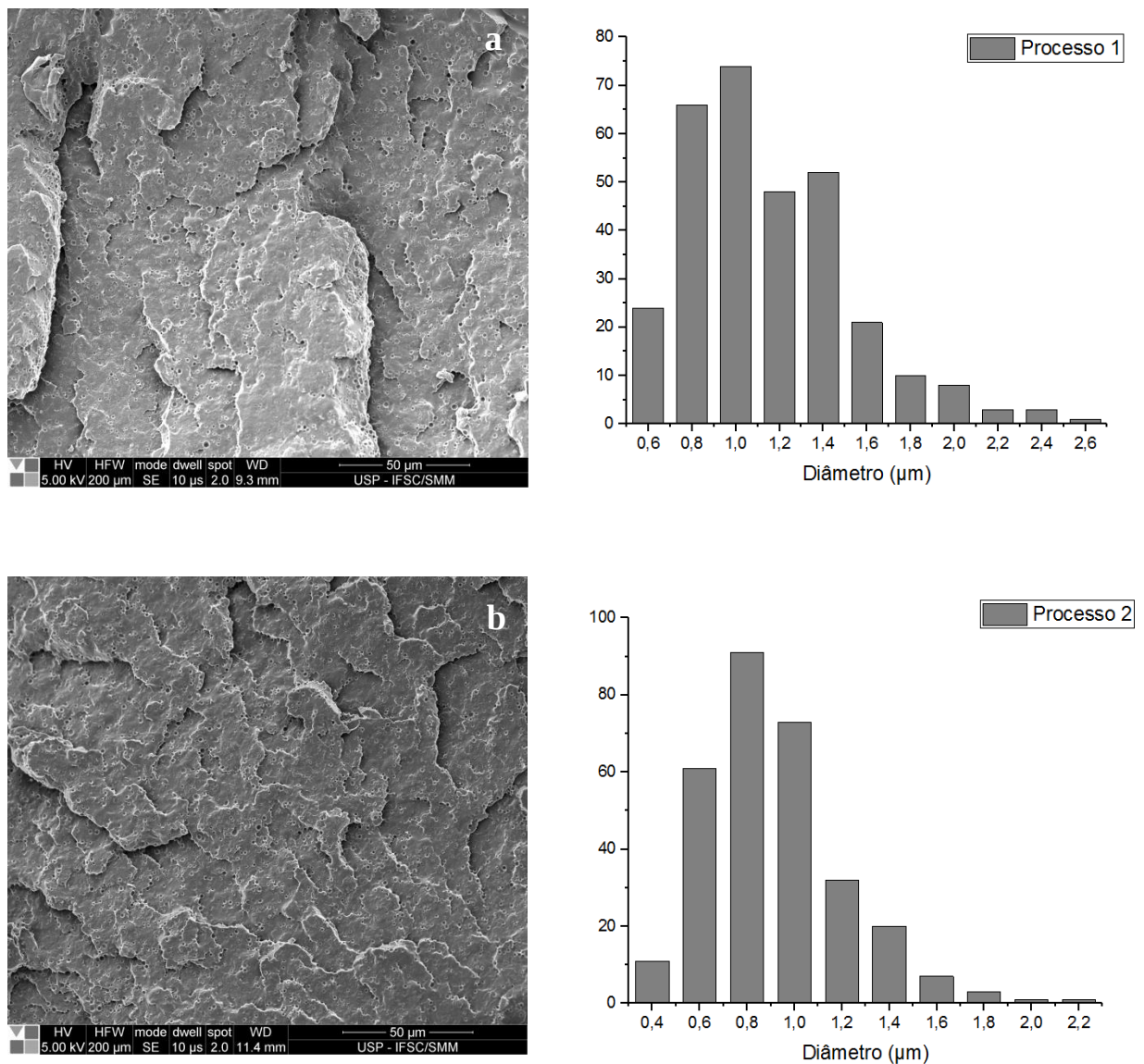


Figura 16- Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) $PLAE_{90_E65}$ (b) $PLAE_{65_E90}$ e seus respectivos histogramas do diâmetro das partículas por quantidade de partículas contadas
(Fonte: autora)

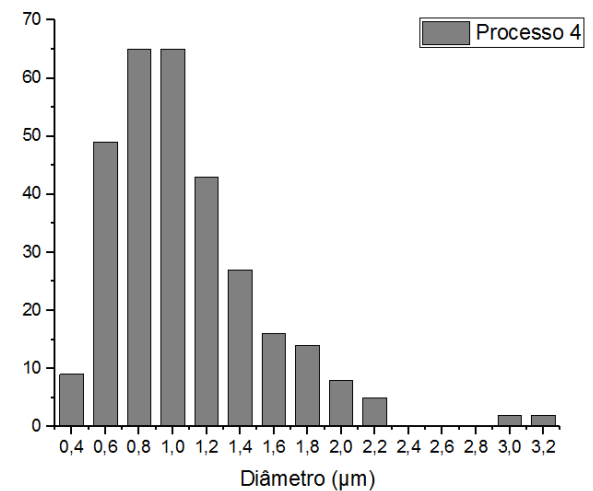
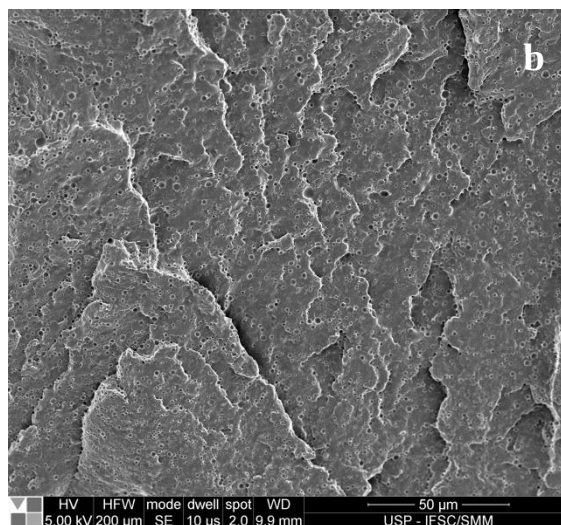
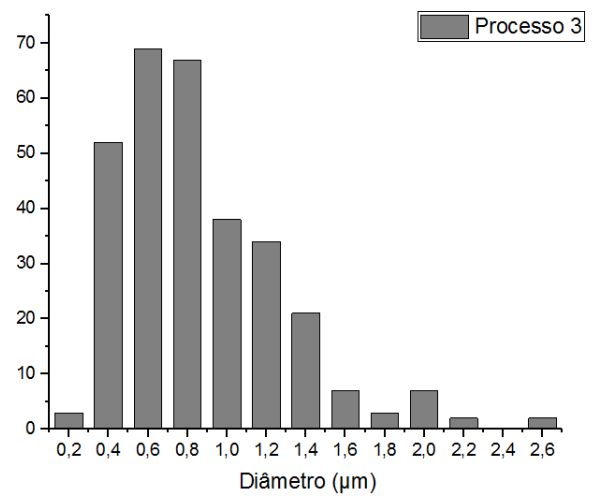
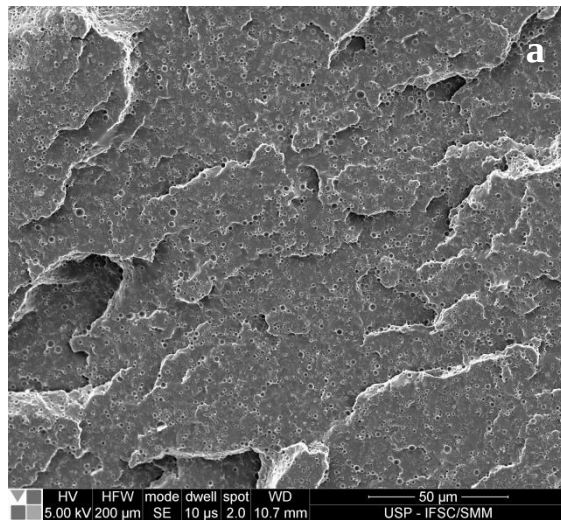


Figura 17- Micrografias das superfícies de fratura das blendas (a) E₆₅E₉₀_PLA e (b) PLAE₆₅E₉₀ e seus respectivos histogramas do diâmetro das partículas por quantidade de partículas contadas
(Fonte: autora)

Tabela 5. Diâmetro médio das partículas da fase dispersa das blendas

Amostra	Diâmetro Médio da Fase Dispersa (μm)
PLAE90_E65	1,07 ± 0,37
PLAE65_E90	0,82 ± 0,29
E65E90_PLA	0,78 ± 0,39
PLAE65E90	0,99 ± 0,44

O compatibilizante em uma blenda imiscível tem a função de diminuir a tensão interfacial entre os componentes, fazendo com que seja mais homogênea a dispersão das fases e a interface torne-se mais larga, propiciando melhor aderência (DIAS, 2016). Além disso, ele também atua diminuindo a coalescência das partículas, e assim maiores teores de compatibilizante na interface levam a uma constante diminuição do tamanho das gotas da fase dispersa até concentração crítica. Neste trabalho, o EVA90 foi adicionado como compatibilizante a fim de melhorar a adesão da fase dispersa de EVA65 na matriz de PLA, contudo através da análise das imagens apresentadas, não é possível identificar morfologia diferente da matriz ao redor dos “buracos”.

De acordo com os resultados obtidos pela equação de Fox apresentados anteriormente, nota-se que há uma relação entre o diâmetro médio da fase dispersa, a concentração de EVA90 na matriz e índice de amortecimento: a blenda que apresentou menor diâmetro médio da fase dispersa também continha maior concentração de EVA90 na matriz e apresentou maior viscosidade, conseqüentemente maior índice de amortecimento. Contudo, a blenda que apresentou menor quantidade de EVA90 na matriz, isto é, maior concentração na interface da fase dispersa, também teve o maior diâmetro médio. Esse fato indica que o EVA90 não atuou como compatibilizante da blenda, uma vez que os tamanhos das gotas da fase dispersa deveriam diminuir com o aumento do teor de compatibilizante, como citado anteriormente.

5. CONCLUSÕES

A sequência de mistura dos polímeros estudados nesse trabalho influenciou nas propriedades térmicas das blendas, como módulo de armazenamento, índice de amortecimento e transições térmicas.

No estudo prévio sobre a miscibilidade da blenda produzida somente com os dois EVA como componentes, a curva DSC apresentou duas transições vítreas próximas das Tgs dos copolímeros puros, indicando imiscibilidades da mesma.

Os resultados de DSC e DMA mostram que o EVA90 inicialmente adicionado à blenda se misturou parcialmente na matriz de PLA, fazendo com que a Tg encontrada fosse menor do que a do PLA puro. A fração que se misturou foi calculada através da Equação de Fox. Não se observou cristalização do material durante o processamento, pois as entalpias de cristalização a frio e de fusão apresentaram valores muito próximos. Estima-se que a quantidade complementar do EVA90 que não está na matriz de PLA se encontre na interface da fase dispersa de EVA65.

A blenda na qual o PLA foi misturado primeiramente com o EVA90 e depois com o EVA65 apresentou elevada rigidez se comparada às demais blendas. O diâmetro médio de sua fase dispersa era o de maior valor e foi a que apresentou a menor porcentagem de EVA90 na matriz de PLA. Isso foi atribuído a possível formação de “bolsas” de ar em sua microestrutura durante o processamento, permitindo que o material absorvesse maior quantidade de energia.

Considerando aplicações em temperatura ambiente, a blenda que foi preparada misturando primeiramente EVA65 e EVA90 e em seguida o PLA apresentou a menor rigidez quando comparada às outras blendas preparadas em outras sequências de mistura. Também apresentou menor diâmetro de fase dispersa (0,78 μm), maior quantidade de EVA90 na matriz de PLA (5,62%) e maior índice de amortecimento, consequentemente maior viscosidade. Esse resultado sugere que maior concentração de EVA90 na matriz de PLA pode ter alterado a viscosidade final da blenda miscível, aproximando seu valor ao encontrado no EVA65. Assim, quanto mais próximas as viscosidades, isto é, quanto mais próxima de 1 for a razão de viscosidade da fase dispersa/matriz, mais refinada é a morfologia da blenda.

A análise morfológica das blendas sugere que não houve melhoria da adesão superficial da fase dispersa na matriz, uma vez que a microscopia apresentou “buracos” ao invés de gotas esféricas. A sequência de mistura influenciou no diâmetro médio das partículas, variando entre 0,78 μm a 1,07 μm .

Para melhor compreender a influência da sequência de mistura na característica da blenda, sugere-se um estudo mais detalhado das propriedades mecânicas por meio de ensaios de resistência à tração, à flexão e resistência ao impacto, além de testar ductilidade e tenacidade.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria de Plástico. Disponível em <www.abiplast.org.br>. Acessado em: 13 out. 2017.

AJIOKA, M. et al. **The Basic Properties of Poly(lactic acid) produced by the Direct Condensation Polymerization of Lactic Acid**. Journal of Environment Polymer Degradation, v.3, n.4, p.225-234, 1995.

ALBERTSSON, A. C.; KARLSSON, S. **Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers**. Blackie, Glasgow, p. 48, 1994.

AURAS, R.; LIM, L.T.; SELKE, S. E.M.; TSUJI, H. **Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications**. Ed. John Wiley & Sons, p. 141-152, 2010.

BENDIX, D. **Chemical synthesis of polylactide and its copolymers for medical applications**, Polym.Degrad. Stab, 59, p. 129-135, 1998.

BRITO, G. F. et al. **Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BRITO, L. M., SEBASTIÃO, P. J., TAVARES, M. I. B. **NMR relaxometry evaluation of nanostructured starch-PLA blends**. Polymer Testing, 45, 161-167, 2015.

CAIRNCROSS, R. A. et al. **Moisture Sorption, Transport and Hydrolytic Degradation in Polylactide**. Applied Biochemistry and Biotechnology, v.129-132, 2006.

CANEVAROLO, S. V. Jr. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.

CAROTHERS, W. H.; DOROUGH, G. L.; NATTA, F. J. V. **Studies of polymerization and ring formation X The reversible polymerization of six- membered cyclic esters**, J.Am.Chem.Soc.,54, p.761, 1932.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. **Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas**. Quím. Nova, São Paulo, v.28, n.2, p.255-263, 2005.

CASTILLO, R. V. et al. **Crystallization kinetics and morphology of biodegradable double crystalline PLLA-b-PCL diblock copolymers**. *Macromolecules*, vol.43, 4149-4160, 2010.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. **Biodegradable polymers**. *Progress in polymer science*, v. 23, n. 7, p. 1273-1335, 1998.

CHEN, C-C, et al. **Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends**. *Biomaterials*, 2003. v.24, p.1167-1173.

DIAS, P. P. **Blendas biodegradáveis de Poli(ácido láctico) e Poli(ε-caprolactona) tenacificadas por compatibilização não-reativa – influência do teor de compatibilizante**. Universidade de São Paulo, p. 35, 2016.

FIEGENBAUM, F. **Estudo da compatibilização das blendas PP/PA6 e PA6/EPR**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 1-92, 2007.

FOX, D. W.; ALLEN, R. B. **Compatibility In: ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering**. 2a edição. Nova Iorque, John-Wiley & Sons, v.3, p.760, 1985.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J.C. **Polímeros biodegradáveis-uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos**. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 811, 2006.

FAVIS, B. D.; THERRIEN, D. **Factors influencing structure formation and phase size in an immiscible polymer blend of polycarbonate and polypropylene prepared by twin-crew extrusion**. *Polymer*, v.32, n.8, p. 1474-1481, 1991.

GUERRINI, M.L. et al.; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**; 2006.

GUPTA, A. P.; KUMAR, V. **New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: a critique**. *European Polymer Journal*, v.43, p.4053-4074, 2007.

HAGE, E.; PESSAN, L. A. **Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos. Módulo 7: blendas poliméricas**. Apostila de curso, UFSCar, 2001.

HARRATS, C. et al. **Micro- and Nanostructured multiphases polymer blend systems**. Taylor & Francis, p.80, 2006.

HASHIMA, K.; NISHITSUJI, S.; INOUE, T. **Structure-properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance**. Polymer, Yamagata, n. 51, p. 3934 – 3939, 2010.

HASSAN, C.M.; PEPPAS, N.A.; **Advances in polymer science**, New York, 2008.

JEFFREY, J. K. et al. **Assessment of anaerobic degradation of Ingeo_polylactides under accelerated landfill conditions**. Polymer Degradation and Stability, n.97, p. 1131-1141, 2012.

KRAUSE, S. **Polymer-Polymer Compatibility in Polymer Blends**; Paul, D. R.; Newman, S., eds., Academic Press, v.1, London, 1978.

KULKARNI, R.K.; PANI, K. C.; NEUMAN, C.; Leonard F. **Polylactid Acid For Surgical Implants**, Arch. Surg., 93, Pg. 839-843, 1966.

LASPRILLA, A. J., MARTINEZ, G. A., LUNELLI, B. H., JARDINI, A. L. **Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices—A review**. Biotechnology Advances, 30, 321-328, 2012.

LAWSON, D. F.; HERGENKOTHER, W. L.; MATLOCK, M. G. - Journal of Applied Polymer Science, 39, 2331 (1990).

LEVAMELT Brochure – Lanxess Energizing Chemistry, Edition 2013-01. Disponível em <www.hpe.lanxess.com>

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro, 2001.

MA, P. **Tailoring the properties of bio-based and biocompostable polymer blends**. Eindhoven: Technische Universiteit, 2011.

MARTIN, O.; AVÉROUS, L. **Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems**. Polymer, v.42, n.14, p.6209-6219, 2001.

MESZLÉNYI, G.; KORTVÉLYESSY, G. **Direct determination of vinyl acetate content of ethylene-vinyl acetate copolymers in thick films by infrared spectroscopy**. Polymer Testing, Essex, v. 18, p. 551-557, 1999.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. (Ed.). **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. CRC Press, 2005.

MOTTA, A. C.; DUEK, E. A. R. **Síntese, caracterização e degradação " in vitro" do Poli(L-ácido láctico)**. *Polímeros*, São Carlos , v. 16, n. 1, p. 26-32, Mar. 2006

NatureWorks® LLC. **Ingeo™ 2003D Technical Data Sheet**. Disponível em: <<http://goo.gl/fAFdZI>>. (URL encurtada do link para o site do fabricante, arquivo em PDF) Acessado em 01 set. 2017.

NAMPOOTHIRI, K. M.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. **An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research**. *Bioresource Technology*, Thiruvananthapuram, n.101, p. 8493-8501, 2010.

NEWMAN, S. **Rubber Modification of Plastics**. In: Paul, R.R. & Newman, S. *Polymer blend*. New York: Academic, 1978.

Norma ASTM D6400-04. **Stantard Specification for Compostable Plastics**.

PAIVA, J. M. F. D. et al. **Avaliação da Temperatura de Transição Vítrea de Compósitos Poliméricos Reparados de Uso Aeronáutico**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.16, n.1, p. 79-87, 2006.

QUENTAL, Antonio Carlos et al . **Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade**. *Quím. Nova*, São Paulo , v. 33, n. 2, p. 438-446, 2010.

RABELLO, M. **Aditivção de polímeros**. 1. Ed. São Paulo: Artliber, 2000.

SILVEIRA, E. B. **Estudo da tenacificação do PLA pela adição de elastômero termoplástico EMA-GMA**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

SEWALHA, H.; SCHROEN, K.; BOOM, R. J. *Appl. Polym. Sci.* 2008, 107, 82.

SODERGARD, A.; STOLT, M. **Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition**. *Progress in Polymer Science*, v.27, p. 1123-1163, 2002.

SOUZA, O. F. Jr. **Desenvolvimento e caracterização de blendas poliméricas de PHBV e EVA com altos teores de acetato de vinila (VA)**. Universidade de São Paulo, p. 45, 2017.

THOMAS, S.; HARRATS, C.; GROENINCKX, G. **Micro- and Nanostructured Polymer Blends: State of the Art, Challenges, and Future Prospects**. In: THOMAS, S.; HARRATS, C.; GROENINCKX, G. Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces. [S.l.]: CRC Press Taylor & Francis Group, 2006. Cap. 1, p.4.

UTRACKI AND WEISS. **Multiphase Polymers Blend and Ionomers Acs Symposium**. Editors, 1989, p. 101, capítulo 16.

YOON, J. S.; OH, S. H.; KIM, M. N.; CHIN, I. J.; KIM, Y. H. **Thermal and mechanical properties of poli(L-lactic acid)-poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends**. Polymer, Inglaterra, v.40, p.2303-2312, 1999.

ZATTERA, A. J. et al. **Caracterização de Resíduos de Copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila – EVA**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 15, nº 1, p. 73-78, 2005.