



CAROLINE NOGUEIRA KUCHNIER

**ESTUDO DO EFEITO DE ADITIVO EXTENSOR DE CADEIA
MULTIFUNCIONAL EM BLENDA DE PLA/PBAT**

**CAMPINAS
2014**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

CAROLINE NOGUEIRA KUCHNIER

**ESTUDO DO EFEITO DE ADITIVO EXTENSOR DE CADEIA
MULTIFUNCIONAL EM BLENDS DE PLA/PBAT**

Orientadora: Profa. Dra. Ana Rita Morales

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia
Química da Unicamp para a obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNACAROLINE NOGUEIRA KUCHNIER
E ORIENTADA PELA PROF^A DR^A ANA RITA MORALES.

ASSINATURA DO ORIENTADOR

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Ana Rita Morales".

CAMPINAS
2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

K952e Kuchnier, Caroline Nogueira, 1983-
Estudo do efeito de aditivo extensor de cadeia multifuncional em blendas de PLA/PBAT / Caroline Nogueira Kuchnier. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Ana Rita Morales.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Blendas poliméricas. 2. Plástico biodegradável. 3. Poli (ácido lático). 4. Aditivos. I. Morales, Ana Rita, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of the effect of multifunctional chain extender in PLA/PBAT blends

Palavras-chave em inglês:

Polymer blends

Biodegradable plastic

Poly(lactic acid)

Additives

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ana Rita Morales [Orientador]

Liliane Maria Ferrareso Lona

Maria do Carmo Gonçalves

Data de defesa: 23-04-2014

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Caroline Nogueira Kuchnier e aprovada em 23 de Abril de 2014 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



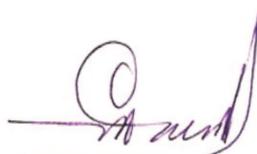
Prof. Dr.ª Ana Rita Morales - Orientador

FEQ/Unicamp



Prof. Dr.ª Liliane Maria Ferrareso Lona

FEQ/Unicamp



Prof. Dr.ª Maria do Carmo Gonçalves

IQ/Unicamp

Agradecimentos

Agradeço a Deus.

Ao apoio da minha mãe, Angelina e à minha família.

À Professora Ana Rita Morales pela orientação e oportunidade.

À Noemi Lovato, pela amizade, dedicação, por toda ajuda com os ensaios mecânicos.

Ao Gustavo Fonseca pela dedicação e ajuda.

À Professora Lucia Mei da FEQ-Unicamp.

À Professora Liliane Ferrareso Lona, Núria Angelo, Samara Boaventura e Rodrigo Botan do LASSPQ, FEQ-Unicamp.

À Professora Rosário Bretas e André Marcomini do DEMa – UFSCAR.

À Professora Silvia Bettini, Pablo Muñoz e Talita Rigolin do DEMa – UFSCAR.

À Professora Maria do Carmo Gonçalves do IQ-Unicamp.

Ao José Brandão da BASF.

À equipe do LRAC- FEQ.

À equipe do LACAM-FEQ: Disney, Juliana e Fábio.

Aos professores e funcionários da FEQ-Unicamp.

Ao incentivo da Professora Silmara Neves (Universidade São Francisco -USF).

Aos amigos da Unicamp: Ivanei Pinheiro, Mayara Calderaro, Paulo Coelho, Tiago Leonardi, Emille Rodrigues, Patrícia Souza, Agnaldo Souza, Adriana, Cristina, Jacyara, Waldir, Bruno, Carla Carolina, Paula, Marina, Amanda, Reginaldo, Gabriel, Jefferson, Mateus, Jesus Roberto, Leonardo, Silvia, Ivi, Ananda. Obrigada pela amizade, companhia e apoio!

Ao CNPQ.

RESUMO

O poli (ácido lático), PLA, é um polímero biodegradável muito promissor para aplicações industriais e médicas. Contudo, algumas de suas características, como fragilidade à temperatura ambiente limitam sua potencial utilização e restringem sua degradação às condições de compostagem. Para promover modificações de propriedades do PLA este trabalho tem como objetivo o estudo de blendas com Poli (adipato-co-tereftalato de butileno), PBAT, outro polímero biodegradável. Buscou-se ainda, melhorar a compatibilidade entre os dois polímeros com a utilização do agente extensor de cadeia multifuncional Joncryl ADR-4368, que contém grupos epóxido reativos. Dois tipos de processamento foram adotados: em homogeneizador Drais e em reômetro de torque. Amostras dos polímeros puros e blendas em diferentes composições foram preparadas com e sem adição do extensor de cadeia. Na análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), a temperatura de transição vítrea (Tg) dos polímeros originais mostraram-se inalteradas nas blendas e revelou a imiscibilidade entre PLA e PBAT. O comportamento associado à fração cristalina apresentou variações em função da composição dos polímeros nas blendas e as transições térmicas não foram alteradas pelo extensor de cadeia. Análises de termogravimetria (TGA) mostraram o efeito de aumento na estabilidade térmica gerada pelo extensor de cadeia e o aumento da degradação térmica no processamento por injeção. A espectroscopia do infravermelho (FTIR) mostrou que grupos epóxido podem ter reagido com carboxilas e hidroxilas dos polímeros. A cromatografia por permeação em gel (GPC) mostrou que o extensor de cadeia promoveu aumento na massa molar do PLA, mas não apresentou o mesmo efeito no PBAT. Pela microscopia eletrônica de varredura (SEM), observou-se a presença de duas fases distintas. O extensor de cadeia promoveu a diminuição significativa no tamanho dos domínios da fase dispersa. Ensaio de resistência à tração mostraram que o PBAT aumentou a flexibilidade do PLA. Testes de resistência ao impacto mostraram aumento na resistência mecânica do PLA pela incorporação do PBAT. O extensor de cadeia reduziu a flexibilidade do PLA puro, mas aumentou a flexibilidade e a resistência mecânica nas blendas PLA/PBAT.

Palavras-chave: Poli (ácido lático), Poli (adipato-co-tereftalato de butileno), extensor de cadeia, blendas, polímeros biodegradáveis.

ABSTRACT

Poly (lactic acid) (PLA) is an attractive biodegradable polymer for industrial and medical applications. Although, some PLA properties like brittleness at room temperature restrict its potential applications and limit its full degradation only for composting conditions. The purpose of this work is to promote modifications in PLA properties by blending it with other biodegradable polymer, poly (butylene-adipate-co-terephthalate) (PBAT). Joncryl ADR-4368, a multifunctional chain extender with epoxy functional groups was also used to increase polymers compatibility. Two processing methods were adopted: the samples in different compositions were processed in Drais homogenizer and torque reometer. Polymers and blends were processed with and without the chain extender. Differential Scanning Calorimetry (DSC) showed that the glass transition temperature (T_g) of the polymers did not change, which reveals immiscibility between PLA and PBAT. The behavior of the crystalline fraction exhibited variations depending on the composition of the blends and thermal transitions were not changed by chain extender. Thermo gravimetric analysis (TGA) showed that the chain extender caused an increase on thermal stability, and an increase of thermal degradation caused by injection molding processing. Infrared spectroscopy (FTIR) indicated that epoxy groups may be reacted with carboxyl and hydroxyl polymers functional groups. Gel permeation chromatograph (GPC) revealed that chain extender promoted molecular weight increasing in PLA but did not have the same effect on PBAT. Using Scanning electron microscopy (SEM) two phases morphology was detected. Chain extender promoted remarkable domains size reduction of the dispersed phase. Tensile strength tests demonstrated that PBAT enhanced flexibility and reduced brittleness of PLA. Impact strength tests showed an increment on PLA strength due to the presence of the PBAT. Chain extender reduced flexibility of PLA but also increased flexibility and tensile strength in PLA/PBAT blends.

Keywords: Poly (lactic acid), Poly (butylene-adipate-co-terephthalate), multifunctional chain extenders, polymer blends, biodegradable polymers.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	Objetivos.....	2
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1.	PLA.....	3
2.2.	PBAT.....	9
2.3.	Extensores de cadeia.....	12
2.4.	Blendas poliméricas.....	16
2.5.	Métodos para avaliação de miscibilidade em blendas.....	21
2.6.	Blendas de PLA/PBAT.....	23
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1.	Materiais	26
3.2.	Preparo das amostras	26
3.2.1.	Processamento em homogeneizador Drais.....	27
3.2.2.	Processamento em reômetro de torque	27
3.2.3.	Prensagem das amostras.....	28
3.3.	Caracterização das amostras.....	29
3.3.1.	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	29
3.3.2.	Análise termogravimétrica (TGA).....	30
3.3.3.	Difração de raio-x (XDR)	30
3.3.4.	Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	30
3.3.5.	Cromatografia por permeação em gel (GPC)	30
3.3.6.	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	31
3.3.7.	Ensaio de resistência à tração.....	31
3.3.8.	Teste de resistência ao impacto Izod.....	33
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
4.1.	Preparo das amostras	34
4.2.	Caracterização das amostras.....	35
4.2.1.	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	35
4.2.1.1.	DSC de amostras processadas em homogeneizador Drais ..	35

4.2.1.2. DSC de amostras processadas em homogeneizador Drais e injetora..	44
4.2.1.3. DSC de amostras processadas em reômetro de torque e injetora ..	48
4.2.2. Análise termogravimétrica (TGA)	54
4.2.3. Difração de raio-x (XDR)	62
4.2.4. Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	67
4.2.5. Cromatografia por permeação em gel (GPC)	74
4.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	78
4.2.7. Ensaio de resistência à tração ..	85
4.2.8. Teste de resistência ao impacto Izod ..	92
5. CONCLUSÕES	96
6. SUGESTÕES PARA OS TRABALHOS FUTUROS	97
7. REFERÊNCIAS	99
APÊNDICE A	109
APÊNDICE B	113
APÊNDICE C	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do PLA (AL-ITRY <i>et al.</i> , 2012).....	4
Figura 2. Estereoisômeros do lactídeo (SIN <i>et al.</i> , 2012)	5
Figura 3. Polimerização do PLA por abertura de anel do lactídeo iniciada por um álcool (GROOT <i>et al.</i> , 2010).....	6
Figura 4. Estrutura química do PBAT (XIAO <i>et al.</i> , 2009)	10
Figura 5. Representação da formação de ramificações com uso de extensor de cadeia (VILLALOBOS <i>et al.</i> , 2006)	13
Figura 6. Representação da estrutura química de um extensor de cadeia estireno-acrílico, multifuncional oligomérico (VILLALOBOS <i>et al.</i> , 2006).....	15
Figura 7. (a) Reação de grupo epóxido com hidroxila, formando éter e (b) Reação de grupo epóxi com carboxila, formando éster (BRITO <i>et al.</i> , 2012).....	16
Figura 8. Representação do rompimento de fibrilas (UTRACKI, 1992; PASSADOR & PESSAN 2006).....	21
Figura 9. (a) Homogeneizador Drais M.H. <i>Equipments</i> , modelo MH-100/200V	27
Figura 10. Reômetro de torque HAAKE Rheomix 600P	28
Figura 11. Prensa hidráulica MH, modelo Q/FMot8ton	29
Figura 12. Mini-injetora <i>Thermo Scientific</i> , HAAKE <i>Minijet II</i>	32
Figura 13. Corpos de prova usados no teste de resistência à tração.....	32
Figura 14. Curvas de torque em função do tempo de amostras com Joncryl ADR-4368	34
Figura 15. Curvas de DSC do primeiro aquecimento de amostras processadas em homogeneizador Drais (a) sem extensor de cadeia (b) com Joncryl ADR-4368.	36
Figura 16. Curvas de DSC do resfriamento de amostras processadas em homogeneizador Drais (a) sem extensor de cadeia (b) com Joncryl ADR-4368.....	39
Figura 17. Curvas de DSC do segundo aquecimento de amostras processadas em homogeneizador Drais (a) sem extensor de cadeia (b) com Joncryl ADR-4368.	41

Figura 18. Curvas de DSC do primeiro aquecimento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em homogeneizador Drais e injetora.....	44
Figura 19. Curvas de DSC do resfriamento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em homogeneizador Drais e injetora.....	46
Figura 20. Curvas de DSC do segundo aquecimento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em homogeneizador Drais e injetora.....	47
Figura 21. Curvas de DSC do primeiro aquecimento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora.....	49
Figura 22. Curvas de DSC do resfriamento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora.....	50
Figura 23. Curvas de DSC do segundo aquecimento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora.....	51
Figura 24. Curvas de TGA e DTG do extensor de cadeia Joncryl ADR-4368	54
Figura 25. Curvas de TGA e DTG de amostras processadas em homogeneizador drais sem extensor de cadeia.....	55
Figura 26. Curvas de TGA e DTG de amostras processadas em homogeneizador Drais com Joncryl ADR-4368.....	56
Figura 27. Curvas de TGA e DTG de amostras com Joncryl ADR-4368 processados em homogeneizador Drais e injetora.....	58
Figura 28. Curvas de TGA e DTG de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora	60
Figura 29. Difratoograma do PLA, (a) sem extensor de cadeia, (b) com 1% de Joncryl ADR-4368	62
Figura 30. Difratoograma do PBAT, (a) sem extensor de cadeia, (b) com 1% de Joncryl ADR-4368	63
Figura 31. Difratoograma da blenda 25PLA/75P, (a) sem extensor de cadeia, (b) com 1% de Joncryl ADR-4368.....	64
Figura 32. Difratoograma da blenda 50PLA/50PBAT, (a) sem extensor de cadeia, (b) com 1% de Joncryl ADR-4368.....	65
Figura 33. Difratoograma da blenda 75PLA/25PBAT, (a) sem extensor de cadeia, (b) com 1% de Joncryl ADR-4368.....	66

Figura 34. Espectro FTIR do extensor de cadeia Joncryl ADR-4368.....	68
Figura 35. Espectro FTIR de amostras processadas em homogeneizador Drais.....	69
Figura 36. Espectro FTIR de amostras com 1% de Joncryl ADR-4368 processadas em homogeneizador Drais e injetora.....	71
Figura 37. Espectro FTIR de amostras com 1% de Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora	72
Figura 38. Curvas de GPC do PLA sem processamento e processado em reômetro de torque com 1% de Joncryl ADR-4368	76
Figura 39. Curvas de GPC do PBAT sem processamento e processado em reômetro de torque com 1% de Joncryl ADR-4368.....	76
Figura 40. Curvas de GPC de blendas 75PLA/ 25PBAT com diferentes processamentos	77
Figura 41. Micrografias de criofratura de corpos de prova de blendas 25PLA /75 PBAT (a) processada em homogeneizador Drais, (b) com Joncryl ADR-4368 processada em homogeneizador Drais, (c) com Joncryl ADR-4368 processada em reômetro de torque	79
Figura 42. Micrografias de criofratura de corpos de prova de blendas 50PLA /50 PBAT (a) processada em homogeneizador Drais, (b) com Joncryl ADR-4368 processada em homogeneizador Drais, (c) com Joncryl ADR-4368 processada em reômetro de torque	81
Figura 43. Micrografias de criofratura de corpos de prova de blendas 75PLA /25PBAT (a) processada em homogeneizador Drais, (b) com Joncryl ADR-4368 processada em homogeneizador Drais, (c) com Joncryl ADR-4368 processada em reômetro de torque	82
Figura 44. Micrografias de fratura de impacto de corpos de prova processados em homogeneizador Drais e injetora.....	83
Figura 45. Módulo de elasticidade de amostras processadas em homogeneizador Drais e reômetro de torque.....	87
Figura 46. Tensão de ruptura de amostras processadas em homogeneizador Drais e reômetro de torque	89
Figura 47. Alongamento na ruptura de amostras processadas em homogeneizador Drais e reômetro de torque.....	90
Figura 48. Resistência ao impacto Izod de amostras processadas em homogeneizador Drais e reômetro de torque.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação das propriedades físicas do PLA com polímeros <i>commodities</i> . Adaptado de (CARRASCO <i>et al.</i> , 2010)	4
Tabela 2. Concentração em porcentagem de PLA e PBAT nas blendas	26
Tabela 3. Transições térmicas do primeiro aquecimento de amostras processadas em homogeneizador Drais	37
Tabela 4. Transições térmicas do resfriamento de amostras processadas em homogeneizador Drais	40
Tabela 5. Transições térmicas do segundo aquecimento e cálculo de cristalinidade de amostras processadas em homogeneizador Drais	42
Tabela 6. Transições térmicas do primeiro aquecimento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em homogeneizador Drais e injetora	45
Tabela 7. Transições térmicas do resfriamento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em homogeneizador Drais e injetora	46
Tabela 8. Transições térmicas do segundo aquecimento e cálculo de cristalinidade de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em homogeneizador Drais e injetora	48
Tabela 9. Transições térmicas do primeiro aquecimento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora	49
Tabela 10. Transições térmicas no resfriamento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora	51
Tabela 11. Transições térmicas do segundo aquecimento e cálculo de cristalinidade de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora	52
Tabela 12. TGA de amostras processadas em homogeneizador Drais	57
Tabela 13. TGA de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em homogeneizador Drais e injetora	59
Tabela 14. TGA de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora	61
Tabela 15. Picos de absorção em FTIR do PLA e PBAT. Adaptado de (SIRISINHA & SOMBOON, 2012)	70
Tabela 16. Valores de massa molar de PLA, PBAT e blenda 75PLA/25PBAT	75

Tabela 17. Resultados do ensaio de resistência à tração a 5 mm/min de corpos de prova preparados em homogeneizador Drais em reômetro de torque85

Tabela 18. Resultados do ensaio de resistência à tração do PBAT a 50 mm/min.....86

Tabela 19. Resistência ao impacto Izod de amostras processadas em homogeneizador Drais e reômetro de torque.....92

NOMENCLATURA

PLA - poli(ácido láctico)

PLLA- poli(L-ácido láctico)

PBAT - poli(adipato-co-tereftalato de butileno)

PC – policarbonato

PBT - poli(butileno terftalato)

PEBD - polietileno de baixa densidade

PE - polietileno

PP - polipropileno

PS - poliestireno

PET - poli(tereftalato de etileno)

PCDI – policarbodiamida

PMDA - dianidrido piromalítico

PEG - poli(etileno glicol)

CL - e-caprolactona

DEG - dietilenoglicol

TPO - poli(etileno-octeno)

DMAP - dimetilaminopiridina

TPS - amido termoplástico

LTI - triisocianato de lisina

PHB - poli(3-hydroxibutirato)

TBT - titanato de tetrabutila

DCP - peróxido de dicumila

ATBC - citrato de acetil tributila

THF – tetrahidrofurano

TNPP - tris (nonil fenil) fosfito

GMA - metacrilato de glicidila

HDI - di-isocianato

DMA - análise dinâmico-mecânica
DSC - calorimetria diferencial de varredura
GPC – cromatografia por permeação em gel
TGA - análise termogravimétrica
DTG - derivada da variação de massa em função da temperatura
SEM - Microscopia Eletrônica de Varredura
XDR - difração de raios-X
FTIR - espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier
PDI - índice de polidispersividade
ASTM - *American Society for Testing and Material*
 \overline{M}_n - massa molar numérica média
 \overline{M}_w - massa molar ponderal média
T_g - temperatura de transição vítrea
T_m - temperatura de fusão
T_c – temperatura de cristalização
 ΔG - energia livre de Gibbs
 ΔH - variação de entalpia
 ΔS - variação da entropia.
T_m^o - ponto de fusão no equilíbrio
 ΔH_c - entalpia de cristalização
 ΔH_m - entalpia de fusão
 ΔH_m^o - entalpia de fusão para polímero 100% cristalino
X_c - grau de cristalinidade

1 INTRODUÇÃO

Devido ao alto consumo de plásticos e a grande quantidade de resíduos gerados, a substituição dos polímeros convencionais por polímeros biodegradáveis tem se mostrado promissora.

O PLA, poli(ácido lático), é um polímero compostável e apresenta uma biodegradabilidade inerente, que permite a administração mais fácil de resíduos (KUMAR *et al.*, 2010). Outra vantagem esta relacionada à produção do PLA, feita por microorganismos através da fermentação de açúcares de fontes de carboidratos como, milho e cana de açúcar. A rota comercial mais eficiente para sua fabricação é a polimerização por abertura de anel, catalisada por Sn (II) (GROOT *et al.*, 2010). No entanto, as fracas propriedades mecânicas do PLA e sua temperatura de transição vítrea (Tg), em torno de 60°C são as características que mais limitam seu uso (KUMAR *et al.*, 2010). O PLA tem sido utilizado em conjunto com vários polímeros biodegradáveis, na produção de blendas, que são uma alternativa econômica à obtenção de novos materiais. Um dos polímeros mais estudados é o PBAT, poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (AL-ITRY *et al.*, 2012; QUERO *et al.*, 2012; KUMAR *et al.*, 2010; YEH *et al.*, 2010, XIAO *et al.*, 2009; SIGNORI *et al.*, 2009; GU *et al.*, 2008).

O PBAT é produzido à base de petróleo, via síntese química. O potencial comercial do PBAT está relacionado ao seu fácil processamento e sua degradação completa no solo, em meio aquoso, e sob condições de compostagem e anaeróbicas (KIJCHAVENGKUL *et al.*, 2010). Levando-se em conta a sua biodegradabilidade, o PBAT tem se mostrado um bom material para aumentar a resistência do PLA (GU *et al.*, 2008).

O PLA foi reportado como sendo imiscível com o PBAT, para melhorar a compatibilidade entre os dois polímeros, alguns aditivos têm sido estudados (AL-ITRY *et al.*, 2012; QUERO *et al.*, 2012; KUMAR *et al.*, 2010; YEH *et al.*, 2010; XIAO *et al.*, 2009; GU *et al.*, 2008). Os extensores de cadeia são aditivos químicos multifuncionais que tem o objetivo de melhorar propriedades físicas e aumentar a massa molar, através de seus terminais de cadeia funcionalizados (VILLALOBOS *et al.*, 2006).

O interesse em utilizar extensores de cadeia está na sua capacidade em voltar a ligar quimicamente cadeias poliméricas que foram quebradas através de processos térmicos ou de degradação. Os extensores de cadeia promovem um aumento significativo na massa molar do

polímero e na resistência à fusão e podem ser usados em blendas como agente de compatibilização (AL-ITRY *et al.*, 2012). O extensor de cadeia Joncryl-ADR 4368 é um agente formador de ramificação de cadeias que contém de três a nove grupos epóxido e que tem sido usado em reciclagem de plásticos durante a extrusão (VILLALOBOS *et al.*, 2006). A utilização de Joncryl ADR-4368 em blendas de PLA/PBAT tem sido pouco estudada (VILLALOBOS *et al.*, 2006), este trabalho se propõe ao estudo da influência do extensor de cadeia na estrutura morfológica e cristalinidade das blendas e avaliar sua influência nas transições térmicas e compatibilidade.

1.1. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de blendas de PLA/PBAT, como alternativa para melhorar propriedades mecânicas do PLA.

Estudar as propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas do PLA, PBAT e blendas com diferentes composições e avaliar o efeito do aditivo extensor de cadeia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PLA

No mercado emergente dos bioplásticos, o PLA poli(ácido láctico) se tornou o primeiro poliéster de base biológica produzido em massa. Possui custo de produção atraente, disponibilidade comercial e sustentabilidade econômica. Também é caracterizado como um material termoplástico biodegradável em condições de compostagem industrial (HARTMANN, 1998).

O PLA é um poliéster de estrutura alifática e que pode ser usado como substituto a polímeros convencionais como polietileno (PE) e polipropileno (PP) (CARRASCO *et al.*, 2010). O PLA de alta massa molar é incolor, rígido e brilhante, tornando atrativa a sua utilização em embalagens, possuindo rigidez e transparência similares ao poliestireno (PS) e ao poli(tereftalato de etileno) (PET) (HARTMANN, 1998; CARRASCO *et al.*, 2010; AL-ITRY *et al.*, 2012).

A grande vantagem da utilização do PLA em relação aos polímeros convencionais está em seu tempo de degradação no meio ambiente, que é de seis semanas a dois anos (SINCLAIR, 1996). Este período é muito inferior ao período de degradação de 500 a 1000 anos, necessário para degradar PS e PE (SINCLAIR, 1996; GARLOTTA, 2001).

Inúmeras propriedades importantes são atribuídas ao PLA, tais como estabilidade térmica e processabilidade (CARRASCO *et al.*, 2010). A aplicação do PLA é viável em embalagens rígidas, filmes flexíveis, copos e garrafas (GROOT *et al.*, 2010) e cerca de 70% de sua aplicação está destinada às embalagens. Recipientes termoformados de PLA são utilizados nos mercados de varejo de frutas, verduras e saladas e o PLA tem se mostrado uma boa alternativa como um “polímero verde” (JAMSHIDIAN *et al.*, 2010).

O PLA é uma alternativa promissora aos *commodities* fabricados a partir de petróleo. Os filmes de PLA disponíveis comercialmente podem ter propriedades mecânicas comparáveis ao PS e ao PET. Os novos polímeros de PLA comercialmente disponíveis prometem encorajar o seu uso e a redução de custos (VINK *et al.*, 2012; AURAS *et al.*, 2004).

Algumas características do PLA como boa aparência e baixa toxicidade são favoráveis para várias aplicações. No entanto, para algumas aplicações, o uso do PLA torna-se desfavorável por diversos fatores, como temperatura de transição vítrea, estabilidade térmica e baixa

tenacidade e ductilidade (HARADA *et al.*, 2007). A Tabela 1 apresenta um comparativo de propriedades do PLA com propriedades de outros polímeros.

Tabela 1. Comparação das propriedades físicas do PLA com polímeros *commodities*. Adaptado de (CARRASCO *et al.*, 2010).

	PLA	PS	PP	PET
Densidade relativa	1,24	1,04-1,06	0,91	1,37
Resistência à tração (MPa)	48-110	34-46	21-37	47
Módulo de elasticidade (GPa)	3,5-3,8	2,9-3,5	1,1-1,5	3,1
Alongamento (%)	2,5-100	3-4	20-800	50-300
Impacto Izod 23°C (J/m)	13	-	72	79
Transição vítrea (°C)	60	95	0	75
Fusão (°C)	153		163	250
Temperatura de Vicat (°C)	55-60	84-106	80-140	74-200
Temperatura de processamento (°C)	210	230	225	255

Atualmente, devido a sua disponibilidade no mercado e seu baixo custo, o PLA é o biopolímero com maior possibilidade de ser usado como substituinte ou em conjunto com polímeros convencionais (BORDES, 2009). Contudo, propriedades do PLA como resistência ao impacto, flexibilidade, rigidez, propriedades de barreira, estabilidade térmica e custo de produção devem ser melhorados. A estrutura química do PLA é apresentada pela Figura 1.

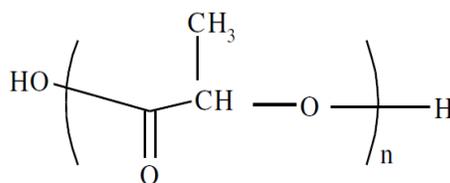


Figura 1. Estrutura química do PLA (AL-ITRY *et al.*, 2012).

O PLA é produzido a partir de recursos renováveis, através da condensação do ácido láctico e sua utilização inicial foi limitada às aplicações biomédicas. Na década de 1990, a Cargill Inc. polimerizou PLA de alta massa molar através da reação de abertura de anel do lactídeo, tornando viável o seu uso comercial (GROOT *et al.*, 2010). Este tipo de polimerização permitiu que o PLA fosse produzido industrialmente em grande escala.

A unidade constitucional básica do PLA é o ácido láctico (ácido 2-hidróxi propiônico) CH₃-CHOHCOOH. O ácido láctico pode ser produzido através da fermentação de carboidratos ou

através da síntese química (AURAS *et al.*, 2004). Este hidróxi ácido orgânico contém um átomo de carbono assimétrico e pode existir em duas configurações óticas ativas. O ácido láctico dá origem à mistura racêmica de duas configurações óticas, denominados isômeros D e L, que são produzidos por bactérias através da fermentação, formando D-ácido láctico e L-ácido láctico (GROOT *et al.*, 2010; JOHN *et al.* 2007).

Quase todo ácido láctico disponível no mercado é produzido através de fermentação de carboidratos promovida por microorganismos (GROOT *et al.*, 2010; AURAS *et al.*, 2004), por bactérias do gênero *Lactobacilli* (HARTMANN 1998). As fontes de carboidratos usadas na fermentação são provenientes de açúcares obtidos através de subprodutos da agricultura e principalmente do milho (BENNINGA, 1990; GARLOTTA, 2001).

O dímero desidratado cíclico de ácido láctico é chamado de lactídeo (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona). Existem três formas diferentes de lactídeo: L-lactídeo; D,L-lactídeo e D-lactídeo (GROOT *et al.*, 2010). Na Figura 2 são mostrados os diferentes estereoisômeros do lactídeo.

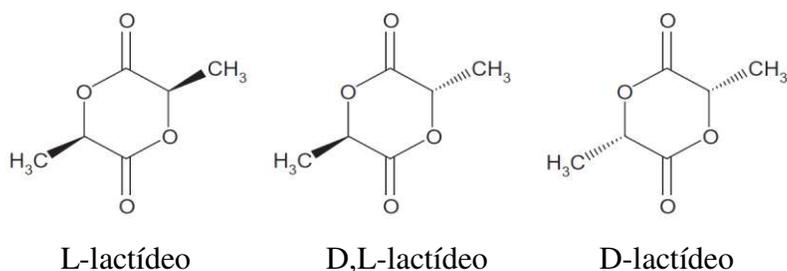


Figura 2. Estereoisômeros do lactídeo (SIN *et al.*, 2012).

Segundo Auras *et al.* (2004), podem ser usados três métodos para se obter PLA de alta massa molar (100.000 Daltons): polimerização por condensação direta, condensação por desidratação azeotrópica e polimerização através da abertura de anel do lactídeo.

A polimerização por condensação direta é o método que apresenta menor custo, no entanto, este método torna difícil a obtenção de PLA de alta massa molar livre de solvente (AURAS *et al.*, 2004). Na polimerização por condensação, o ácido láctico origina um polímero de baixa massa molar, vítreo e quebradiço (GARLOTTA, 2001).

Através do método de condensação por desidratação azeotrópica pode-se obter PLA de alta massa molar sem o uso de extensores de cadeia ou adjuvantes. No processo é adicionado di-

fenil éster com catalisador, o polímero é precipitado e posteriormente purificado (HARTMANN, 1998; AURAS *et al.*, 2004).

A polimerização através da abertura de anel do lactídeo é o método mais utilizado comercialmente para produzir PLA em larga escala e foi patenteado em 1992 pela Cargill Dow LLC (DRUMRIGHT *et al.*, 2000). O processo de polimerização é conduzido em temperaturas acima do ponto de fusão do lactídeo e abaixo da temperatura em que ocorre a degradação do PLA de alta massa molar (GROOT *et al.*, 2010).

Na polimerização por abertura de anel do lactídeo, o ácido láctico é pré-polimerizado e convertido a uma mistura de estéreo isômeros de lactídeo (ALBERTSSON & VARMA, 2003; AURAS *et al.*, 2004). Este processo utiliza como catalisador, octanoato de estanho – Sn (Oct)₂ (GROOT *et al.*, 2010) e promove a obtenção do polímero com alta massa molar ($M_w > 100.000$ g/mol) (GARLOTTA, 2001).

A abertura do lactídeo se dá por ataque nucleofílico na ligação éster, para iniciar a polimerização. Conforme exemplificado na Figura 3, os iniciadores adequados (nucleófilos) são água, alcoóis e o grupo hidroxila do ácido láctico. A ligação éster de um anel de lactídeo é quebrada através da reação do grupo OH do iniciador R-OH, criando um novo grupo éster R-O-C(O)- na extremidade da cadeia e um grupo terminal OH (GROOT *et al.*, 2010).

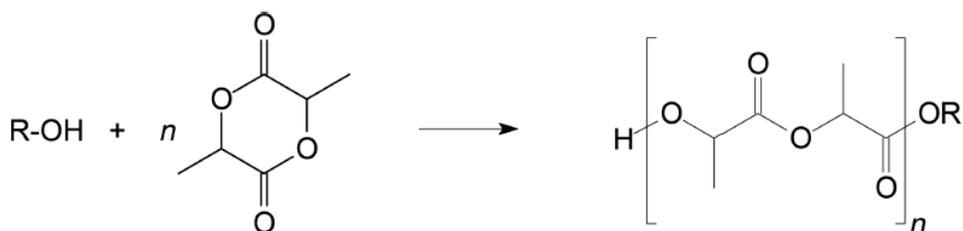


Figura 3. Polimerização do PLA por abertura de anel do lactídeo iniciada por um álcool (GROOT *et al.*, 2010).

A cristalinidade, o processamento e a degradação do PLA são dependentes da estrutura e da composição química das cadeias poliméricas, assim como a relação entre os isômeros L e D de ácido láctico (GROOT *et al.*, 2010). O homopolímero isotático PLLA poli (L-ácido láctico), contendo apenas isômeros L, é um material semicristalino com ponto de fusão mais elevado. Copolímeros de PLA com teores mais elevados de isômero D possuem pontos de fusão mais

baixos e cristalização mais lenta. Porcentagens de isômero D superiores a 12-15% tornam o PLA mais amorfo (GROOT *et al.*, 2010).

Polímeros de PLLA possuem uma janela de processamento mais estreita (12°C). No entanto, devido a sua maior temperatura de fusão, polímeros com 90% de copolímero L e 10% de copolímero D possuem uma janela de processamento mais ampla (40°C) (GARLOTTA, 2001; AURAS *et al.*, 2004).

As propriedades do PLA de alta massa molar são determinadas pela arquitetura do polímero, estrutura de cadeia e massa molar. A estrutura estereoquímica influencia a taxa de cristalização, o grau de cristalinidade, as propriedades mecânicas e a temperatura de processamento do material (AURAS *et al.*, 2004).

Quanto à processabilidade, o PLA apresenta a vantagem de poder ser processado usando técnicas e equipamentos convencionais (CARRASCO *et al.*, 2010). O processado em larga escala pode ser feito por injeção, moldagem por sopro, termoformagem, extrusão e filmes (JAMSHIDI *et al.*, 1988).

O PLA é termicamente instável e apresenta uma rápida perda de massa molar devido ao tratamento térmico aplicado no processamento. As ligações éster tendem a se romper durante o processamento e a degradação pode ocorrer em temperaturas abaixo do ponto de fusão do polímero. A taxa de degradação aumenta rapidamente acima do ponto de fusão (TAUBNER & SHISHOO, 2001; SÖDERGARD & STOLT, 2002).

Hartmann (1998) relata que ocorre uma redução da massa molar para polímeros processados por extrusão e injeção em relação ao material que não foi processado. Há uma significativa degradação na massa molar quando o PLA é aquecido por um substancial período de tempo, a uma temperatura 10°C acima da sua temperatura de fusão. Neste caso, ocorre uma rápida perda da estabilidade térmica (HARTMANN, 1998; GARLOTTA, 2001; AURAS *et al.*, 2004).

Segundo Carrasco *et al.* (2010), vários mecanismos foram postulados para explicar a complexa degradação térmica do PLA. Estes mecanismos de degradação incluem várias reações radicalares e não radicalares: reações de quebra aleatória de cadeia, despolimerização, trans esterificação intra e intermolecular (CARRASCO *et al.*, 2010).

Vários tipos de reações inter e intramoleculares estão envolvidas no processo de degradação ocorridos durante os tratamentos térmicos (JAMSHIDI *et al.* 1988). Dependendo das

condições de processamento, a reação de degradação pode envolver principalmente, hidrólise, degradação oxidativa (KOPINKE *et al.*, 1996) e trans-esterificação (HYON *et al.*, 1997).

A trans-esterificação é o mecanismo dominante na degradação do PLA e ocorre a temperaturas superiores a 200°C, levando à formação de oligômeros cíclicos (WACHSEN *et al.*, 1997). Resíduos de catalisadores, monômeros e outras impurezas podem aumentar a degradação térmica do PLA e promover redução na massa molar (SIGNORI *et al.*, 2009). Esta redução pode ocorrer durante o processamento por injeção ou extrusão do polímero e pode afetar suas propriedades finais.

Apesar de todas as suas vantagens, propriedades como fragilidade, estreita janela de processamento e baixa estabilidade térmica limitam o uso do PLA (AL-ITRY *et al.*, 2012). A maior limitação do PLA quanto a sua ampla aplicação industrial está relacionada à sua pobre resistência mecânica e térmica, que limitam seu acesso ao setor industrial de embalagens (FUKUSHIMA *et al.*, 2009).

Pela adequação da composição química e características moleculares pode-se obter melhores propriedades mecânicas e físicas do PLA (HARADA *et al.*, 2007). Modificadores têm sido estudados para melhorar propriedades e reduzir custos. Adami *et al.*, (2012) produziram nanopartículas utilizando copolímeros de PLA e PEG poli(etileno glicol) para uso em liberação controlada de medicamentos. Baimark e Molloy, (2004) estudaram o mecanismo de polimerização por coordenação-inserção por abertura de anel para copolimerizar L-lactideo e ε-caprolactona (CL) usando octanoato de estanho (Sn (oct)₂) e dietilenoglicol (DEG). Ho *et al.*, (2008) realizaram a síntese e caracterização de copolímeros de poli(etileno-octeno) (TPO) em presença de dimetilaminopiridina (DMAP) funcionalizada com anidrido. Sasatsu *et al.*, (2005) obtiveram o copolímero em bloco de PLA-e polietileno glicol (PEG), para aplicação em formulação de nanopartículas.

Martino *et al.*, (2009) obtiveram a diminuição da Tg do PLA juntamente com uma melhoria de propriedades mecânicas de filmes de PLA plastificados com poliadipatos. Martin e Avérous, (2001) realizaram um trabalho de caracterização e estudo da biodegradabilidade de PLA plastificado com amido termoplástico (TPS). Solarski *et al.*, 2007 estudaram nanocompósito têxtil de polilactido/nanoargila para melhorar a resistência ao fogo de uma estrutura têxtil e estudaram o uso do PLA em tecidos com propriedades retardantes de chama.

Thellen *et al.*, (2005) verificaram a influência da nanoargila montmorilonita em filmes de Poli L-lactídeo moldados por sopro, obtendo filmes com melhoria de barreira ao vapor de água e oxigênio e melhora de propriedades de degradação térmica e mecânica. O trabalho de Fukushima *et al.*, (2009) visou a síntese de nanocompósitos de PLA com argila montmorilonita com intuito de aumentar a biodegradabilidade do PLA. Meng *et al.*, (2012) verificaram o controle da degradação térmica de nanocompósitos polilactido/argila, utilizando extensores de cadeia durante o processo de fusão. Najafi *et al.*, (2012) buscaram controlar a degradação térmica de nanocompósitos de PLA/nanoargila através de uso de extensores de cadeia multifuncionais.

Chen *et al.* (2009) prepararam blendas de PET/PLA e estudaram o comportamento de cristalização da blenda. Takayama *et al.*, (2011) estudaram o efeito de recozimento sobre as propriedades mecânicas de blendas de PLA/PCL com e sem a presença de triisocianato de lisina (LTI).

Patrício e Bártolo (2013) realizaram o estudo das propriedades térmicas de blendas de PLA/PCL obtidas através do processo de evaporação de solvente. Abdelwahab *et al.*, (2012) fizeram a caracterização térmica, mecânica e morfológica de blendas de poli(3-hydroxibutirato) (PHB) com PLA, com adição de plastificante.

2.2 PBAT

O poli(adipato-co tereftalato de butileno) (PBAT) é um copoliéster alifático/aromático sintético e biodegradável, fabricado pela BASF com o nome comercial de Ecoflex[®] (FUKUSHIMA *et al.*, 2012; SIEGENTHALER *et al.*, 2011).

Devido às suas boas propriedades mecânicas e biocompatibilidade, o PBAT tem despertado interesse para aplicações médicas e industriais (FUKUSHIMA *et al.*, 2012). Em particular, destacam-se algumas características relatadas na literatura como alongamento, estrutura cristalina, morfologia e o comportamento de fusão (XIAO *et al.*, 2009).

Os copolímeros alifático-aromáticos destacam-se entre os materiais poliméricos biodegradáveis, devido à biodegradabilidade e ao tempo de vida favorável. Nestes copolímeros, as propriedades térmicas e mecânicas podem ser ajustadas com o controle da proporção molar dos monômeros (SHI *et al.*, 2005).

Em contraste com copolímeros de ácido tereftálico comuns, como PET e PBT poli (tereftalato de butileno), os copoliésteres alifático-aromáticos são biologicamente degradáveis. Contudo sua rigidez de cadeia é maior em relação a poliésteres inteiramente alifáticos (MECKING, 2004).

Segundo Li *et al.* (2007), os poliésteres aromáticos apresentam um excelente padrão de propriedades físicas quando comparados aos poliésteres alifáticos e são fortemente resistentes a hidrólise e ao ataque por fungos e bactérias. Desta forma, a combinação de unidades aromáticas e alifáticas na mesma cadeia de um poliéster é promissora à obtenção de novos produtos que combinem biodegradabilidade e propriedades de alto desempenho (LI *et al.*, 2007; KIJCHAVENGKUL *et al.*, 2008; FUKUSHIMA *et al.*, 2012).

A estrutura química do PBAT, mostrada na Figura 4, é linear e aleatória, formada por dois tipos de dímeros (SHI *et al.*, 2005). A unidade repetitiva mais rígida da cadeia (unidade BT) é formada por unidades repetitivas de éster 1,4 butanodiol e monômeros de ácido tereftálico, enquanto a parte mais flexível da cadeia (unidade BA) consiste em 1,4 butanodiol e monômeros de ácido adípico (KIJCHAVENGKUL *et al.* 2010). O ácido aromático possui papel duplo, reforçando mecanicamente a estrutura do copoliéster, sem alterar a biodegradabilidade global das cadeias do copoliéster (RAQUEZ *et al.*, 2008).

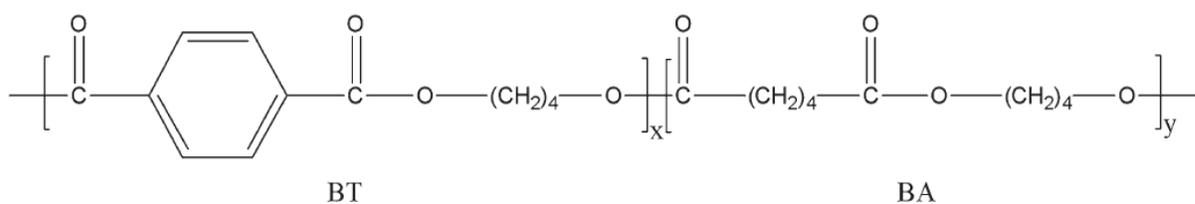


Figura 4. Estrutura química do PBAT (XIAO *et al.*, 2009).

A estrutura do PBAT é formada por 44% em mols, de unidades BT (SHI *et al.*, 2005). Uma das vantagens deste polímero é o fato de que copoliésteres com porcentagem de 35 a 55% de unidades aromáticas oferecerem um ótimo ajuste entre biodegradabilidade e propriedades físicas consideradas desejáveis ao uso industrial (WITT *et al.*, 1995).

A produção do PBAT é feita a partir de derivados do petróleo, por policondensação do butano-1,4-diol com ácido adípico e ácido tereftálico (SIEGENTHALER *et al.*, 2011; RAQUEZ *et al.*, 2008). Sua síntese é realizada por meio de técnicas convencionais de policondensação em massa (KIJCHAVENGKUL *et al.*, 2008).

O potencial uso comercial do PBAT se deve a alta massa molar, estrutura com longas cadeias ramificadas, fácil processamento e propriedades mecânicas similares a do polietileno de baixa densidade (PEBD) (KIJCHAVENGKUL *et al.*, 2008; MECKING, 2004). O processamento do PBAT pode ser realizado em equipamentos convencionais que processam PEBD e polietileno (PE) (MECKING, 2004).

A temperatura de processamento do PBAT deve ser observada, pois o polímero apresenta termoestabilidade reduzida. Mudanças significativas na viscosidade não ocorrem até 200°C, no entanto, significativas mudanças na viscosidade são observadas em temperatura superiores a 230°C (SIEGENTHALER *et al.*, 2011).

Segundo Bordes *et al.* (2009), o PBAT é mais flexível e apresenta maior alongamento na ruptura quando comparado a outros poliésteres biodegradáveis como o PLA e poli (succinato de butileno) (PBS), tornando-o favorável ao uso na agricultura e em alimentos. O PBAT é comercializado na forma de filme para embalagem, filmes usados na agricultura, revestimento protetor hidrofóbico para embalagens de alimentos e como um componente para ser usado em blendas (MECKING, 2004).

Outra vantagem do PBAT é causar menos danos ecológicos no descarte (LIU *et al.*, 2005), pois degrada-se dentro de algumas semanas, com o auxílio de enzimas (GU *et al.*, 2008). Durante a degradação ocorre a hidrólise completa de monômeros sendo observada sua metabolização em dióxido de carbono e água (WITT *et al.*, 2001; MECKING, 2004).

A degradação pode ocorrer no solo, em meio aquoso, e sob condição de compostagem, para variados períodos de tempo dependendo do comprimento médio de cadeia dos blocos aromáticos (JIANG & ZHANG, 2011). A compostabilidade do PBAT é certificada de acordo com as especificações da norma ASTM D6400 (KIJCHAVENGKUL *et al.*, 2010). O trabalho de Witt *et al.* (2001) demonstra que o PBAT pode ser totalmente degradado de uma maneira ambientalmente segura em processo de compostagem, sem indicação de risco ao meio ambiente ou eco toxicidade.

As maiores limitações para a ampla aplicação do PBAT na área industrial e médica são ocasionadas por sua pobre resistência mecânica e térmica, impedindo algumas aplicações em implantes ósseos e embalagens. Estas limitações podem ser ultrapassadas com adição de cargas nanométricas para obtenção de nanocompósitos, que conferem melhorias em propriedades

térmicas e mecânicas (FUKUSHIMA *et al.*, 2012). Outra forma de se obter melhorias de propriedades do PBAT é sua utilização em blendas poliméricas.

2.3 Extensores de cadeia

Os extensores de cadeia são substâncias químicas multifuncionais, termicamente estáveis, que promovem aumento da massa molar de polímeros por meio de uma reação rápida, conhecida como “extensão de cadeia” (WANG *et al.* 2010). Este tipo de reação é um método químico, no qual grupos terminais de cadeia funcionalizados de um composto químico di-funcional ou multifuncional reagem com grupos terminais presentes na cadeia polimérica (VILLALOBOS *et al.*, 2006).

Os materiais que são modificados com o uso de extensores de cadeia apresentam propriedades mecânicas e reológicas semelhantes ou melhores que a dos materiais puros. Outras vantagens associadas à utilização de extensores de cadeia são o pequeno custo e o uso de pequenas quantidades (VILLALOBOS *et al.*, 2006).

A reação de extensão de cadeia tem como objetivo melhorar as propriedades físicas dos polímeros (VILLALOBOS *et al.*, 2006). Sua aplicação mais comum é na recuperação de propriedades de materiais reciclados como o PET (GHANBARI *et al.*, 2013). A extensão de cadeia pode reverter a perda de massa molar do PET e de outros poliésteres, ocasionada por hidrólise, e pode modificar a reologia do polímero, aumentando a resistência a fusão (SCHEIRS & LONG, 2005).

O aumento na massa molar média e a melhoria nas propriedades físicas dos polímeros são atingidos através da formação de pontes de ligação através de grupos terminais de cadeia (VILLALOBOS *et al.*, 2006; OZA *et al.*, 2012). Ao menos dois grupos funcionais estão presentes nos extensores de cadeia. Estes grupos funcionais promovem reações de adição principalmente com os grupos terminais hidroxila (OH) ou carboxila (COOH) de poliésteres (SCHEIRS & LONG, 2005).

Os extensores de cadeia bifuncionais promovem uma extensão de cadeia linear, enquanto extensores de cadeia tri e tetrafuncionais promovem a extensão de cadeia através da formação de ramificações de cadeia (SCHEIRS & LONG, 2005). O uso de extensores de cadeia com três ou mais grupos funcionais é importante como forma de aumentar a eficácia na obtenção de cadeias

estendidas e ramificadas, formadas a partir de cadeia lineares (VILLALOBOS *et al.*, 2006). No entanto, extensores multifuncionais apresentam uma estreita janela de processamento (VILLALOBOS *et al.*, 2006).

A ação do extensor de cadeia se inicia com uma notável extensão de cadeia, que conduz a formação de grandes cadeias ramificadas. No entanto, este processo pode terminar na formação de ponto de gel, onde há uma formação excessiva de ramificações. Este fator não depende da massa molar ou da distribuição dos pontos funcionais na cadeia polimérica. Deste modo, a dificuldade de controle na formação de ramificações de cadeia tem sido o maior fator limitante no uso dos extensores de cadeia multifuncionais. (VILLALOBOS *et al.*, 2006). A formação de ramificações de cadeia com uso de extensor é representada na Figura 5.

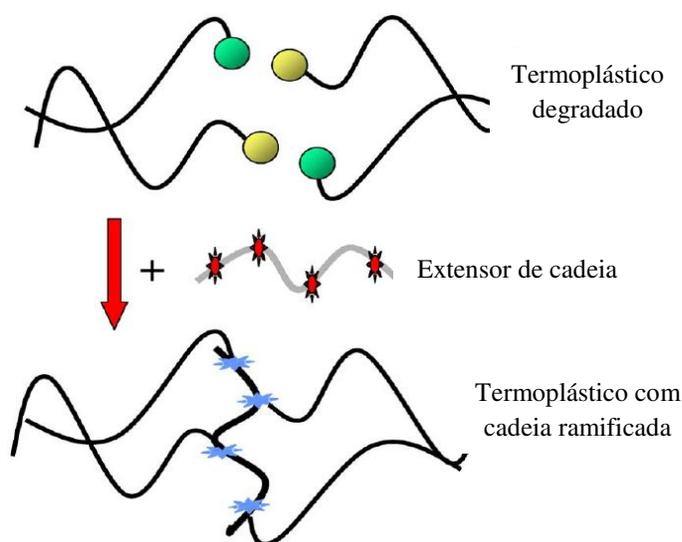


Figura 5. Representação da formação de ramificações com uso de extensor de cadeia (adaptado de VILLALOBOS *et al.*, 2006).

A utilização dos extensores de cadeia é bastante simples, podendo ser adicionados durante o processamento por extrusão. Este processo é denominado extrusão reativa e pode ser realizado com rosca simples ou rosca dupla (SCHEIRS & LONG, 2005).

As desvantagens associadas ao uso de extensores estão relacionadas ao fato de que o polímero final possa conter agentes de extensão de cadeia que não reagiram. No caso dos polímeros biodegradáveis, seu uso pode ser questionado devido ao fato de que o extensor usado não seja biodegradável (HARTMANN, 1998).

Alguns exemplos de extensores de cadeia são isocianatos, cloretos ácidos, anidridos, epóxidos, tirana e oxazolona (GARLOTTA, 2001) epóxidos di e multi-funcionais, compostos de diisocianato, dianidrido, tris (nonil fenil) fosfito (TNPP), e policarbodiamida (PCDI). Compostos multifuncionais de epóxido têm sido amplamente utilizados como extensores de cadeia para uso em poliésteres (AL-ITRY *et al.*, 2012).

Extensores de cadeia di-funcionais, contendo hidroxila, amina, epóxido, anidrido e carboxila como grupos funcionais são comumente usados no setor de reciclagem. Estes extensores di-funcionais têm sido usados para recuperar propriedades perdidas após o processamento ou sanar danos na estrutura molecular. No entanto, este tipo de extensor apresenta sucesso limitado no restabelecimento da massa molar média e frequentemente é preciso uma grande quantidade para reagir substancialmente (OZA *et al.*, 2012). Desta forma, se torna mais atraente o uso de agentes extensores com quantidade de terminais de cadeia funcionalizados superior a dois.

Compostos com grupos epóxidos multifuncionais são importantes agentes de ligação de cadeia. Joncryl ADR-4368 é um extensor de cadeia multifuncional, que contém nove grupos epóxido (VILLALOBOS *et al.*, 2006).

Joncryl ADR-4368 é um polímero multifuncional reativo, desenvolvido para reverter a degradação térmica e recuperar a massa molar de polímeros obtidos por condensação como PET, PC e nylon (MENG *et al.*, 2012, GHANBARI *et al.* 2013). No trabalho de Ghanbari *et al.* (2013) foi observada uma notável melhoria das propriedades viscoelásticas para amostras de PET contendo o extensor de cadeia, devido a reconexão de cadeias degradadas do PET.

Meng *et al.* (2012) buscaram controlar a degradação térmica de compósitos polilactídeo/nanoargila. Em seu trabalho foram usados três extensores de cadeia reativos: hexametileno de di-isocianato (HDI), dianidrido piromalítico (PMDA) e Joncryl ADR-4368. O extensor de cadeia que se mostrou mais efetivo foi Joncryl ADR-4368, pois apresentou maior reatividade e um substancial aumento da massa molar na matriz de PLA.

Segundo, Al-Itry *et al.* (2012) e Signori *et al.* (2009), os extensores de cadeia são aditivos eficazes para o controle da degradação térmica do PLA. Najafi *et al.* (2012) compararam os efeitos da estabilização térmica de TNPP, PCDI, e Joncryl ADR-4368 e concluíram que Joncryl ADR-4368 foi o extensor de cadeia mais eficiente. A adição de 1% do extensor melhorou a estabilidade térmica do PLA contendo 2% de argila organo modificada. Como resultado, foram

obtidas cadeias longas com estruturas ramificadas, comprovando a eficácia do extensor de cadeia multifuncional.

A Figura 6 representa a estrutura química de um extensor de cadeia estireno-acrílico, multifuncional oligomérico. Onde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 podem ser H, CH_3 , grupo alquila ou combinações dos mesmos; R_6 é um grupo alquila e x , y e z podem se repetir de 1 a 20 vezes na cadeia (AL-ITRY *et al.*, 2012).

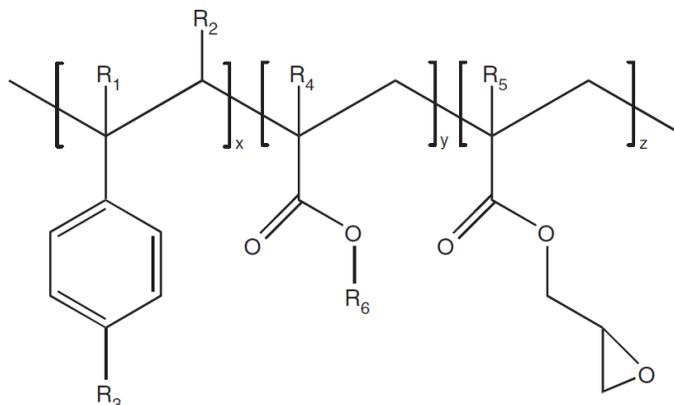


Figura 6. Representação da estrutura química de um extensor de cadeia estireno-acrílico, multifuncional oligomérico (VILLALOBOS *et al.*, 2006).

A função epóxido dos extensores de cadeia reage com grupos hidroxila (-OH) e carboxila (-COOH) presentes nos poliésteres. Este tipo de reação promove a formação de um polímero com maior massa molar e estruturas de cadeia mais longas e ramificadas. Segundo Japon *et al.* (2001), os grupos epóxidos reagem de forma diferente com ácidos carboxílicos e hidroxilas. No trabalho de Al-Itry *et al.* (2012) é observado que a taxa de reação entre grupos epóxidos com grupamentos carboxilas terminais é maior do que em hidroxilas terminais.

Nos poliésteres, ocorre a esterificação dos grupos glicidila através de grupos ácido carboxílicos terminais e a eterificação dos grupos glicidila através de grupos hidroxila terminais (VILLALOBOS *et al.*, 2006). Segundo Al-Itry *et al.* (2012) esta última reação compete com a eterificação de grupos hidroxila secundários e com reações de trans esterificação da cadeia principal. Os acoplamentos resultantes envolvem a reação de abertura do anel epóxido e a formação de ligações covalentes, via formação de grupos hidroxilas laterais. A Figura 7 apresenta a reação de grupo epóxido com hidroxilas e carboxilas.

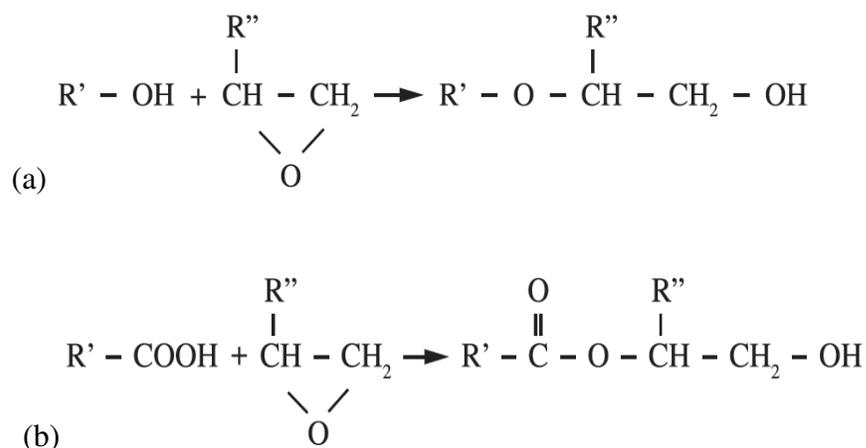


Figura 7. (a) Reação de grupo epóxico com hidroxila, formando éter e (b) Reação de grupo epóxi com carboxila, formando éster (BRITO *et al.*, 2012).

O sistema resultante polímero/ extensor de cadeia representa um conjunto complexo de reações simultâneas, devido as ramificações e as extensões de cadeia formadas (AL-ITRY *et al.*, 2012). Em blendas, extensores de cadeia também podem ser usados como agentes de compatibilização (AL-ITRY *et al.*, 2012).

2.4 Blendas poliméricas

Uma blenda pode ser definida como uma mistura física de dois ou mais polímeros sem que haja reação química entre os mesmos. Um dos objetivos de se obter uma blenda é promover melhorias nas propriedades de um polímero puro ou promover a combinação das propriedades de diferentes polímeros (KRAUSE, 1978; BARLOW & PAUL, 1984; UTRACKI, 1989). O desenvolvimento de blendas é uma alternativa econômica à obtenção de novos materiais, pois apresenta um custo menor quando comparado ao custo gerado na síntese de novos materiais.

Dois conceitos devem ser considerados na preparação de uma blenda: miscibilidade e compatibilidade (KRAUSE, 1978; BARLOW & PAUL, 1984; UTRACKI, 1989). A miscibilidade está associada aos fatores termodinâmicos, sendo similar à solubilidade, pois uma blenda miscível apresenta apenas uma fase e suas características dependem da composição e de fatores externos como temperatura e pressão. Quando ocorre miscibilidade, as propriedades finais representam uma média das propriedades de ambos os componentes.

Para que uma blenda seja miscível é necessário que haja forte interação entre os componentes da mistura. Essas interações devem diminuir a entalpia e por consequência a energia livre do sistema. As interações podem ser ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e interações iônicas (KRAUSE, 1978; BARLOW & PAUL, 1984; UTRACKI, 1989).

Nas blendas miscíveis, há homogeneidade na escala nanométrica ou molecular e o polímero apresenta Tg (temperatura de transição vítrea) intermediária às Tgs dos polímeros puros. Em blendas parcialmente miscíveis uma pequena parte de um componente é dissolvida em outro componente e o polímero apresenta duas Tgs intermediárias e dependentes da concentração de cada fase. Nas blendas imiscíveis, a interface entre os polímeros é fraca e há a presença de duas fases distintas e duas Tgs distintas, referentes a cada polímero puro.

A maior parte dos polímeros formam misturas heterogêneas e a maioria das blendas é imiscível (PAUL *et al.* 1988). Em geral, para que se atinja desempenho e propriedades desejadas, as blendas poliméricas imiscíveis são compatibilizadas (UTRACKI, 1989).

A compatibilidade ocorre quando a mistura de dois polímeros atinge determinadas propriedades físicas desejadas. Em geral, a mistura ou blenda é compatível desde que se atinja uma propriedade útil, caso contrário tem-se a incompatibilidade (KRAUSE, 1978; BARLOW & PAUL, 1984; PAUL *et al.*, 1988; UTRACKI, 1989).

Tipicamente as blendas compatíveis são blendas imiscíveis, as quais apresentam baixa tensão interfacial e forte adesão entre as fases, resultando em uma fase finamente dispersa na matriz. Para se obter blendas compatibilizadas, geralmente se faz necessário o uso de um agente redutor da tensão superficial e/ou modificador da morfologia. Tais blendas apresentam propriedades físicas e mecânicas satisfatórias e representam a maioria das blendas comerciais (XANTHOS, 1988).

Quando há mistura a nível molecular, os polímeros são termodinamicamente miscíveis. Para que ocorra esta mistura é necessário que a Energia Livre de Gibbs (ΔG) seja negativa (FLORY, 1953) conforme Equação 1.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo T a temperatura absoluta, ΔH_m a variação de entalpia e ΔS_m a variação da entropia. Somente o fato de ΔG ser negativo não é uma condição suficiente para que haja

miscibilidade. Deve-se considerar que misturas monofásicas serão estáveis termodinamicamente se a condição descrita pela Equação 2 também for obedecida (PAUL & BARLOW, 1983).

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

Onde ϕ_i é a fração volumétrica de cada componente i . Esta relação assegura a estabilidade contra a separação de fases.

Se a condição da Equação 2 é satisfeita para toda a faixa de composição, então a blenda é miscível, caso contrário ela é imiscível (PAUL & BARLOW, 1983). Alguns autores consideram que, se esta condição for satisfeita somente para algumas composições, a blenda é parcialmente miscível (FAVIS, 2000).

Em 1942, dois pesquisadores, Flory e Huggins, trabalhando independentemente propuseram a primeira descrição termodinâmica de uma mistura de polímeros. A teoria de Flory (1942) e Huggins (1942) apresenta um modelo de sistema solvente-polímero baseado na estrutura de um retículo (*lattice model*). Neste modelo, a entropia de mistura foi calculada a partir do número de combinações das moléculas poliméricas em retículos, considerando que as moléculas de solvente e soluto possuam o mesmo tamanho (DANNER & HIGH, 1993).

O número de maneiras em que moléculas podem ser dispostas é representado pela expressão de Flory-Huggins. Esta expressão considera a entropia de mistura em uma solução de polímero (DANNER & HIGH, 1993) e é dada pela Equação 3.

$$\frac{\Delta S}{k} = -N_1 \ln \phi_1 - N_2 \ln \phi_2 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde ΔS é a variação de entropia; k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K); N_1 e N_2 correspondem às frações molares do solvente e do soluto, respectivamente; ϕ_1 e ϕ_2 são as frações volumétricas dos componentes na mistura.

Introduzindo a colaboração da entalpia, traduzida pela interação entre o soluto e o solvente chega-se à Equação 4, aplicada para sistemas poliméricos (KIM & BURNS, 1987).

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{1,2} \phi_1 \phi_2 (m_1 n_1 + m_2 n_2) \quad (\text{Equação 4})$$

Onde, ΔG_m corresponde à energia livre por mol de mistura; T é a temperatura; R é a constante dos gases ideais; ϕ_1 e ϕ_2 são as frações volumétricas dos polímeros; $\chi_{1,2}$ equivale ao parâmetro de interação de Flory-Huggins; n_1 e n_2 são o número de mols dos componentes da mistura; m_1 e m_2 são os graus de polimerização dos componentes da mistura.

O grau de polimerização, m relaciona os volumes molares V_1 e V_2 dos polímeros ao volume molar fictício V_0 de uma molécula do polímero, de acordo com a Equação 5 e Equação 6.

$$m_1 = \frac{V_1}{V_0} \text{ (Equação 5)} \qquad m_2 = \frac{V_2}{V_0} \text{ (Equação 6)}$$

A fração volumétrica (ϕ) é calculada usando o número de mols dos componentes da mistura n_1 e n_2 e o grau de polimerização cada componente m_1 e m_2 . A Equação 7 é usada para determinar ϕ do componente 1 da mistura e a Equação 8 para determinar ϕ do componente 2 da mistura (KIM & BURNS, 1987).

$$\phi_1 = \frac{m_1 n_1}{(m_1 n_1 + m_2 n_2)} \text{ (Equação 7)} \qquad \phi_2 = \frac{m_2 n_2}{(m_1 n_1 + m_2 n_2)} \text{ (Equação 8)}$$

Valores negativos de $\chi_{1,2}$ indicam miscibilidade dos componentes da blenda. Valores pequenos e positivos indicam miscibilidade parcial e valores altos e positivos caracterizam imiscibilidade dos componentes da blenda.

Nos polímeros, a entropia é bem menor do que a apresentada por soluções de baixa massa molar, o que caracteriza menor miscibilidade para misturas contendo polímeros (ROBENSON, 2007).

Como a maior parte das blendas é imiscível, o controle da morfologia é a chave para a produção de novos materiais que ofereçam combinação de propriedades de dois materiais. A forma, o tamanho, e a distribuição espacial da fase dispersa na matriz resultam de uma complexa relação das propriedades interfaciais, da composição da blenda e das condições de processamento. Pequenas mudanças no tamanho e na dispersão das fases geram grandes variações nas características físicas de uma blenda. As mudanças na morfologia, que ocorrem durante o processamento devem ser muito bem compreendidas, a fim de relacioná-las com as propriedades finais do material (FAVIS, 2000).

O processamento de blendas envolve duas etapas. Uma das etapas é a mistura, que geralmente é um processo mecânico que ocorre no estado fundido. Nesta etapa ocorre a incorporação dos componentes da mistura. A outra etapa de processamento é a moldagem, onde em quase todos os casos, também se utiliza a mistura no estado fundido. Ambas as etapas de processamento influenciam nas propriedades finais da blenda e algumas características morfológicas das blendas podem ser alteradas durante o processamento. As propriedades das blendas são determinadas pela morfologia final, principalmente pela dispersão de fases entre os polímeros.

A microrreologia é uma ferramenta da reologia aplicada às blendas que associa o comportamento de fluxo ao desenvolvimento da morfologia do sistema (ELMENDORP, 1986 e UTRACKI, 1992). Através da microrreologia se pode correlacionar propriedades reológicas macroscópicas como viscosidade e elasticidade com mudanças de fluxo, tornando possível correlacionar as características reológicas da mistura com a morfologia final da blenda (PAUL *et al.*, 1988; PASSADOR & PESSAN 2006).

As blendas poliméricas imiscíveis apresentam um complexo comportamento de escoamento, já que seus componentes apresentam características reológicas próprias (ELMENDORP, 1986 e UTRACKI, 1992).

A microrreologia parte de estudos da quebra da gota de líquidos em meios líquidos (PASSADOR & PESSAN 2006). Dois princípios são considerados para explicar a formação de uma fase dispersa nas blendas. O processo de deformação e o processo de quebra de gotas durante a mistura de dois polímeros no equipamento de mistura.

O estudo considera o mecanismo de dispersão de um líquido em outro líquido, a partir da teoria de crescimento e instabilidade capilar de Rayleigh em uma fibrila de um fluido newtoniano, em um segundo fluido newtoniano (UTRACKI, 1992). Quando as fibrilas se tornam instáveis, a tensão interfacial diminui. Desta forma, as moléculas não se mantêm coesas, gerando o rompimento da fibrila, com a conseqüente formação de uma série de partículas pequenas em linha (PASSADOR & PESSAN 2006). Esta teoria pode auxiliar na compressão do processo de deformação e quebra de gotas de uma fase do polímero em uma matriz durante o processamento. A Figura 8 representa o rompimento de fibrilas.

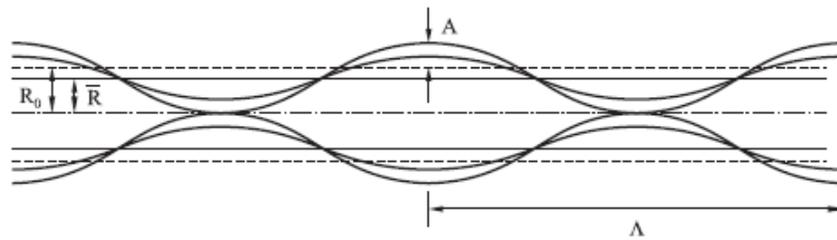


Figura 8. Representação do rompimento de fibrilas (UTRACKI, 1992; PASSADOR & PESSAN 2006).

No equipamento de mistura, os componentes poliméricos são fundidos. Durante a fusão, as partículas dos polímeros constituem uma interface sólido/fundido. As camadas de fundido são submetidas às deformações geradas pelo fluxo de arraste, de contrapressão e de atrito entre as partículas. Durante a mistura, a fase dispersa é deformada e sofre um processo de quebra, seguida pela cominuição (quebra das gotas) até atingir um diâmetro mínimo da gota. Em muitos casos, no entanto, o tamanho final das partículas da fase dispersa é maior do que o previsto, isto pode ocorrer devido à colisão e a coalescência destas gotas (PASSADOR & PESSAN 2006). A morfologia final resultante destes processos de quebra e coalescência das partículas são controlados pelo comportamento microrreológico dos polímeros envolvidos no sistema.

2.5 Métodos para avaliação da miscibilidade em blendas

A miscibilidade em blendas pode ser avaliada por diversos métodos. A detecção da T_g , caracterizada como uma transição termodinâmica de segunda ordem é um dos critérios usados. Na faixa de temperatura em que ocorre a T_g , as cadeias poliméricas adquirem mobilidade durante o aquecimento. Nesta temperatura há a possibilidade de mudança na conformação das cadeias poliméricas. Abaixo da T_g , o polímero se encontra em seu estado vítreo, onde não há pouca energia para que haja deslocamento de uma cadeia em relação à outra.

Várias técnicas podem usadas para verificar a T_g de um polímero. Alguns exemplos são a análise dinâmico-mecânica (DMA) e a dilatométrica. Entretanto, a calorimetria diferencial de varredura (DSC) é a técnica mais empregada devido à sua versatilidade e rapidez.

A teoria Flory-Huggins é a principal teoria utilizada para estudar a estabilidade de fase em blendas poliméricas. No caso de blendas parcialmente miscíveis, $\chi_{1,2}$ pode ser calculado com

base no deslocamento da Tg dos componentes de uma mistura de polímeros (BOUDENNE *et al.* 2011).

Kim e Burns (1987) usaram a técnica de DSC para determinar o valor de $\chi_{1,2}$ para a separação de fases de uma blenda polimérica de PC (Policarbonato)/ PS (Poliestireno), a partir da Tg dos polímeros. O valor de $\chi_{1,2}$ pode ser derivado a partir da energia-livre de mistura de dois polímeros, conforme a Equação 9 (KIM & BURNS, 1987).

$$\chi_{1,2} = \frac{\{(\phi_1^2 - \phi_1'^2)[(m_2 \ln(\phi_1''/\phi_1') + (m_1 - m_2)(\phi_2' - \phi_2'')] + (\phi_2^2 - \phi_2'^2)[m_1 \ln(\phi_2''/\phi_2') + (m_2 - m_1)(\phi_1' - \phi_1'')]\}}{2m_1 m_2 (\phi_1^2 - \phi_1'^2)(\phi_2^2 - \phi_2'^2)} \quad \text{(Equação 9)}$$

Sendo, ϕ a fração volumétrica dos polímeros e m o grau de polimerização. A Equação 9 é usada para determinar $\chi_{1,2}$ em sistemas de mistura parcialmente miscíveis.

Blendas formadas por componentes imiscíveis apresentam mais de uma transição vítrea, com temperaturas iguais às Tg dos componentes puros. Blendas parcialmente miscíveis apresentam transição vítrea deslocada em relação às Tg dos componentes puros (BANK *et al.* 1971). A detecção da miscibilidade por determinação da Tg não é adequada quando os dois polímeros apresentam Tg muito próximas.

Blendas miscíveis exibem Tg dependente da composição de acordo com a Equação de Fox, dada na Equação 10. Sendo, W_1 e W_2 correspondentes às frações em massa de cada polímero; T_{g1} e T_{g2} são as Tgs dos dois componentes da mistura (FOX, 1956).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad \text{(Equação 10)}$$

A Equação 10 pode ser rearranjada para a Equação 11 (KIM & BURNS, 1987).

$$w'_1 = \frac{T_{g1}(T_{g1b} - T_{g2})}{T_{g1b}(T_{g1} - T_{g2})} \quad \text{(Equação 11)}$$

Onde, w'_1 é a fração em massa do polímero 1 na fase rica em polímero 1, e T_{g1b} é a Tg observada da fase rica do polímero 1 na blenda; T_{g1} T_{g2} são respectivamente as Tgs dos polímeros 1 e 2.

Por analogia, a mesma equação é aplicada para a fração em massa do polímero 2, na fase rica em polímero 2 (w'_2), conforme a Equação 12, onde T_{g2b} é a Tg observada da fase rica do polímero 2 na blenda.

$$w'_2 = \frac{T_{g2}(T_{g2b}-T_{g1})}{T_{g2b}(T_{g2}-T_{g1})} \text{ (Equação 12)}$$

Outra forma de se verificar a miscibilidade em blendas é através da determinação do ponto de fusão no equilíbrio (T_m°). De acordo com a teoria de Flory e Huggins (1942), uma análise apropriada da depressão da temperatura de fusão (T_m) também pode fornecer informações sobre o valor de $\chi_{1,2}$ para blendas. O método baseia-se no fato de que, se um dos componentes é cristalizável, a presença de outro componente amorfo pode influenciar na taxa e na temperatura de cristalização e fusão. O fenômeno de depressão do ponto de fusão pode ser usado para explicar a termodinâmica de mistura de um polímero cristalino com um polímero amorfo (NISH & WANG, 1975).

2.6 Blendas de PLA/PBAT

O PLA permite a administração mais fácil dos resíduos em relação aos plásticos sintéticos tradicionais, devido à sua biodegradabilidade. No entanto, características como fragilidade e rigidez limitam seu uso. A Tg, em torno de 60°C, também não favorece algumas aplicações e dificulta a degradação do polímero em meio ambiente.

O PLA tem sido utilizado em conjunto com vários polímeros na produção de novas blendas e o PBAT é um dos polímeros estudados (WENG *et al.*, 2013; AL-ITRY *et al.*, 2012; QUERO *et al.*, 2012; LIN *et al.* 2012; KUMAR *et al.* 2010; SIGNORI *et al.*, 2009; XIAO *et al.*, 2009; YEH *et al.*, 2010; JIANG *et al.*, 2006; PILLA *et al.*, 2010; REN *et al.* 2009; GU *et al.* 2008).

O PBAT é comercializado pela BASF com o nome Ecoflex[®], um polímero desenvolvido para produção de filmes usados em embalagens. Levando-se em conta a sua biodegradabilidade, o PBAT tem se mostrado um bom material para aumentar a resistência do PLA (GU *et al.*, 2008).

A produção de blendas de PLA/PBAT tem se mostrado promissora. A empresa BASF comercializa a blenda Ecovio[®], composta por PBAT (Ecoflex[®]) e PLA, produzido pela empresa

NatureWorks (SIEGENTHALER *et al.* 2011). Esta blenda é caracterizada por ter alta concentração de PBAT.

O PLA é imiscível com PBAT, para melhorar a compatibilidade entre os dois polímeros vários agentes compatibilizantes têm sido estudados. Pode-se citar os compatibilizantes reativos que promovem melhora na interface entre PLA e PBAT, metacrilato de glicidila (GMA) (KUMAR *et al.* 2010; XIAO *et al.* 2009) e titanato de tetrabutila (TBT) (COLTELLI *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2012). O iniciador radicalar peróxido de dicumila (DCP) também tem sido usado como compatibilizante em blendas ternárias de PLA, PBAT e PC (KANZAWA & TOKUMISO, 2011).

Trabalhos também reportam o uso do plastificante citrato de acetil tributila (ATBC), que apresentou efeito plastificante nas fases PLA e PBAT, promoveu modificações nas propriedades mecânicas e diminuiu a Tg (COLTELLI *et al.*, 2008; QUERO *et al.*, 2012).

O extensor de cadeia Joncryl ADR-4368 também foi reportado como compatibilizante em blendas. A sua utilização por extrusão reativa promoveu melhorias nas propriedades mecânicas e na degradação térmica de blendas de PLA/PBAT (AL-ITRY *et al.*, 2012). Neste mesmo trabalho é demonstrado que as funções reativas epóxido têm sido utilizadas com sucesso para aumentar massa molar, viscosidade intrínseca e elasticidade no processo de fusão, durante a extrusão reativa.

As blendas de PLA/PBAT são caracterizadas como misturas de poliésteres cristalinos. A adição de PBAT acelera a taxa de cristalização do PLA, mas exerce pouco efeito sobre o grau final de cristalinidade do PLA (XIAO *et al.* 2009; JIANG *et al.* 2006).

Tanto PLA quanto PBAT são termoplásticos que podem ser processados usando métodos convencionais de processamento. Algumas características relacionadas às propriedades mecânicas são bastante distintas, o PLA é quebradiço, com baixa porcentagem de deformação a ruptura, já o PBAT é flexível e resistente, com alta deformação na ruptura (JIANG *et al.*, 2006). Ao considerar suas características complementares, a adição de PBAT ao PLA mostra-se uma boa alternativa para melhorar a fragilidade do PLA (JIANG *et al.*, 2006).

As blendas de PLA/PBAT também têm sido usadas em nanocompósitos. Kumar *et al.* (2010) estudaram nanocompósitos da blenda de PLA/PBAT, com nanoargila C20A e GMA como compatibilizante. O GMA aumentou a resistência ao impacto da blenda PLA/PBAT. Também foi

observada uma melhor dispersão entre as fases, melhor adesão entre os polímeros e boa esfoliação da nanoargila na blenda compatibilizada por GMA.

Outra vantagem na preparação de blendas destes dois polímeros relaciona-se à biodegradação. Weng *et al.*, (2013) estudaram o comportamento de biodegradação em solo do PLA e PBAT e da blenda com 60% de PLA e 40% de PBAT. Neste trabalho foi constatado que os materiais se degradam em solo. A degradação pode ser comprovada através da diminuição na quantidade de átomos de carbono e aumento da quantidade de átomo de oxigênio nas amostras durante a degradação.

Apesar de haver vários trabalhos relacionados às blendas de PLA/PBAT, estudos relacionando a utilização de extensores de cadeia multifuncionais tem sido pouco abordados. A incorporação destes aditivos tem se mostrado promissora como forma de melhorar propriedades em blendas e polímeros. Espera-se que o extensor de cadeia possa influenciar na compatibilidade entre PLA e PBAT. O estudo mais aprofundado da interação entre PLA, PBAT e extensor de cadeia multifuncional pode acrescentar muito às pesquisas relacionadas à blenda destes dois polímeros.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Amostras foram preparadas utilizando os polímeros:

Poli (ácido láctico), PLA Natureworks-*grade* 4042D. Constituído de 92% de unidades de L-lactideo e 8% de D-lactideo, com densidade de 1,24 g/cm³, Mw de 201.000 g/mol e Mn de 101.000 g/mol.

Poli (adipato-co tereftalato de butileno), PBAT - Ecoflex[®] F BX 7011, da BASF, com 44% de unidades BT por mol, densidade de 1,25 g/mol, Mw de 105.000 g/mol e Mn de 47.000 g/mol.

Extensor de cadeia Joncryl ADR-4368 da BASF, com nove funcionalidades, densidade de 1,08 g/mL (a 25°C), Mw de 6.800 g/mol.

3.2 Preparo das amostras

Na fase inicial de preparação das amostras, grânulos de PLA e PBAT foram secos em estufa, conforme orientação contida nas fichas técnicas dos respectivos fabricantes. Os grânulos de PLA foram secos em uma estufa à temperatura constante de 80°C durante quatro horas. Os grânulos de PBAT secos em estufa por um período de uma hora, aquecidos à temperatura constante de 70°C. Após a secagem dos grânulos, amostras foram processados obedecendo às concentrações apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Concentração em porcentagem de PLA e PBAT nas amostras.

Misturas	PLA (%)	PBAT (%)
1	100	0
2	0	100
3	50	50
4	25	75
5	75	25

Dois tipos de processamento foram usados. Em homogeneizador Drais, as amostras foram preparadas com e sem adição de 1% do extensor de cadeia Joncryl ADR-4368. Em reômetro de torque foram processadas apenas amostras contendo 1% de Joncryl ADR-4368.

3.2.1 Processamento em homogeneizador Drais

No processamento em homogeneizador Drais não há controle de temperatura e o tempo de processamento foi determinado a partir da fusão do material, observada através de uma brusca elevação da amperagem do equipamento. A capacidade de processamento do equipamento é de 50 a 150 gramas de material. Foram utilizadas 75 gramas de grânulos previamente secos para preparar as amostras. O homogeneizador Drais M.H. *Equipments*, modelo MH-100/200V usado no processamento é apresentado na Figura 9.



Figura 9. Homogeneizador Drais M.H. *Equipments*, modelo MH-100/200V.

3.2.2 Processamento em reômetro de torque

Para garantir maior controle no processamento, amostras foram processadas utilizando um reômetro de torque HAAKE Rheomix 600P, apresentado na Figura 10.



Figura 10. Reômetro de torque HAAKE Rheomix 600P.

Em reômetro de torque foram processadas somente as misturas com 1% do extensor de cadeia Joncryl ADR-4368. A capacidade de processamento do equipamento é de 48 cm³ e a quantidade de material processada foi de 60g. Grânulos previamente secos dos polímeros foram processados por cisalhamento, com velocidade de rotação de 120 rpm, por 5 minutos e temperatura de 180°C. No processamento em reômetro de torque buscou-se uma condição de processamento com maior controle de tempo e temperatura, com intuito de assegurar um melhor processo de mistura entre o extensor de cadeia e os polímeros PLA e PLAT.

3.2.3 Prensagem das amostras

Após o processamento, tanto amostras preparadas em homogeneizador Drais quanto em reômetro de torque foram moldadas por compressão. Os polímeros fundidos foram moldados em uma prensa hidráulica MH, modelo Q/FMot8ton, apresentada na Figura 11, com o intuito de produzir filmes cuja espessura foi medida de acordo com a norma ASTM D5947-11. Neste equipamento, os polímeros PBAT e PLA foram aquecidos a 210°C e 150°C, respectivamente; as misturas de PLA/PBAT foram aquecidas a 180°C. Posteriormente, as amostras foram resfriadas, na região de resfriamento da prensa à pressão constante de seis toneladas até solidificação.



Figura 11. Prensa hidráulica MH, modelo Q/FMot8ton.

3.3 Caracterização das amostras

3.3.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise de DSC foi realizada em um equipamento DSC-2920 Modulated DCS, *TA Instruments*, utilizando 10mg de amostra acondicionada em cadinho de alumínio não hermético. Foram realizados ciclos de aquecimento/resfriamento à taxa de temperatura constante de 10°C/min., em atmosfera inerte, sob fluxo de 100 mL/min de N_{2(g)}, com isoterma de 5 minutos entre os ciclos de aquecimento/resfriamento.

Realizou-se um primeiro aquecimento a partir da temperatura ambiente até 200 °C, com intuito de apagar o histórico térmico de processamento dos materiais. Em seguida, as amostras foram resfriadas, de 200 a -80°C. E por fim as amostras foram aquecidas de -80 a 200°C, sendo verificado o comportamento térmico das amostras sem a influência do processamento. As temperaturas de aquecimento e resfriamento foram determinadas de acordo com a T_m e a T_g dos polímeros, obedecendo à norma ASTM D3418-12, que determina que polímeros sejam resfriados até 50°C abaixo de sua T_g e aquecidas até 50°C acima de sua T_m.

3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi realizada em um equipamento SDT 2960 *Simultaneous* DTA-TGA, TA *instruments*, com 6 mg de amostra, acondicionada em cadinho de alumina. A variação de perda de massa das amostras em função da temperatura foi analisada na faixa de aquecimento iniciada da temperatura ambiente até 600°C, com taxa de aquecimento constante de 10°C/min., em atmosfera de N_{2(g)}, com fluxo de 100 mL/min.

3.3.3 Difração de raio-x (XDR)

Para analisar o estado cristalino das amostras, utilizou-se um equipamento de difração de Raios X – DRX, modelo X'Pert-MPD, Philips Analytical X Ray, com voltagem de 40 kV e corrente de 40 pA, 2 Teta: 5°-40°, passo de 0,02° e velocidade 0,02°/segundo.

3.3.4 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de verificar os grupos funcionais presentes na estrutura química das amostras, foi usado um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier *Thermo Scientific*, modelo Nicolet 6700 (Madison/USA).

Realizou-se a análise das amostras em modo ATR com o acessório SMART OMNI-SAMPLER, com resolução de 4 cm⁻¹ e faixa de número de onda de 4000 cm⁻¹ a 675 cm⁻¹.

A amostra de Joncryl ADR-4368 foi preparada em pastilha de brometo de potássio (KBr) e a análise foi feita no modo de transmitância, com o acessório TRANSMITANCE, com faixa de número de onda de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

3.3.5 Cromatografia por permeação em gel (GPC)

Para determinar a massa molar, amostras foram solubilizadas em THF 1% (m/V) BHT Tetrahydrofurano Cromasolv, Sigma Aldrich, grau HPLC e soluções foram preparadas na concentração de 2mg/mL. O volume injetado de solvente foi de 200 µL, com temperatura de

50°C e fluxo de 1 mL/min de solvente na coluna principal (Coluna HT – 806M mixed) e fluxo de 0,5 mL/min na coluna auxiliar, utilizando detector de índice de refração.

As análises de GPC foram feitas em um cromatógrafo de exclusão de tamanho por permeação em gel, modelo Viscotek HT-GPC 305 Malvern, com amostrador automático, calibrado na região de 1000 a 4.000.000 g/mol, com calibrador UCS-PS Malvern.

3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

No estudo morfológico das blendas foi analisada a superfície de corpos de prova crio-fraturados em nitrogênio líquido e a superfície de corpos de prova fraturados por teste de impacto Izod. Foram analisados corpos de prova, obtidos por processo de injeção, processados em homogeneizador Drais e em reômetro de torque. Nas superfícies fraturadas foi feita a deposição de ouro utilizando o equipamento Sputter Coater POLARON, modelo SC7620 VG Microtech.

As micrografias foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura com detector de energia dispersiva de raios X, LEO *Electron Microscopy/Oxford*, modelo Leo 440i/6070, com tensão de aceleração de 20 kV e corrente de feixe de 100 pA.

3.3.7 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios foram realizados em corpos de prova injetados, processados em homogeneizador Drais e em reômetro de torque, utilizando cinco corpos de prova de cada amostra. O ensaio de resistência à tração foi realizado de acordo com a norma ASTM D638-10 no que se refere à preparação dos corpos de prova e à realização dos ensaios.

Os corpos de prova foram produzidos em uma mini-injetora *Thermo Scientific*, HAAKE *Minijet* II, apresentada na Figura 12, sob as seguintes condições: temperatura de aquecimento do cilindro de 180°C, temperatura do molde em 43°C, pressão de 300 bar em 30 segundos de injeção e pressão de 200 bar em 35 segundos de recalque.



Figura 12. Mini-injetora *Thermo Scientific*, HAAKE *Minijet II*.

Conforme recomendação da norma ASTM D638-10, foram adotadas as dimensões do corpo de prova de tipo V, descrito na norma (63,5 mm x 9,53 mm x 3,16 mm). As medidas correspondem ao comprimento total, largura total e largura da seção mais estreita, respectivamente. A Figura 13 apresenta os corpos de prova usados nos ensaios.

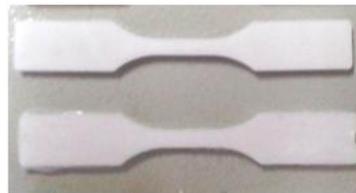


Figura 13. Corpos de prova usados no teste de resistência à tração.

Os corpos de prova foram acondicionados em condições estabelecidas de acordo com a norma ASTM D618-10, com controle de temperatura em intervalo de 21°C a 24°C e controle umidade de 50% a 57%, durante 48 horas.

Para a realização dos ensaios se utilizou uma máquina universal de ensaios MTS, modelo Alliance RT/5 com célula de carga de 1000 N. No ensaio foi utilizada a taxa de deformação constante de 5 mm/min. Entretanto, esta condição não foi adotada para amostras com 100% de PBAT, devido à constatação de que corpos de prova de PBAT não rompem dentro do intervalo de 0,5 a 5 min à taxa de 5 mm/min. Desta forma, se fez necessário o aumento da taxa para 50

mm/min, para determinar o alongamento da ruptura do PBAT. Contudo, o módulo de elasticidade de amostras de PBAT foi obtido à taxa 5 mm/min, permitindo a comparação com as outras amostras.

3.3.8 Teste de resistência ao impacto Izod

Para a realização do teste de resistência ao impacto Izod, foram usados corpos de prova injetados, processados em homogeneizador Drais e em reômetro de torque. Os corpos de prova foram injetados usando uma mini injetora *Thermo Scientific*, HAAKE *Minijet* II, sob as seguintes condições: temperatura de aquecimento do cilindro em 180°C, temperatura do molde em 47°C, pressão de 400 bar em 30 segundos de injeção e pressão de 200 bar em 35 segundos de recalque.

Utilizou-se no teste, cinco corpos de prova de cada amostra, com as seguintes dimensões: 63,5 mm x 12,7 mm x 1,5mm. Estas medidas correspondem ao comprimento, largura e espessura os corpos de prova, respectivamente.

Os corpos de prova foram acondicionados durante 48h, com temperatura controlada de 21°C a 24°C e umidade relativa controlada de 50% a 57% e posteriormente entalhados com o entalhador Philpolymer, modelo GT - 7016 - A2. A profundidade média de entalhe foi de 10,00 mm, medida com o auxílio de relógio comparador da Mitutoyo.

O teste de resistência ao impacto Izod foi realizado de acordo com a norma ASTM D256-10, sob a queda do pêndulo de impacto EMIC, modelo AIC 1, de 2,7 J.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Preparo das amostras

No processamento em homogeneizador Draix, o tempo de processamento e a fusão das misturas são determinados por uma brusca elevação na rotação do equipamento. Para amostras de PLA o tempo de processamento foi de 30 segundos. O PBAT, devido à temperatura de fusão mais baixa, foi processado em 15 segundos. Para as blendas, a fusão dos polímeros ocorreu em 30 segundos de processamento.

Em reômetro de torque se obteve condições mais controladas de tempo e temperatura de processamento e foram processadas amostras com 1% de Joncryl ADR-4368. Curvas de torque em função do tempo, obtidas durante o processamento são mostradas na Figura 14.

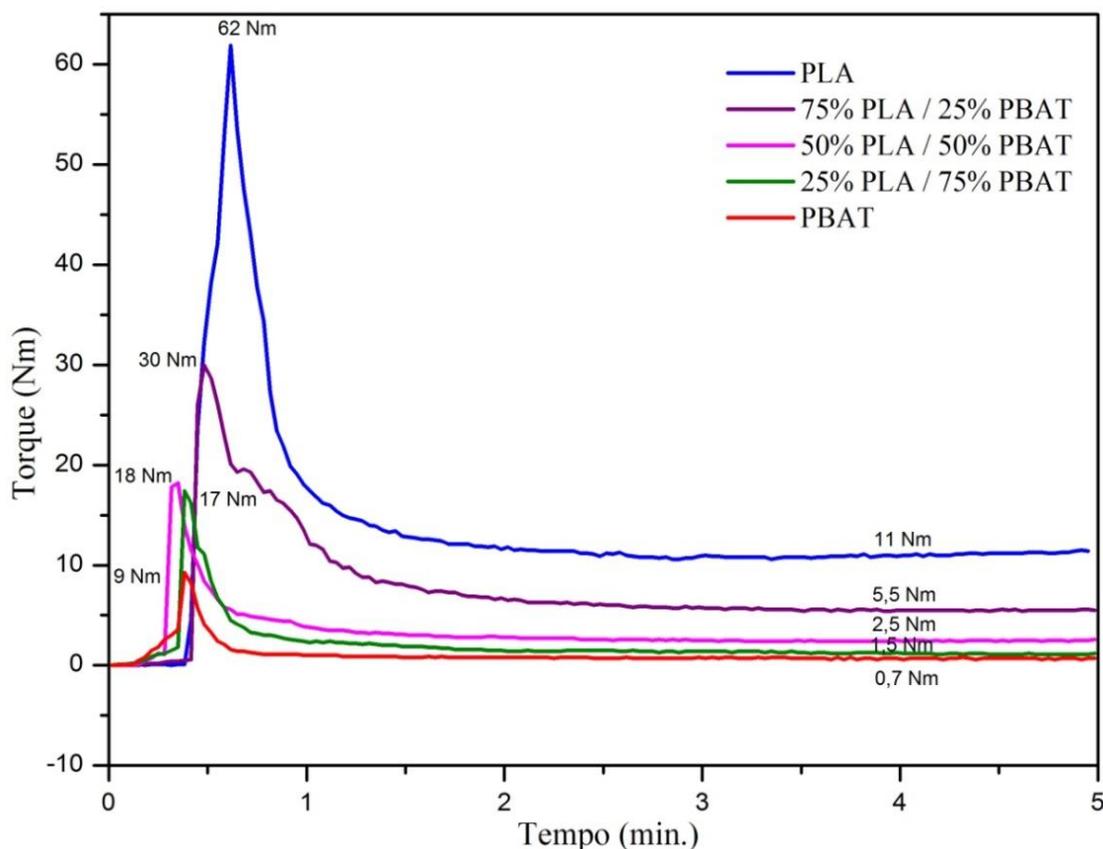


Figura 14. Curvas de torque em função do tempo de amostras com Joncryl ADR-4368.

Todas as amostras mostraram um comportamento semelhante no torque com o tempo durante o processamento, aumentando rapidamente até o máximo e depois, diminuindo acentuadamente até o estado estacionário.

Observa-se que o PLA apresenta torque máximo em 62 Nm, alcançado em 37 segundos de processamento. O torque máximo de PBAT foi de 9 Nm, em 23 segundos de processamento. O torque das blendas 50PLA/50PBAT e 25PLA/75PBAT apresenta pouca alteração, sendo 18 Nm e 17 Nm, respectivamente. A blenda 75PLA/25PBAT tem torque máximo em 30 Nm. Estes valores estão associados às condições de carregamento da câmara de processamento e o tempo onde o torque é máximo corresponde ao início da fusão dos polímeros, indicando que o PBAT funde mais rapidamente. Já no estado estacionário, o valor do torque está relacionado à viscosidade do polímero, sendo de 11 Nm para o PLA e 0,7 Nm para o PBAT. As blendas apresentam valores intermediários, indicando que o PBAT tem a função de reduzir a viscosidade do sistema.

Jiang *et al.* (2006) utilizaram o método de extrusão com dupla rosca e moldagem por injeção para processar blendas de PLA/PBAT e verificaram que a processabilidade do PLA foi melhorada com a adição de PBAT, que funcionou como lubrificante, devido à fusão do PBAT ocorrer primeiro durante o processamento.

4.2 Caracterização das amostra

4.2.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

4.2.1.1 DSC de amostras processadas em homogeneizador Drais

O comportamento térmico de amostras processadas em homogeneizador Drais foi analisado por DSC. O gráfico do primeiro aquecimento é apresentado na Figura 15 e a análise dos resultados está relacionada à condição resultante do processamento utilizado.

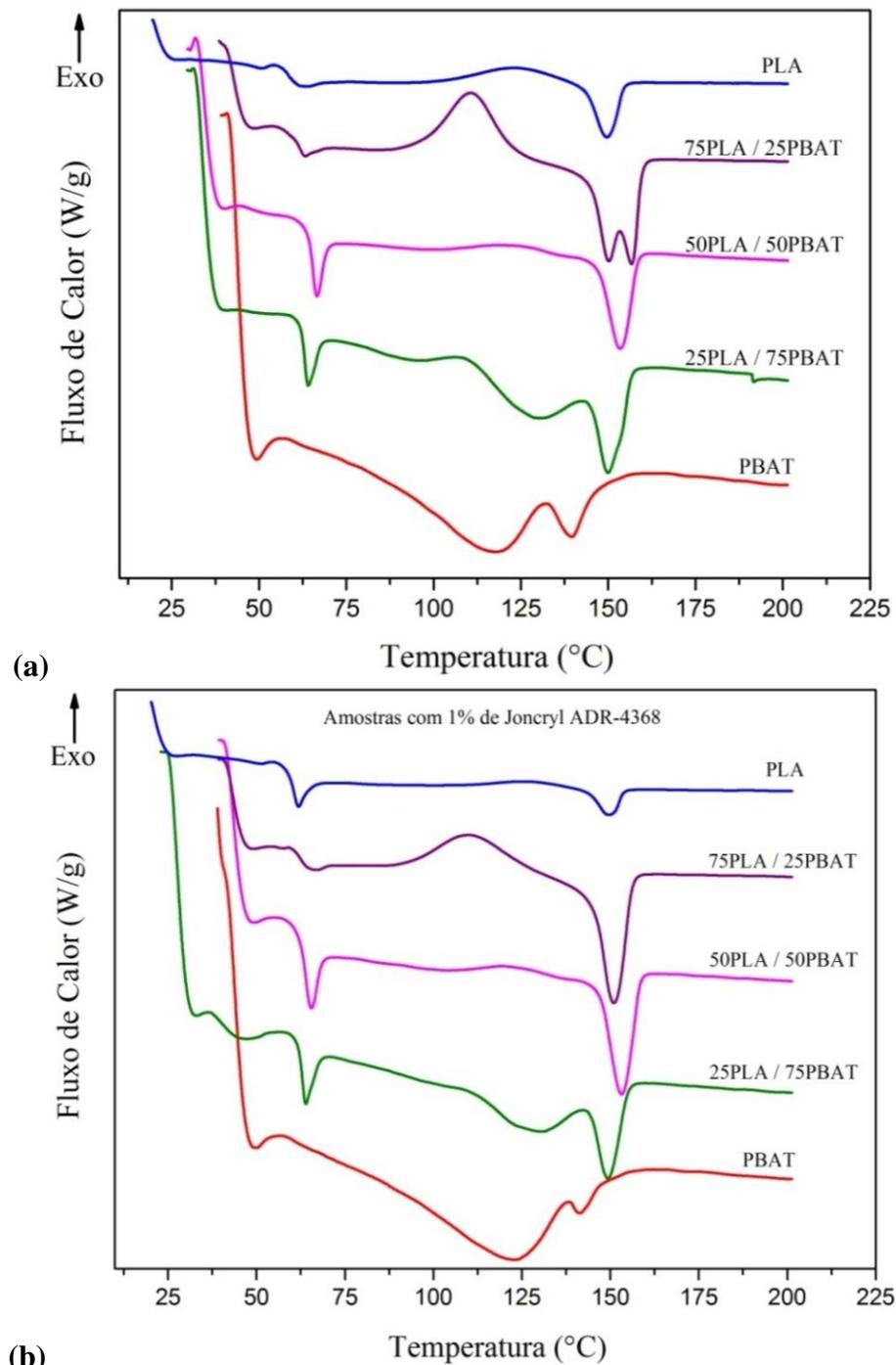


Figura 15. Curvas de DSC do primeiro aquecimento de amostras processadas em homogeneizador Drais (a) sem extensor de cadeia (b) com Joncryl ADR-4368.

O PLA apresenta uma transição endotérmica ao final da transição vítrea, conhecida como relaxação de entalpia. Esta transição ocorre devido à temperatura de transição vítrea do PLA estar próxima à temperatura ambiente. Abaixo da T_g , o material apresenta um estado vítreo instável

termodinamicamente. Desta maneira, o material sofre rearranjos lentos para alcançar o equilíbrio. Este fenômeno implica na relaxação das cadeias poliméricas e redução do volume livre, conhecido como *aging*, ou envelhecimento térmico (PAN *et al.* 2007). Quando um polímero sofre envelhecimento durante o aquecimento é necessário que haja uma energia maior para que se atinja T_g. Neste processo há a formação de um pico endotérmico logo após a T_g. Quanto maior o tempo de envelhecimento, maior o pico endotérmico apresentado (PAN *et al.* 2007). Em todas as blendas se observou a relaxação de entalpia do PLA, mesmo para amostras com extensor de cadeia. Este efeito só foi menos pronunciado na blenda 75PLA/ 25PBAT.

No primeiro aquecimento, o PLA apresentou T_g em 58°C e não houve alteração significativa na T_g do PLA com adição do extensor de cadeia, conforme mostra a Tabela 3. No PLA, a T_g foi seguida de uma transição exotérmica, referente ao processo de cristalização a frio, que ocorre durante o aquecimento e posterior fusão (pico endotérmico), referente à energia necessária para fundir os cristalitos formados neste processo. A Tabela 3 mostra valores das transições térmicas no primeiro aquecimento.

Tabela 3. Transições térmicas do primeiro aquecimento de amostras processadas em homogeneizador Drais.

PLA/PBAT(%)	T _g PLA (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m PLA (°C)	ΔH _m PLA (J/g)	T _m PBAT (°C)	T _{m2} PBAT (°C)	ΔH _{m2} PBAT (J/g)
100/0	58	123	9,6	149	12,6	-	-	-
100/0/Joncryl	59	126	2,8	149	1,9	-	-	-
75/25	57	106	16,7	145/151	23,8	-	-	-
75/25/Joncryl	59	106	10,1	146	20,9	-	-	-
50/50	60	118	2,1	148	8,2	-	-	-
50/50/Joncryl	59	115	0,6	148	8,2	-	-	-
25/75	59	-	-	146	4,5	125	-	-
25/75/Joncryl	59	-	-	146	3,2	125	-	-
0/100	-	-	-	-	-	113	135	1,4
0/100/Joncryl	-	-	-	-	-	119	137	0,2

Conforme valores apresentados na Tabela 3, o extensor de cadeia não alterou significativamente a T_c do PLA e a T_m não foi alterada. No entanto, pode ser observada uma diminuição na variação da entalpia de cristalização (ΔH_c) do PLA de 9,6 J/g para 2,8J/g com adição de Joncryl ADR-4368, e consequente diminuição na variação da entalpia de fusão (ΔH_m), de 12,6 J/g para 1,9 J/g, quando adicionado extensor de cadeia.

Nas curvas do primeiro aquecimento não foi detectada a T_g do PBAT, devido à varredura ter se iniciado em uma temperatura acima da T_g do polímero, que é de $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (AL-ITRY *et al.*, 2012). O PBAT apresentou duas transições endotérmicas, referentes a processos de fusão. Com adição do extensor de cadeia houve pequena elevação na T_m do PBAT.

Na blenda 75PLA/25PBAT, observa-se que a transição endotérmica apresenta pico bimodal. Este fato pode estar relacionado à existência de duas fases cristalinas nesta blenda. Segundo Kumar *et al.* (2010), o pico de fusão bimodal sugere a presença de uma nova estrutura cristalina, induzida pelo PBAT. O pico bimodal mostra que cristais menos perfeitos tiveram tempo para fundir e reorganizar-se em cristais com perfeição estrutural superior e fundirem novamente a uma temperatura mais elevada. Como vários eventos podem estar ocorrendo na formação da blenda durante o processamento, na blenda 75PLA/25PBAT pode ter ocorrido uma interação específica na etapa de cristalização do sistema. O mesmo não foi observado com a adição do extensor de cadeia, existindo a presença de apenas um pico endotérmico, similar às outras blendas.

O extensor de cadeia Joncryl ADR-4368 não promoveu modificações significativas nas transições térmicas, em todas as composições das blendas estudadas. Não ocorreram alterações significativas em ΔH_c e ΔH_m . Deve-se destacar que existe a superposição de eventos, cristalização a frio do PLA (exotérmica) e a fusão do PBAT (endotérmica), numa região muito próxima de temperatura, o que dificulta a análise destes comportamentos nas blendas.

As amostras foram resfriadas de $200\text{ }^\circ\text{C}$ até $-80\text{ }^\circ\text{C}$. O gráfico referente ao resfriamento é mostrado na Figura 16.

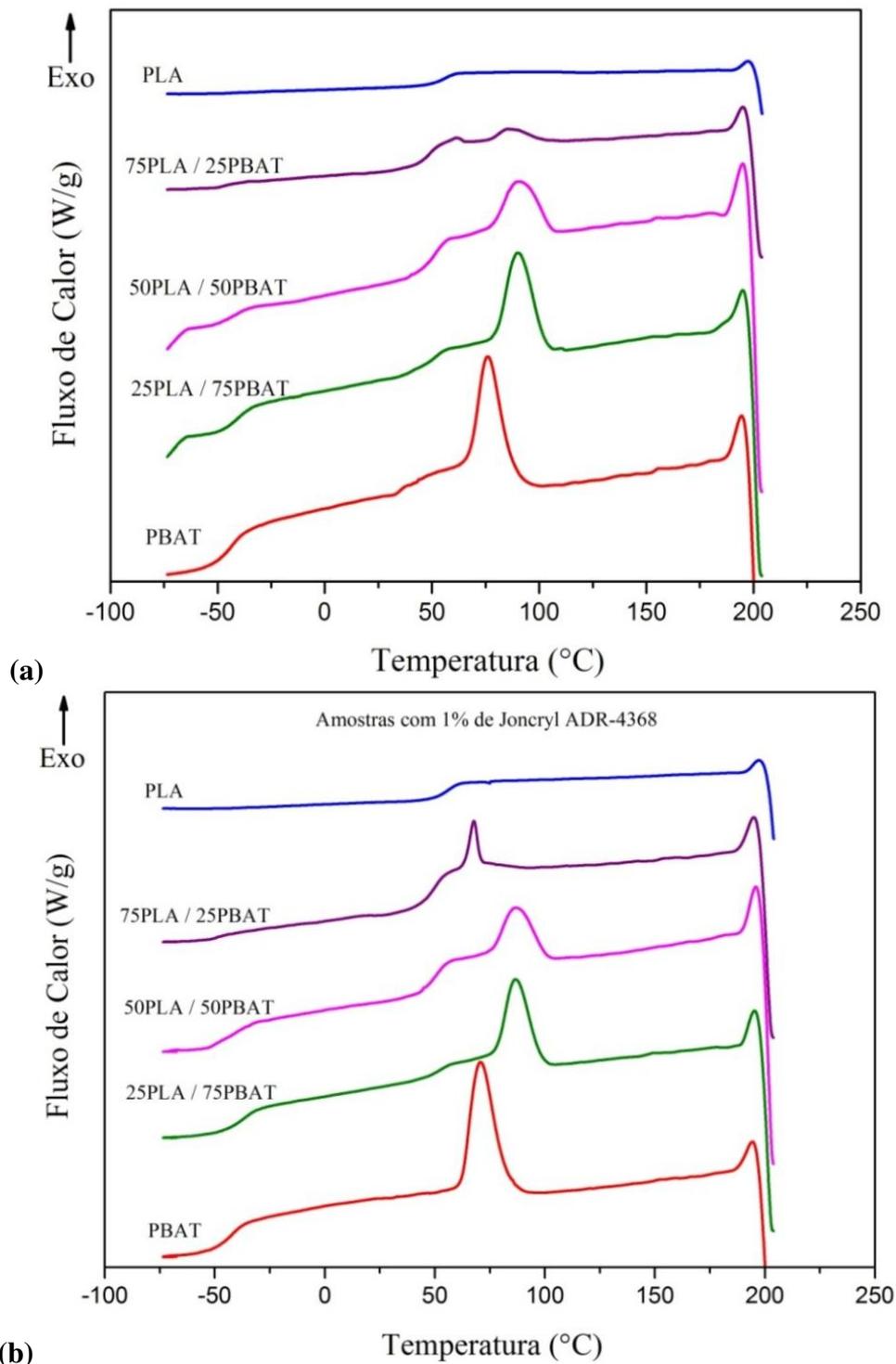


Figura 16. Curvas de DSC do resfriamento de amostras processadas em homogeneizador Drais (a) sem extensor de cadeia (b) com Joncryl ADR-4368.

Durante o resfriamento, o PLA apresentou Tg em 56°C e não apresentou pico exotérmico, devido à taxa de resfriamento de 10°C/min. Nesta taxa, a temperatura diminui rapidamente, não

permitindo uma mobilidade molecular adequada para a formação de cristalitos. Segundo Pluta *et al.* (2002) a taxa de resfriamento de 10°C/min. impede a cristalização do polímero devido ao efeito do processo de têmpera, ou *quenching*. Desta forma, é necessária uma taxa muito lenta para que seja observado pico exotérmico característico à cristalização do PLA. Utilizando taxas de resfriamento mais lentas, em 1°C/min ou 0,5°C/min, o PLA pode permanecer mais tempo na faixa de temperatura que favorece a cristalização (MIGLIARESI *et al.* 1991).

A Tabela 4 apresenta valores das transições térmicas no resfriamento. Conforme mostra a Tabela 4, o PBAT apresenta pico exotérmico no resfriamento, associado à cristalização, em 81°C e T_g em -36°C, com o extensor de cadeia, a T_g do PBAT não sofreu alteração significativa, assim como os valores de T_c e ΔH_c. Conforme mostrado na Figura 16, nas blendas, há duas T_gs distintas, referentes ao PLA e ao PBAT, sem alterações significativas em seus valores, caracterizando a imiscibilidade das blendas para todas as concentrações apresentadas.

Tabela 4. Transições térmicas do resfriamento de amostras processadas em homogeneizador Drais.

PLA/PBAT(%)	T _g PBAT (°C)	T _g PLA (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
100/0	-	56	-	-
100/0 /Joncryl	-	56	-	-
75/25	-40	54	90	2,9
75/25/Joncryl	-42	55	72	1,9
50/50	-36	55	93	7,5
50/50/Joncryl	-33	56	91	7,1
25/75	-37	55	93	10,8
25/75/Joncryl	-34	55	89	10,6
0/100	-36	-	81	12,4
0/100/Joncryl	-35	-	76	16,9

Na Tabela 4, pode-se verificar que o extensor de cadeia apresentou a tendência de deslocar a T_c das blendas para temperaturas mais baixas, o mesmo efeito foi apresentado no PBAT. Porém, observa-se que as alterações de temperatura são pouco significativas.

O segundo aquecimento do DSC foi realizado em uma temperatura de -80°C até 200°C , as curvas de DSC são mostradas na Figura 17.

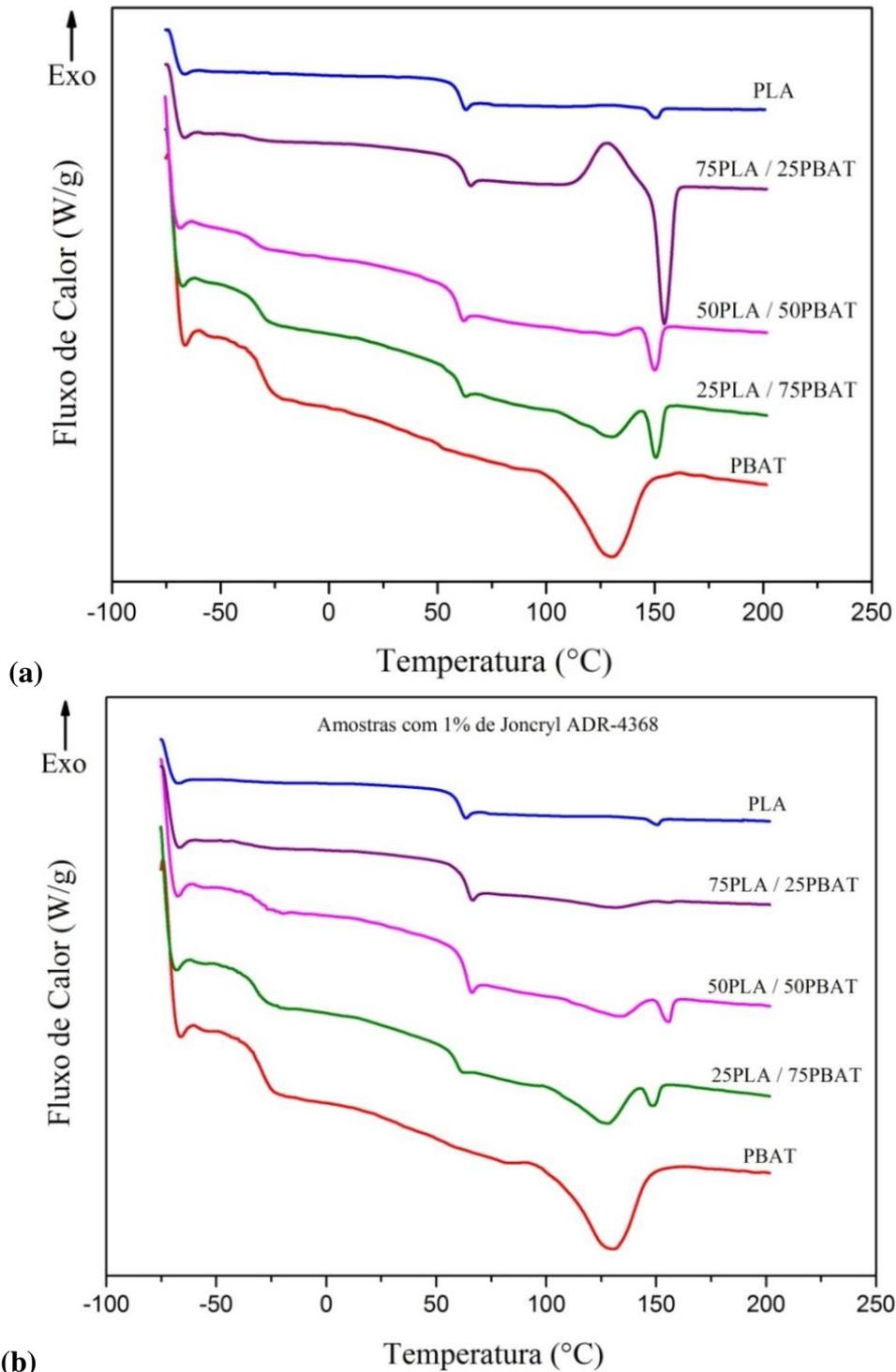


Figura 17. Curvas de DSC do segundo aquecimento de amostras processadas em homogeneizador Drais (a) sem extensor de cadeia (b) com Joncryl ADR-4368.

Na Tabela 5 constam os resultados obtidos no segundo aquecimento. A Tg do PLA foi detectada a 58°C, a do PBAT a -35°C. Os valores indicam que a adição do extensor não promoveu mudanças significativas nas Tgs dos polímeros. De forma geral, observam-se duas Tgs distintas nas blendas, com pouca variação em relação às Tgs dos polímeros puros, caracterizando a imiscibilidade entre os dois polímeros.

Tabela 5. Transições térmicas do segundo aquecimento e cálculo de cristalinidade de amostras processadas em homogeneizador Drais.

PLA/PBAT(%)	T _g PBAT (°C)	T _g PLA (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m PBAT (°C)	ΔH _m PBAT (J/g)	T _m PLA (°C)	ΔH _m PLA (J/g)	X _c PLA (%)	X _c PBAT (%)
100/0	-	58	129	1,1	-	-	151	1,1	1,2	-
100/0 /Joncryl	-	58	-	-	-	-	150	0,6	0,6	-
75/25	-41	58	124	14	-	-	150	17	24,4	-
75/25/Joncryl	-41	59	-	-	126	-	150	0,05	0,07	-
50/50	-33	59	-	-	132	-	150	2,5	5,4	-
50/50/Joncryl	-29	59	-	-	129	-	150	0,9	1,9	-
25/75	-33	58	-	-	129	-	149	2,1	9,0	-
25/75/Joncryl	-32	59	-	-	128	-	149	0,8	3,4	-
0/100	-35	-	-	-	126	13,6	-	-	-	11,9
0/100/Joncryl	-31	-	-	-	125	13,1	-	-	-	11,5

O grau de cristalinidade (X_c) do PLA e o grau de cristalinidade da fração em massa de PLA nas blendas foi calculado pela Equação 13.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w_{PLA} \Delta H_m^\circ} 100 \quad (\text{Equação 13})$$

Onde ΔH_m é a variação da entalpia de fusão do PLA, ΔH_m° é variação da entalpia de fusão para o PLA 100% cristalino, equivalente a 93 J/g (FISHER *et al.* 1973) e w_{PLA} é a fração em massa de PLA nas blendas.

O grau de cristalinidade para o PBAT também foi calculado de acordo a Equação 13, sendo ΔH_m° de fusão para o PBAT 100% cristalino equivalente a 114 J/g (HERRERA *et al.*, 2002).

Observa-se que o comportamento associado à fração cristalina é alterado nas blendas. O PLA apresenta T_m bem definida a 151°C, e o PBAT apresenta um largo pico de fusão (Figura 17), com T_m de 126°C. Como pode ser visto na Figura 18, O PLA tipicamente apresenta um pico exotérmico de cristalização a frio que, para as condições de análise estudadas, foi observado pouco pronunciado a 129°C com ΔH_c de 1,1 J/g.

As blendas apresentaram resultados diversos, mas devido à superposição dos efeitos de cristalização a frio do PLA e a fusão do PBAT não é possível uma análise dos efeitos isolados. Este mesmo efeito já foi anteriormente relatado em outros estudos (QUERO *et al.*, 2012). As Tgs se mostram pouco alteradas pelo extensor de cadeia.

O extensor de cadeia Joncryl ADR-4368 diminuiu o grau de cristalinidade do PLA e manteve inalterado para o PBAT. Já as blendas se mostraram mais cristalinas sem o extensor de cadeia, com destaque para a blenda 75PLA/25PBAT, que teve grande diminuição no grau de cristalinidade. O efeito de redução na cristalinidade foi mais pronunciado na blenda 75PLA/25PBAT, a porcentagem cristalina diminuiu de 24,4% para 0,07%. Segundo Najafi *et al.*, (2012), o extensor de cadeia Joncryl ADR-4368 tem o efeito de diminuir a cristalinidade do PLA devido à formação de ramificações de cadeia no polímero.

Segundo Kumar *et al.* (2010), ΔH_c e ΔH_m menores indicam baixo grau de cristalização associado ao aumento da adesão interfacial entre PLA e PBAT gerado por reações de grupos GMA. Joncryl ADR- 4368 possui nove funções GMA em sua estrutura química (AL-ITRY *et al.*, 2012). Assim, verifica-se no segundo aquecimento que o extensor de cadeia promoveu modificações no comportamento térmico em todas as blendas analisadas, devido a possíveis ramificações de cadeia geradas por Joncryl ADR-4368.

4.2.1.2 DSC de amostras processadas em homogeneizador Drais e injetora

Amostras de corpos de prova processados em um homogeneizador Drais e injetora, contendo 1% do extensor de cadeia Joncryl ADR-4368 foram analisadas. Buscou-se verificar a influência do processamento no comportamento térmico e possíveis alterações na ação do extensor de cadeia devido ao processamento por injeção.

Curvas do primeiro aquecimento, realizado a partir da temperatura ambiente até 200°C são mostrados na Figura 18. Através da análise das curvas pode-se verificar que no processo de injeção houve uma diminuição no efeito de relaxação de entalpia do PLA. Esta diminuição é observada em comparação com as curvas da Figura 15. Uma explicação para este comportamento pode ser o diferente tempo de armazenamento dos corpos de prova e dos filmes anterior à análise de DSC.

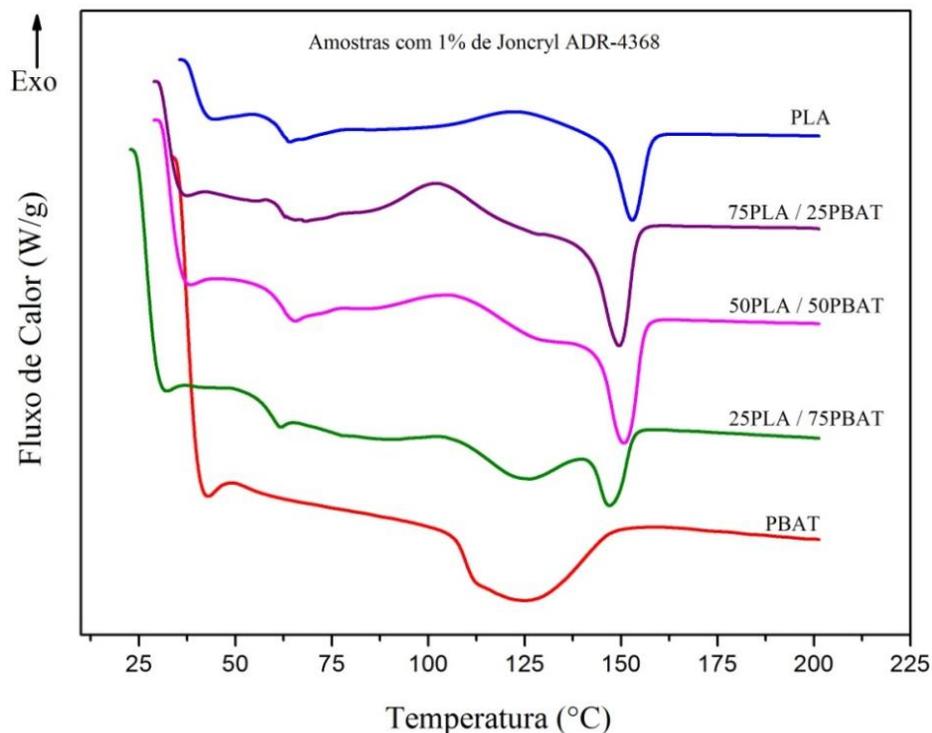


Figura 18. Curvas de DSC do primeiro aquecimento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em homogeneizador Drais e injetora.

Na Tabela 6 é observado que a T_g do PLA em todas as blendas praticamente não sofre alterações. As T_gs estão próximas ao valor de 58°C, referente ao PLA contendo extensor de cadeia.

Tabela 6. Transições térmicas do primeiro aquecimento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em homogeneizador Drais e injetora.

PLA/PBAT(%)	T _g PLA (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m PLA (°C)	ΔH _m PLA (J/g)	T _m PBAT (°C)	ΔH _m PBAT (J/g)
100/0 /Joncryl	58	119	11,2	148	16	-	-
75/25/Joncryl	59	117	14,8	147	17,1	-	-
50/50/Joncryl	59	105	2,4	152	10,3	-	-
25/75/Joncryl	57	-	-	146	3,6	124	-
0/100/Joncryl	-	-	-	-	-	121	13,5

No processamento por injeção houve aumento em ΔH_c do PLA com extensor de cadeia. A entalpia passou de 2,8 J/g PLA processado sem injeção (Tabela 3) para 11,2 J/g referente à amostra injetada (Tabela 6). A T_c no PLA, com 1% de Joncryl ADR-4368 também foi alterada no processamento por injeção, aumentando em 8°C.

Nas blendas com 75PLA/25PBAT e 50PLA/50PBAT são observadas as mesmas transições térmicas do PLA puro, conforme mostra a Figura 18. Em todas as amostras não ocorreram grandes alterações na T_m do PLA.

Verifica-se que no primeiro aquecimento, conforme mostrado na Figura 18 e Tabela 6, que a ação do extensor de cadeia Joncryl ADR-4368 não foi modificada com o processamento por injeção. Também pode ser observado que o processamento por injeção teve influência no comportamento térmico dos polímeros puros e pouco efeito sobre as blendas. Houve aumento em ΔH_c e ΔH_m do PLA quando processado por injeção.

As propriedades térmicas de amostras injetadas foram analisadas no resfriamento, de 200°C a -80°C, a Figura 19 apresenta as curvas de DSC.

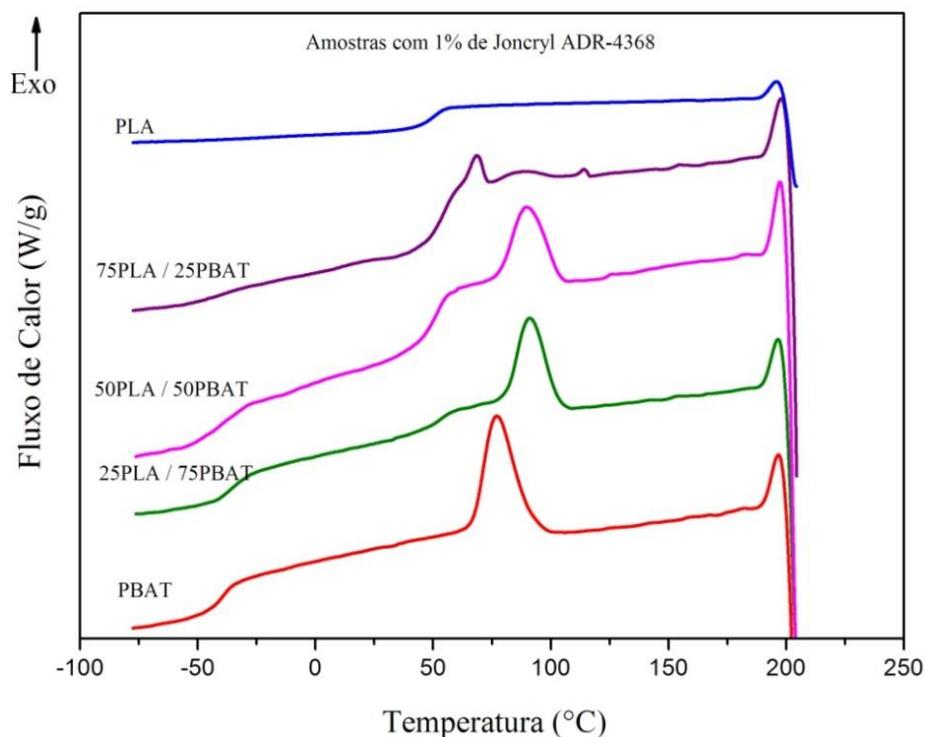


Figura 19. Curvas de DSC do resfriamento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em homogeneizador Drais e injetora.

Ao comparar as curvas de resfriamento de amostras injetadas (Figura 19) e não injetadas (Figura 16 b) preparadas em homogeneizador Drais foram observadas poucas alterações no comportamento térmico das amostras. A comparação de dados da Tabela 7 com a Tabela 4 mostra que no processamento por injeção praticamente não ocorre alteração nas Tgs do PLA e PBAT contendo 1% de extensor de cadeia, em relação às blendas não processadas por injeção.

Tabela 7. Transições térmicas do resfriamento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em homogeneizador Drais e injetora.

PLA/PBAT(%)	T_{gPBAT} (°C)	T_{gPLA} (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
100/0 /Joncryl	-	54	-	-
75/25/Joncryl	-35	54	68	1,1
50/50/Joncryl	-38	54	92	6,5
25/75/Joncryl	-38	53	91	11,6
0/100/Joncryl	-35	-	80	16,2

Curvas de DSC do segundo aquecimento, feito de -80°C até 200°C são mostradas na Figura 20.

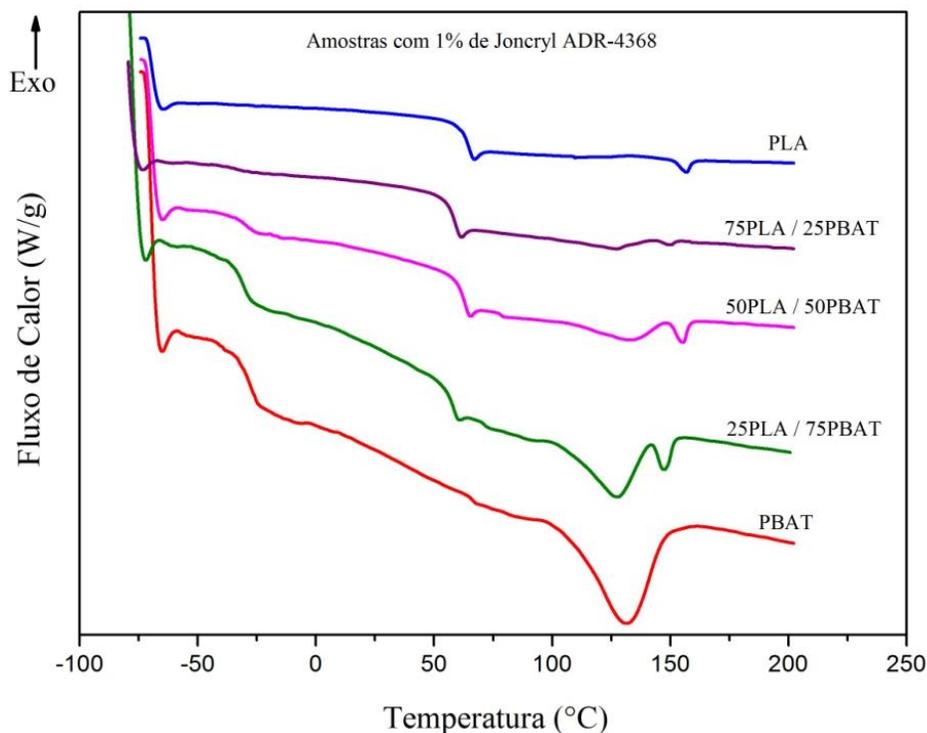


Figura 20. Curvas de DSC do segundo aquecimento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em homogeneizador Drais e injetora.

Observa-se, que no segundo aquecimento, o comportamento térmico das amostras não foi alterado com o processamento por injeção. Esta comparação pode ser feita observando as curvas apresentadas na Figura 17 (b) e Figura 20. Não há presença de transições exotérmicas ou endotérmicas bem evidentes nas blendas, assim como ocorre em amostras que não foram injetadas.

O grau de cristalinidade da fração de PLA nas amostras das blendas e do PLA puro foi calculado de acordo com a Equação 13, assim como o grau de cristalinidade do PBAT e os valores são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Transições térmicas do segundo aquecimento e cálculo de cristalinidade de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em homogeneizador Drais e injetora.

PLA/PBAT(%)	T _g PBAT (°C)	T _g PLA (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m PBAT (°C)	ΔH _m PBAT (J/g)	T _m PLA (°C)	ΔH _m PLA (J/g)	X _c PLA (%)	X _c PBAT (%)
100/0 /Joncryl	-	58	-	-	-	-	150	0,9	0,9	-
75/25/Joncryl	-34	59	-	-	126	-	150	0,2	0,3	-
50/50/Joncryl	-32	59	-	-	128	-	150	0,8	1,7	-
25/75/Joncryl	-31	58	-	-	129	-	148	0,8	-	3,4
0/100/Joncryl	-30	-	-	-	126	12,3	-	-	-	10,8

Os resultados indicam que não houve grande modificação gerada pelo processo de injeção. O grau de cristalinidade das amostras injetadas praticamente não foi alterado e a cristalinidade do PLA é bastante restrita para todas as amostras.

4.2.1.3 DSC de amostras processadas em reômetro de torque e injetora

Corpos de prova com 1% de Joncryl ADR-4368, processados em reômetro de torque e injetora foram submetidos à análise de DSC. As amostras sem extensor de cadeia não foram consideradas por já serem conhecidos seus resultados de baixa compatibilidade entre os polímeros por SEM. A Figura 21 apresenta curvas do primeiro aquecimento.

Verifica-se pouco efeito de relaxação de entalpia do PLA. No processamento por reômetro de torque e injeção houve pequena diminuição na T_g do PLA puro e nas blendas, que pode estar relacionado com a melhor interação entre os dois polímeros na interface, a ser melhor investigada com demais técnicas de caracterização. Os valores de T_g são apresentados na Tabela 9.

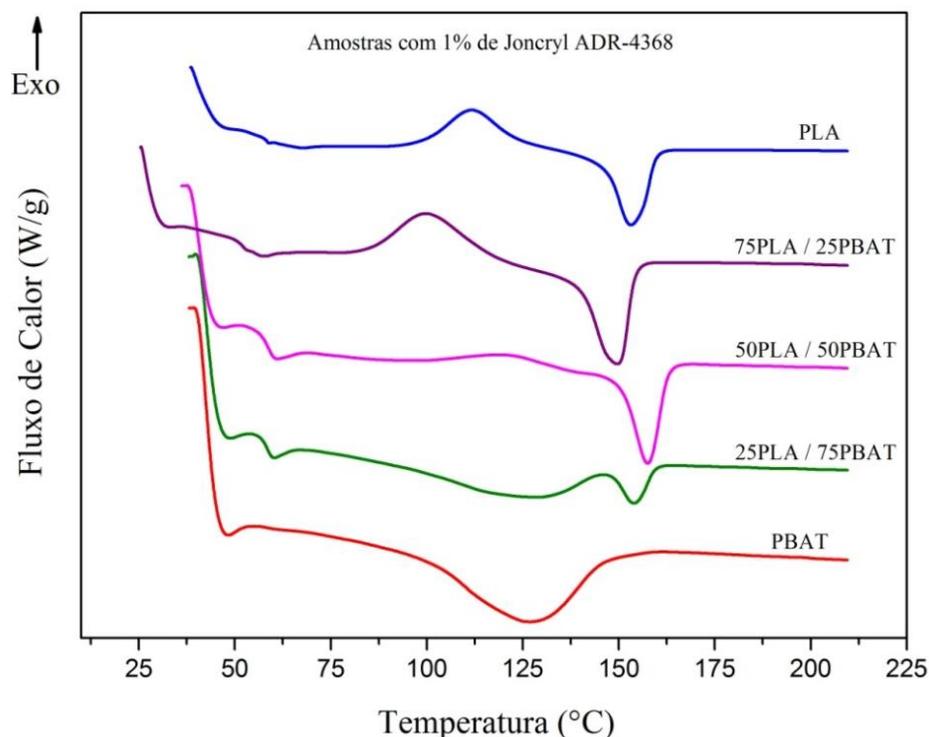


Figura 21. Curvas de DSC do primeiro aquecimento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora.

Também é observado que o processamento em reômetro de torque houve aumento de ΔH_c do PLA com extensor de cadeia. O aumento de ΔH_c foi de 11,2 J/g para amostra processada em homogeneizador Drais para 20,3 J/g no PLA processado em reômetro de torque. Este efeito foi menos pronunciado nas blendas e aumento nos valores de ΔH_m também é observado. A Tabela 9 mostra transições térmicas do primeiro aquecimento.

Tabela 9. Transições térmicas do primeiro aquecimento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora.

PLA/PBAT(%)	T_g^{PLA} (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m^{PLA} (°C)	ΔH_m^{PLA} (J/g)	T_m^{PBAT} (°C)	ΔH_m^{PBAT} (J/g)
100/0 /Joncryl	55	109	20,3	149	24,6	-	-
75/25/Joncryl	52	99	11,6	150	18,2	-	-
50/50/Joncryl	54	114	2,1	149	10,3	-	-
25/75/Joncryl	55	-	-	149	2,0	124	-
0/100/Joncryl	-	-	-	-	-	123	15,4

Curvas referentes ao comportamento térmico das amostras no resfriamento são mostradas na Figura 22.

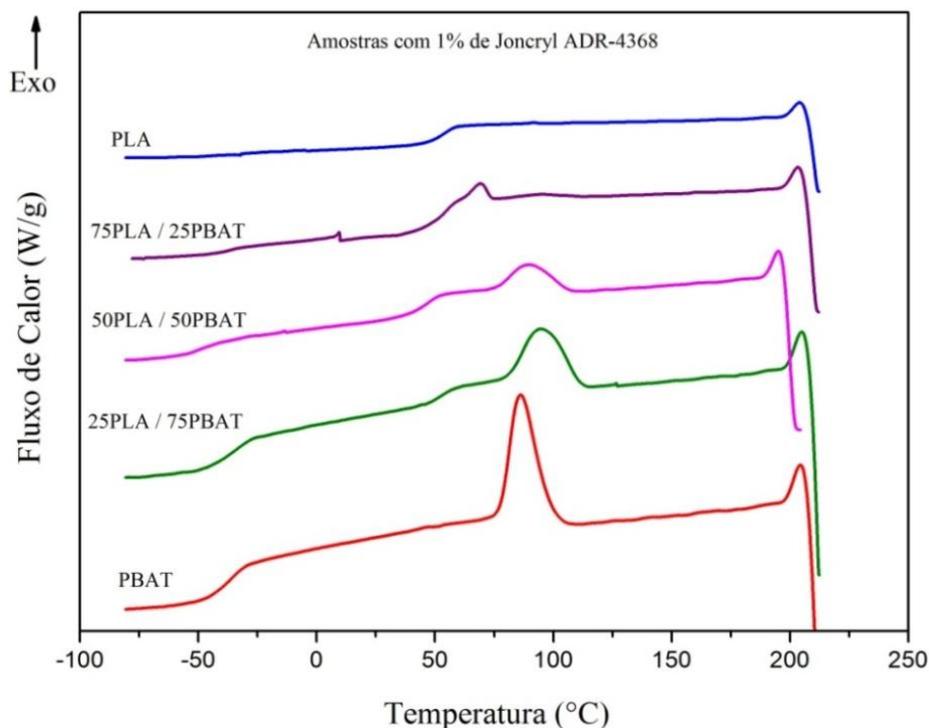


Figura 22. Curvas de DSC do resfriamento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora.

Observa-se no resfriamento, que as amostras processadas por reômetro de torque apresentaram transições térmicas semelhantes às amostras processadas em homogeneizador Drais (Figura 19). Não foram verificadas alterações no comportamento térmico das amostras em relação ao processamento.

No resfriamento, a blenda 75PLA/ 25PBAT apresentou T_c em 69°C. Esta temperatura foi mais baixa em relação às outras blendas (95°C). Este efeito pode ser atribuído à ação do extensor de cadeia, pois o mesmo não foi observado em blendas processadas sem o uso do extensor. Este efeito tornou-se mais evidente com o processamento em reômetro de torque. Na Tabela 10 são apresentados os dados obtidos durante o resfriamento das amostras.

Tabela 10. Transições térmicas no resfriamento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora.

PLA/PBAT(%)	T _g PBAT (°C)	T _g PLA (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
100/0 /Joncryl	-	55	-	-
75/25/Joncryl	-38	54	69	1,6
50/50/Joncryl	-40	54	95	6,5
25/75/Joncryl	-34	53	95	10,2
0/100/Joncryl	-35	-	87	16

Na Figura 23, são mostradas curvas de DSC no segundo aquecimento. As amostras contendo extensor de cadeia e processadas em reômetro de torque apresentaram alterações em seu comportamento térmico em relação ao processamento em homogeneizador Drais.

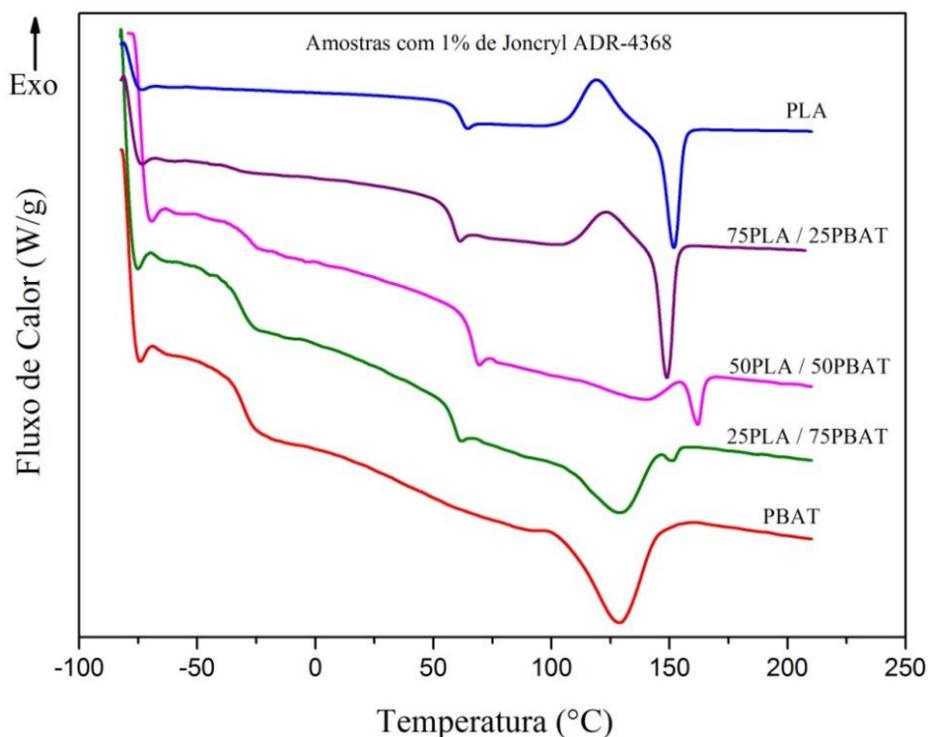


Figura 23. Curvas de DSC do segundo aquecimento de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora.

O PLA e a blenda 75PLA/25PBAT apresentam comportamento térmico semelhante, apresentando um aumento na cristalinidade no processamento em reômetro de torque. Houve um

grande aumento nos picos de transições endotérmicas e exotérmicas em relação às amostras processadas em homogeneizador Drais (Figura 20). As blendas 50PLA/50PBAT e 25PLA/75PBAT e o PBAT apresentam comportamento térmico semelhante ao obtido nos outros processamentos.

Na Tabela 11 são apresentados os valores numéricos associados às transições observadas no segundo aquecimento. Os valores de grau de cristalinidade foram calculados de acordo com a Equação 13.

Tabela 11. Transições térmicas do segundo aquecimento e cálculo de cristalinidade de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora.

PLA/PBAT(%)	T _{gPBAT} (°C)	T _{gPLA} (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{mPBAT} (°C)	ΔH _{mPBAT} (J/g)	T _{mPLA} (°C)	ΔH _{mPLA} (J/g)	X _c (%)
100/0 /Joncryl	-	60	117	17,8	-	-	149	20,2	21,7
75/25/Joncryl	-34	59	125	5,9	-	-	150	9,0	12,9
50/50/Joncryl	-31	52	-	-	131	1,8	151	1,4	3,0
25/75/Joncryl	-31	51	-	-	129	5,2	151	0,2	0,8
0/100/Joncryl	-32	-	-	-	127	11,3	-	-	9,9

Ao comparar os processamentos observa-se que os valores de T_g do PLA e do PBAT ficaram praticamente inalterados. Nas blendas 50PLA/50PBAT e 25PLA/75PBAT ocorreu redução de T_g do PLA. Segundo Xiao *et al.*, (2009) pode ocorrer diminuição na T_g do PLA nas blendas conforme a quantidade de PBAT é aumentada. Isto ocorre devido a T_g do PBAT ocorrer em temperatura mais baixa que a T_g do PLA, favorecendo o aumento da mobilidade das moléculas de PLA. O efeito de diminuição na T_g só foi observado no processamento em reômetro de torque, indicando que o processamento pode ter favorecido uma melhor interação entre os dois polímeros.

Há grande aumento nos valores de ΔH_c, ΔH_m e na cristalinidade do PLA e da blenda 75PLA/25PBAT no processamento em reômetro de torque. No estudo do comportamento de cristalização de blendas de PLA/PBAT, Xiao *et al.* (2009) observaram que o PBAT quase não interfere no mecanismo de cristalização do PLA, porém, o grau de cristalinidade nas blendas diminui com o aumento do teor de PBAT.

Pode ser observado que a adição de 25% de PBAT juntamente com o extensor de cadeia promove a diminuição na ΔH_c e ΔH_m do PLA, além disto, a temperatura de cristalização a frio de 117°C do PLA é deslocada para 125°C, indicando que a presença do PBAT está dificultando o processo de cristalização do PLA. O mesmo efeito de aumento da T_c do PLA em presença de 25% de PBAT foi observado por Kumar *et al.*, (2010) que associou este efeito a presença de grupos GMA, que favoreceram uma melhor compatibilidade entre os dois polímeros em blendas PLA/PBAT.

Em relação às amostras contendo apenas PLA ou PBAT, contendo 1% de Joncryl ADR-4368, praticamente não ocorre alteração da T_m . De acordo com Ghanbari *et al.* (2013), a adição de Joncryl ADR-4368 quase não afetou a temperatura de fusão do PET. Isto sugere que o extensor de cadeia não altera o processo de fusão nos poliésteres.

Para as blendas 50PLA/50PBAT e 25PLA/75PBAT o grau de cristalinidade do PLA apresentou-se baixo em todos os processamentos. Nestas blendas há dois picos endotérmicos nas curvas de DSC do segundo aquecimento, referentes à fusão de cada polímero. Segundo Kumar *et al.*, (2010) a presença destes dois picos indica o sistema de duas fases entre PLA e PBAT, reforçando a não miscibilidade entre os dois polímeros.

Buscou-se comparar as análises de DSC de amostras preparadas com diferentes tipos de processamento, com intuito de verificar possíveis alterações no comportamento térmico. No entanto, não foram observadas grandes alterações no DSC associadas ao tipo de processamento utilizado, havendo apenas evidências de que pode ter ocorrido uma melhor interface no processamento em reômetro de torque.

Em todos os processamentos foi observada a sobreposição de efeitos ocasionada pela proximidade das temperaturas em que ocorre a fusão do PBAT e a cristalização a frio do PLA. Também é verificado que o extensor de cadeia, em todos os processamentos, não altera o comportamento térmico do PBAT.

As análises de DSC indicam que o processamento por reômetro de torque favoreceu a interação entre os polímeros, porém, isto deve ser confirmado e associado às análises de massa molar e morfologia das blendas.

4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Através da análise de TGA foi avaliada a influência do extensor de cadeia Joncryl ADR-4368 na estabilidade térmica das amostras em diferentes processamentos. A Figura 24 apresenta a curva de TGA e DTG do extensor de cadeia.

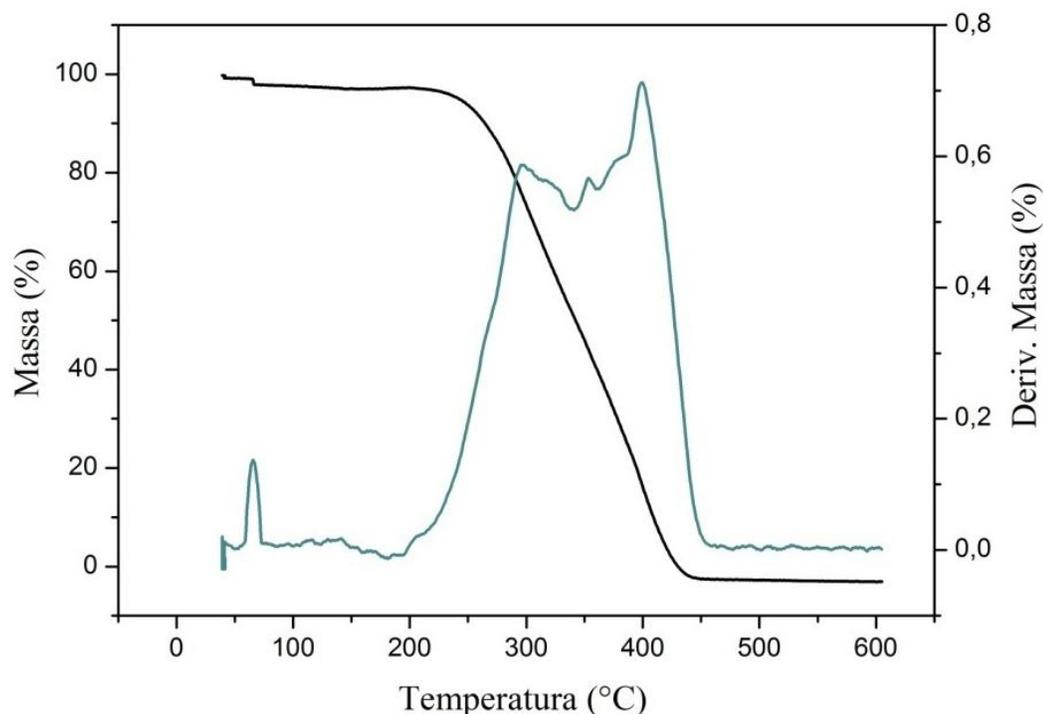


Figura 24. Curvas de TGA e DTG do extensor de cadeia Joncryl ADR-4368.

Joncryl ADR-4368 apresentou perda de 5% de massa ($T_{5\%}$), em 244°C e perda de 50% de massa ($T_{50\%}$), em 343°C, com perda máxima de massa ($T_{máx.}$) em 399°C. Segundo o fabricante, o extensor de cadeia é termicamente estável até 300°C, em análises de TGA a 10°C/min, em atmosfera inerte, podendo ocorrer decomposição térmica acima desta temperatura.

Curvas de variação da massa em função da temperatura e curvas derivadas da variação de massa em função da temperatura (DTG) de amostras processadas em homogeneizador Drais são apresentadas na Figura 25 (sem extensor de cadeia) e Figura 26 (com Joncryl ADR-4368).

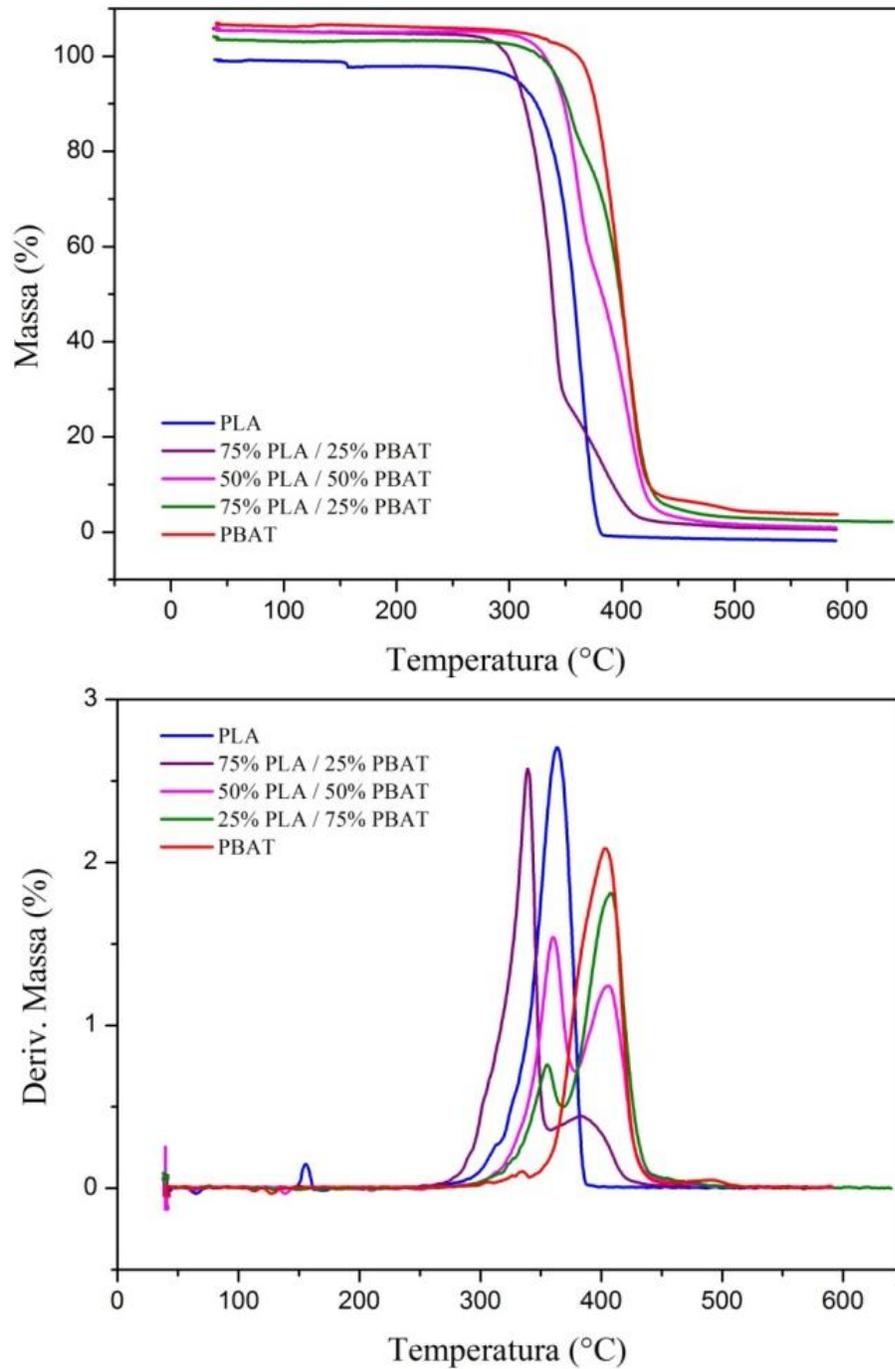


Figura 25. Curvas de TGA e DTG de amostras processadas em homogeneizador Drais sem extensor de cadeia.

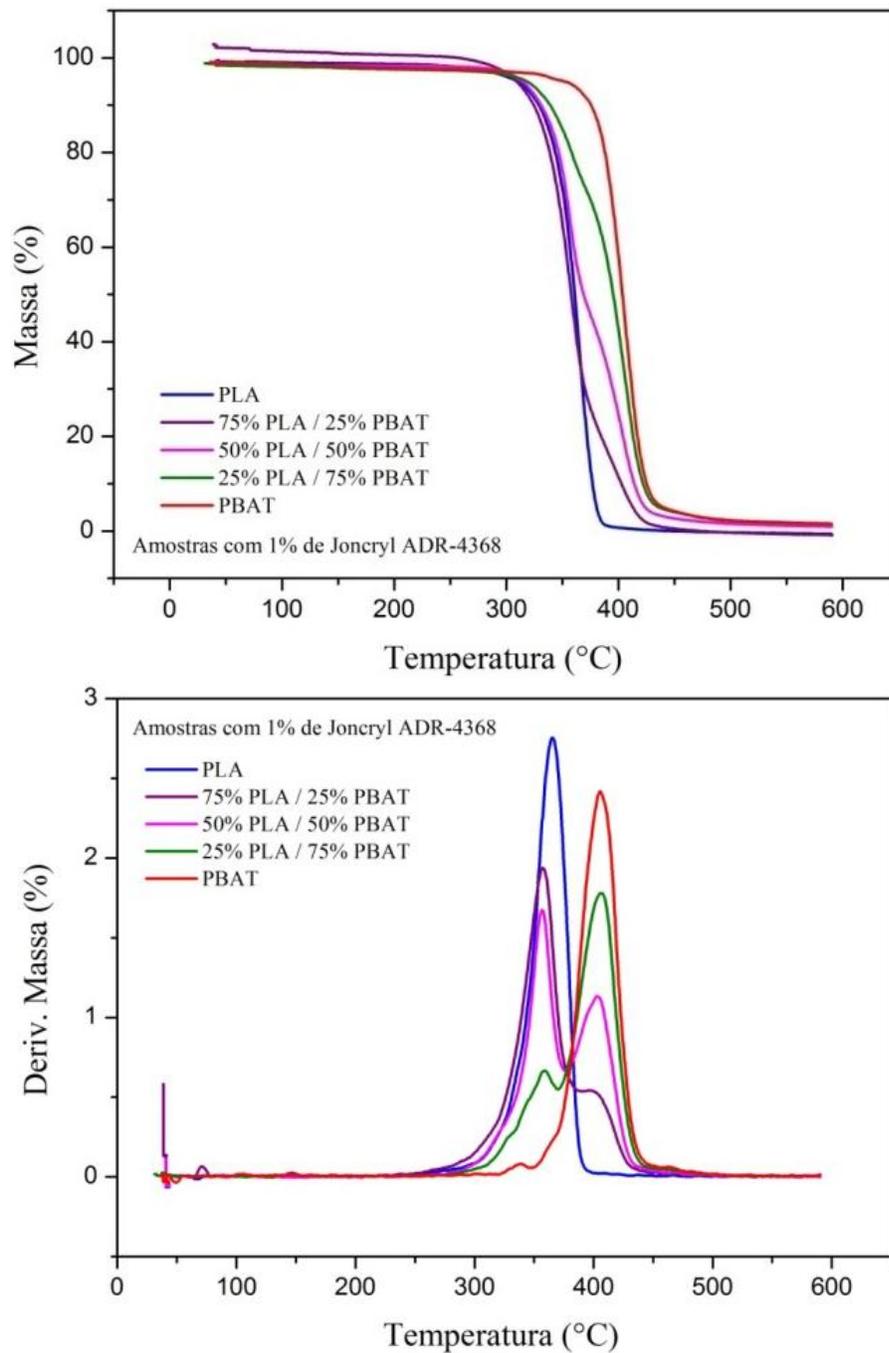


Figura 26. Curvas de TGA e DTG de amostras processadas em homogeneizador Drais com Joncryl ADR-4368.

A Tabela 12 mostra valores de TGA obtidos, onde são fornecidos valores de temperatura em que ocorre perda de 5% em massa das amostras ($T_{5\%}$), temperatura onde há perda de 50% de massa ($T_{50\%}$) e temperatura na qual a taxa de perda de massa é máxima ($T_{m\acute{a}x}$). Também é determinada a quantidade de resíduo presente nas amostras a 580°C.

Tabela 12. TGA de amostras processadas em homogeneizador Drais.

PLA / PBAT(%)	T_{5%} (°C)	T_{50%} (°C)	T_{máx.} (°C)	Resíduo (%)
100 / 0	301	345	345	0
100/0 /Joncryl	322	363	366	1,8
75 / 25	297	337	339 / 385	0,5
75/25 /Joncryl	314	353	353 / 401	0
50 / 50	311	368	351 / 404	1,2
50/50 /Joncryl	320	375	361 / 404	1,0
25 / 75	332	397	355 / 408	2,3
25/75 /Joncryl	325	396	358 / 406	1,6
0 / 100	353	398	403	3,5
0 / 100/Joncryl	360	404	406	1,5

Observa-se que T_{5%} do PLA ocorre em 301°C e do PBAT em 353°C, indicando que a decomposição térmica do PBAT ocorre depois do PLA, resultado semelhante foi obtido por Al-Itry *et. al.*, (2012). Para ambos os polímeros, T_{máx.} ocorre em temperatura próxima a que corresponde a T_{50%}. Observa-se que a T_{máx.} do PBAT está em temperatura 58°C superior à do PLA. A maior temperatura de degradação do PBAT indica que o polímero é mais estável termicamente que o PLA (SIRISINHA & SOMBOON, 2011).

PLA e PBAT apresentam processo de decomposição térmica em um estágio, conforme evidenciado nas curvas de DTG. Nas blendas, o processo de decomposição térmica ocorre em dois estágios. O primeiro pico de decomposição térmica é referente ao PLA e o segundo ao PBAT, o mesmo foi observado por Kumar *et. al.*, (2010).

O extensor de cadeia promove aumento de T_{máx.} em todas as amostras. As temperaturas de T_{5%} são maiores em amostras com extensor de cadeia, podendo indicar a presença de cadeias maiores ou mais ramificadas.

As blendas com 1% de Joncryl ADR-4368 também apresentaram decomposição térmica em dois estágios, porém as temperaturas de degradação térmica sofreram aumento quando há presença de Joncryl ADR-4368. Desta forma, os resultados sugerem que o extensor de cadeia aumentou a estabilidade térmica das amostras. Quando é adicionado o extensor de cadeia, a porcentagem de resíduo diminui na blenda 25PLA/75PBAT e no PBAT, porém quase não sofre

alteração nas blendas 75PLA/25PBAT e 50PLA/50PBAT. No PLA com extensor de cadeia, é observado aumento no teor de resíduo. A Figura 27 apresenta curvas de TGA e DTG de amostras processadas em homogeneizador Drais e injetora.

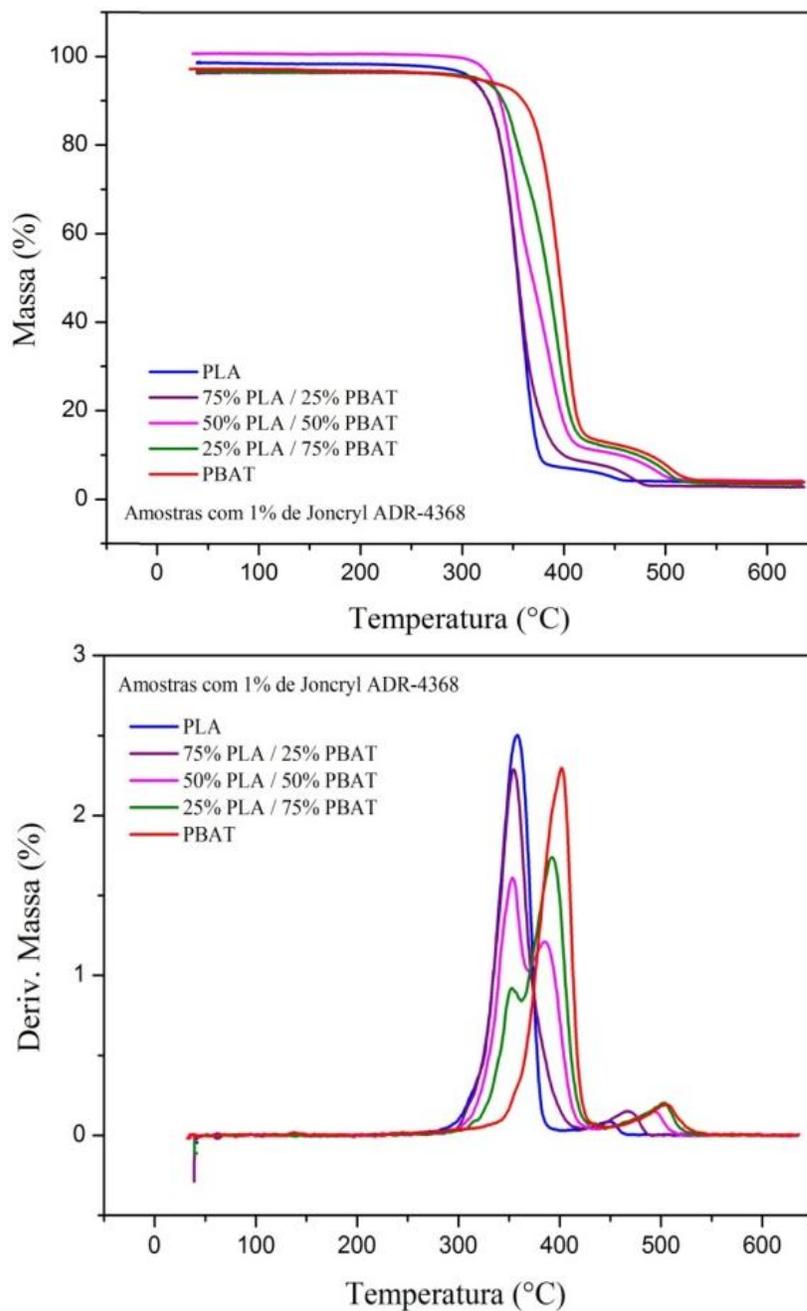


Figura 27. Curvas de TGA e DTG de amostras com Joncryl ADR-4368 processados em homogeneizador Drais e injetora.

O processamento tem influência na estabilidade térmica dos polímeros, o processamento por injeção pode ocasionar degradação térmica em poliésteres como PLA e PBAT.

O gráfico de DTG, da Figura 27 revela que amostras injetadas apresentam pico adicional de decomposição térmica, com temperatura variando de 449°C a 506°C. Estes picos, embora menores, estão presentes em todas as amostras, com exceção à blenda 75PLA/25PBAT, que apresenta dois estágios de decomposição térmica. Nas amostras injetadas não é observada a presença de resíduo.

Pelos valores apresentados na Tabela 13 verifica-se que amostras de PLA e de PBAT injetadas e contendo extensor de cadeia apresentaram $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ e $T_{máx.}$ menores em relação às amostras não injetadas.

Tabela 13. TGA de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em homogeneizador Drais e injetora.

PLA / PBAT(%)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{máx.}$ (°C)	Resíduo (%)
100 / 0	314	354	358 / 449	0
75 / 25	321	355	354 / 468	0
50 / 50	326	367	353 / 385 / 493	0
25 / 75	334	384	353 / 392 / 504	0
0 / 100	349	396	402 / 506	0

A queda nas temperaturas de perda da massa representa diminuição na estabilidade térmica e indicam que o processo de degradação pode ter iniciado durante o processo de injeção. Este comportamento também foi observado por Carrasco *et al.* (2010) quando o PLA processado por injeção mostrou-se menos estável termicamente que PLA não processado. A taxa de degradação térmica do PLA aumenta rapidamente acima do ponto de fusão (SÖDERGARD & STOLT, 2002) e vários tipos de reações inter e intramoleculares estão envolvidas no processo de degradação durante os tratamentos térmicos (JAMSHIDI *et al.*, 1988).

A blenda 75PLA/25PBAT injetada apresenta aumento nas temperaturas de $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ e $T_{máx.}$ Nas blendas 50PLA/50PBAT e 25PLA/75PBAT há aumento de $T_{5\%}$, porém $T_{50\%}$ e $T_{máx.}$ sofrem redução, indicando diminuição da estabilidade térmica das blendas, no processamento por injeção.

Na Figura 28 são apresentadas curvas de TGA e DTG de amostras com extensor de cadeia que foram processadas em reômetro de torque e injetora. Observa-se que as curvas de TGA e DTG dessas amostras são semelhantes às de amostras que foram processadas em homogeneizador Drais e injetora. Curvas de DTG também apresentam três picos de $T_{máx.}$, que podem representar três estágios de degradação térmica.

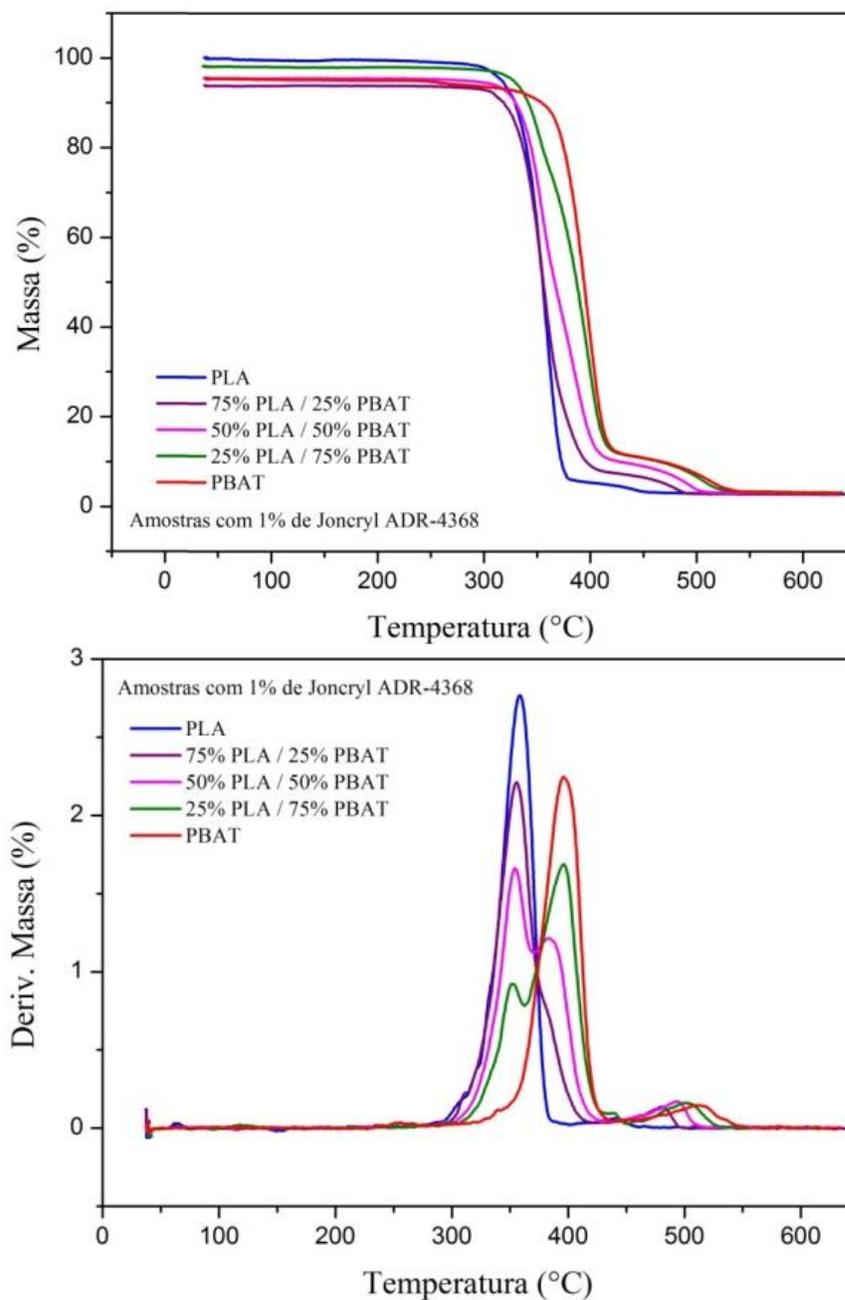


Figura 28. Curvas de TGA e DTG de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora.

Pelos valores apresentados na Tabela 14 não há variação significativa nas temperaturas de perda de massa das amostras preparadas em reômetro de torque em relação às amostras processadas em homogeneizador Drais. Este fato pode demonstrar que o processamento por injeção teve grande influência na degradação térmica das amostras. No entanto, segundo Al-Itry *et al.* (2012), a análise de TGA não foi representativa para determinar a real decomposição térmica durante o processamento de blendas de PLA/PBAT e não pode dar precisão a respeito dos mecanismos que governam o fenômeno de degradação sob condições de processamento.

Tabela 14. TGA de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora.

PLA / PBAT(%)	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{máx.} (°C)	Resíduo (%)
100 / 0	316	354	358 / 441	0
75 / 25	320	356	356 / 480	0
50 / 50	327	367	354 / 383 / 493	0
25 / 75	334	387	352 / 398 / 507	0
0 / 100	349	394	396 / 517	0

O PLA e a blenda 75PLA/25PBAT apresentaram aumento na cristalinidade no processamento em reômetro de torque, conforme mostram as análises de DSC. No entanto, não foi verificada mudança significativa na estabilidade térmica destas amostras através de TGA. Observa-se que o extensor de cadeia promove o aumento na estabilidade térmica do PLA e das blendas. O efeito de aumento na estabilidade térmica foi menor no PBAT.

Em amostras injetadas, tanto processadas em homogeneizador Drais quanto processadas em reômetro de torque, é notado que o processamento de injeção teve influência na diminuição das temperaturas de degradação. O processamento por injeção, assim como diversos tratamentos térmicos, pode gerar degradação térmica nas amostras contendo PLA. Diversos mecanismos de degradação são conhecidos, tais como hidrólise, degradação oxidativa, despolimerização e transesterificação, que geram quebra de cadeia (JAMSHIDI *et al.* 1988; KOPINKE *et al.*1996; HYON, *et al.*1997). Segundo Al-Itry *et. al.*, (2012), a temperatura de início de decomposição de PLA diminui ligeiramente no processo de extrusão. Esta mudança pode ser originada a partir da degradação do polímero, levando à presença de cadeias de polímero mais curtas e um aumento do

número de extremidades de cadeia por massa. O extensor de cadeia de cadeia pode ter atuado minimizando a degradação através da formação de ramificações de cadeia e do aumento de massa molar. Contudo, a efetividade do extensor em ramificar cadeias deve ser confirmada através de análise de GPC.

4.2.3 Difração de raio-x (XDR)

A análise foi realizada com intuito de estudar a estrutura cristalina de amostras contendo PLA e PBAT. O difratograma referente ao PLA é mostrado na Figura 29.

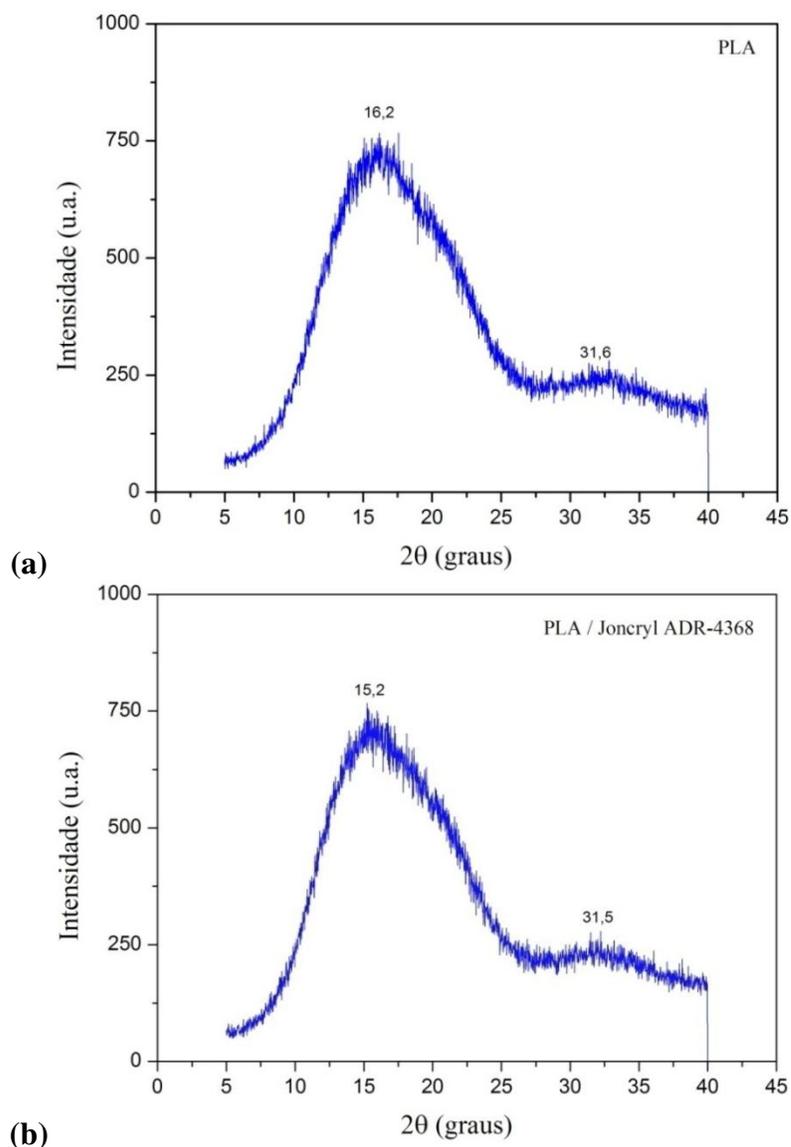


Figura 29. Difratograma do PLA, (a) sem extensor de cadeia, (b) com 1% de Joncryl ADR-4368.

Pela análise do difratograma da Figura 29, o PLA puro apresentou pico largo no eixo 2θ , em $16,2^\circ$, indicando uma estrutura predominantemente amorfa. Embora análises de DSC mostrassem a presença de fase cristalina no PLA, na análise de DRX a cristalinidade não foi detectável, fato que pode estar ao pequeno tamanho dos cristais presentes no PLA. Pela comparação dos difratogramas da Figura 29, o extensor de cadeia não promoveu alterações no difratograma do PLA.

A Figura 30 apresenta o difratograma referente ao PBAT.

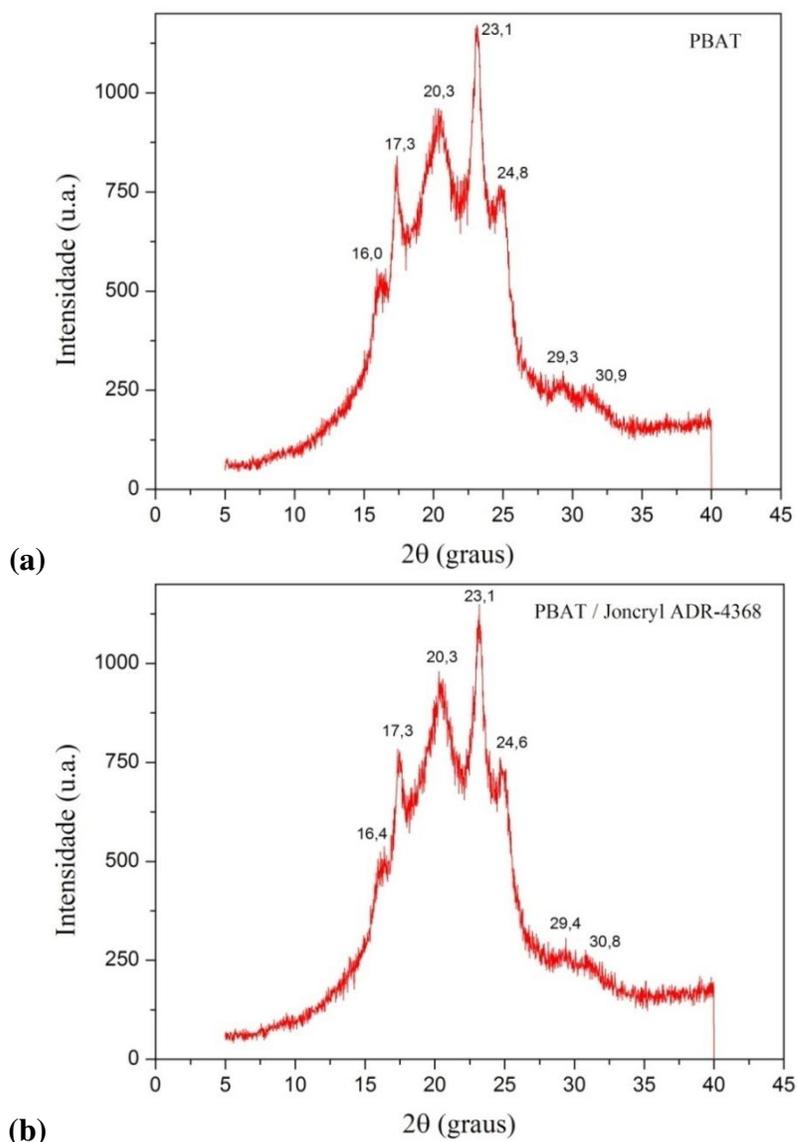


Figura 30. Difratograma do PBAT, (a) sem extensor de cadeia, (b) com 1% de Joncryl ADR-4368.

A Figura 30, referente ao PBAT mostra uma estrutura cristalina, com cinco picos de difração bem definidos, em 16° ; $17,3^\circ$; $20,3^\circ$; $23,1^\circ$ e $24,8^\circ$, resultados semelhantes foram obtidos por Xiao *et. al.*, (2009), há também picos de difração menores encontrados em $29,3^\circ$ e $30,9^\circ$. Assim como ocorrido com o PLA, o extensor de cadeia promoveu pouca alteração no difratograma do PBAT.

Na Figura 31 é mostrado o difratograma da blenda 25PLA/75PBAT e na Figura 32, o difratograma da blenda 50PLA/50PBAT.

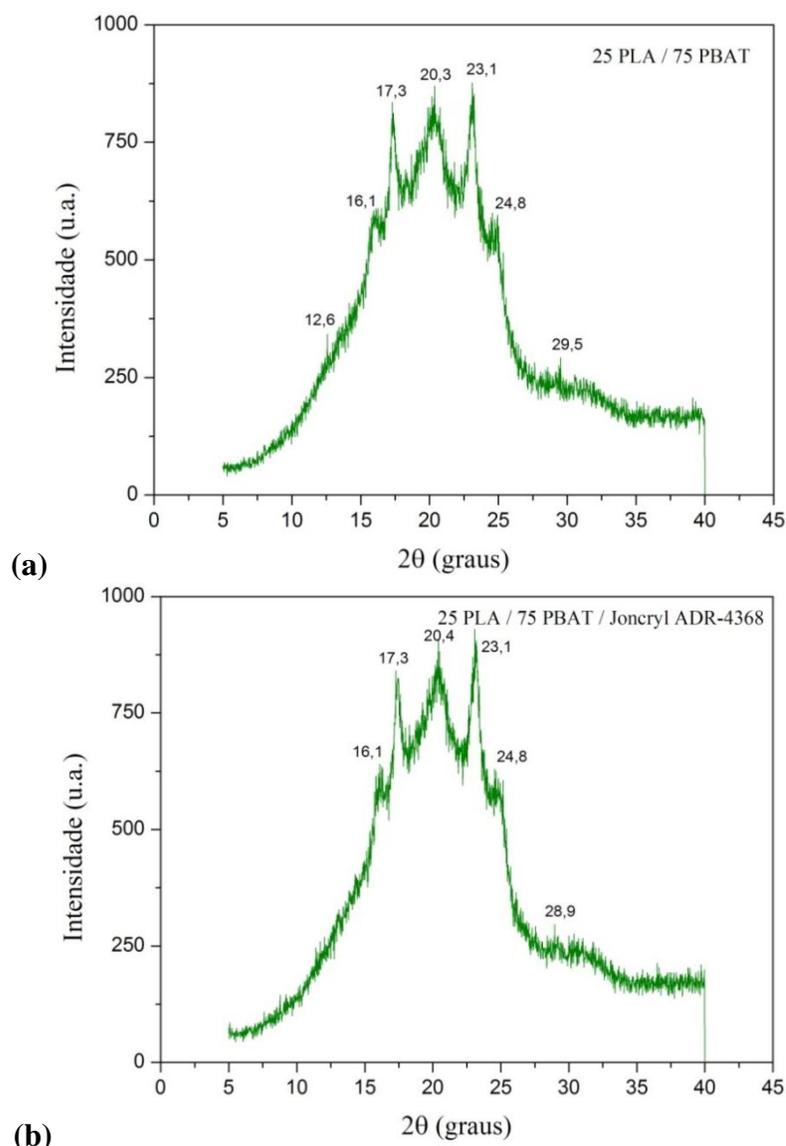


Figura 31. Difratograma da blenda 25PLA/75PBAT, (a) sem extensor de cadeia, (b) com 1% de Joncryl ADR-4368.

Nas blendas 25PLA/75PBAT e 50PLA/50PBAT, há picos de difração referentes ao PBAT, que aparentemente tem a intensidade relativa dos picos diminuída com o aumento do teor de PLA. Os difratogramas das blendas 25PLA/75PBAT e 50PLA/50PBAT com extensor de cadeia praticamente não sofrem alteração.

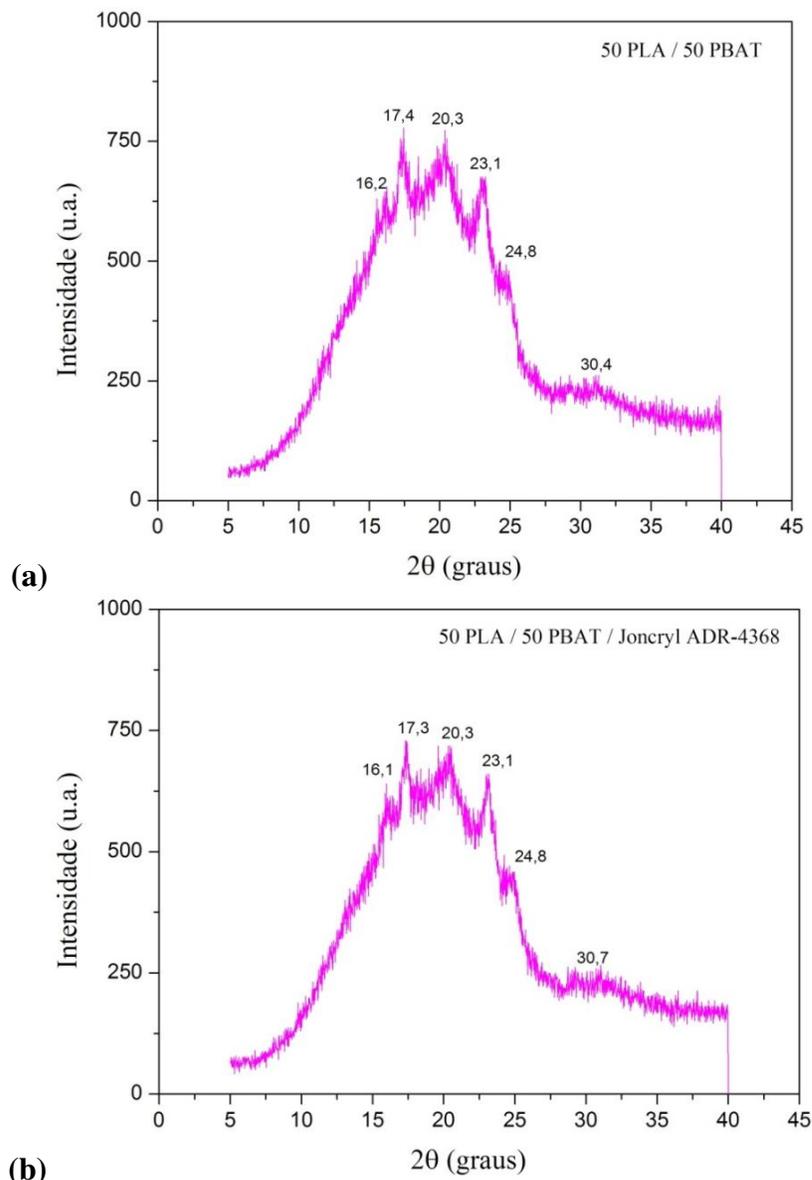


Figura 32. Difratograma da blenda 50PLA/50PBAT, (a) sem extensor de cadeia, (b) com 1% de Joncryl ADR-4368.

A Figura 33 mostra o difratograma da blenda 75PLA/25PBAT, que apresenta picos de difração diferenciados em relação às outras blendas. O difratograma apresentou curvatura parecida à do PLA puro. Ocorrem picos de difração de pouca intensidade em 14,5°; 17,3°; 19,6°

e $23,1^\circ$, que também são encontrados no PBAT, porém há presença de um pico com maior intensidade em $16,6^\circ$.

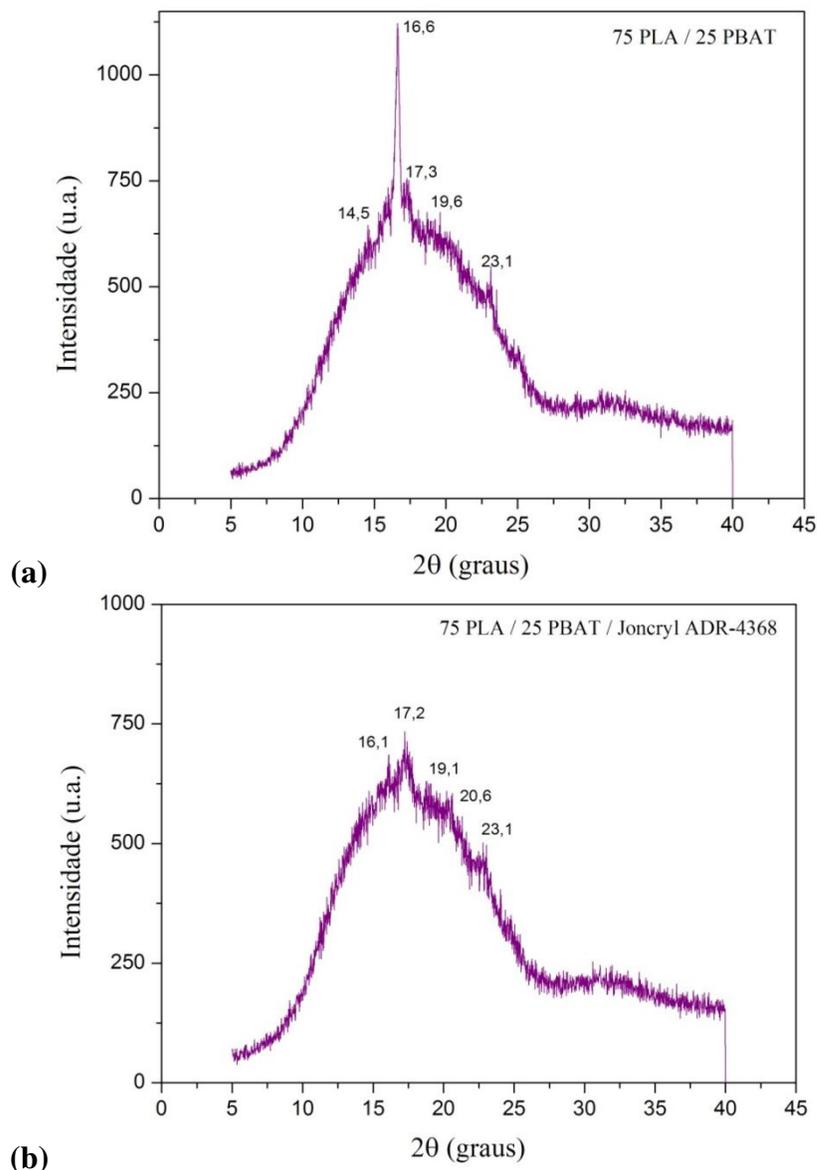


Figura 33. Difratoograma da blenda 75PLA/25PBAT, (a) sem extensor de cadeia, (b) com 1% de Joncryl ADR-4368.

O pico de difração em $16,6^\circ$ indica que nesta composição, o PBAT influenciou na estrutura da fase cristalina do PLA. Este comportamento pode ser confirmado através da análise de DSC. Na Figura 15 é apresentada a varredura de DSC no primeiro aquecimento, que considera a história térmica de processamento do material e que está na mesma condição da amostra

utilizada para a análise de DRX. No primeiro aquecimento, a blenda 75PLA/25PBAT apresentou um pico endotérmico bimodal indicando a presença de diferentes estruturas cristalinas, relacionado à influência exercida pelo PBAT na cristalinidade do PLA.

No difratograma da blenda 75PLA/25PBAT com Joncryl ADR-4368 ocorreu grande diminuição no pico da região de 16° , há um pico menos acentuado a $17,2^\circ$, indicando que o extensor de cadeia alterou a fase cristalina da blenda e a influência do PBAT na cristalinidade do PLA. Os resultados podem ser associados à análise de DSC. Na primeira varredura do DSC (Figura 15 (b)) não ocorreu pico bimodal endotérmico, no entanto, há pico bem definido referente à fusão dos cristalitos formados no processo exotérmico, quando o extensor de cadeia é adicionado à blenda.

Assim como para o PLA e o PBAT, pela técnica de DRX não foi possível observar alterações significativas no perfil de cristalinidade das blendas com adição do extensor de cadeia, que praticamente não alterou os difratogramas. Observa-se que somente a intensidade dos picos do PBAT é reduzida com o aumento da concentração de PLA nas blendas. Amostras injetadas processadas em reômetro de torque e em homogeneizador Drais não apresentaram alterações nos difratogramas obtidos por DRX, que são apresentados no Apêndice A.

4.2.4 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Análises de FTIR foram realizadas para verificar interações químicas entre PLA, PBAT e o extensor de cadeia Joncryl ADR-4368.

Na Figura 34 é apresentado o espectro do extensor de cadeia Joncryl ADR-4368. Picos correspondentes ao estiramento C-O do grupo epóxido estão presentes nos números de onda 842, 910 e 1255 cm^{-1} (WANG *et al.*, 2010; NAJAFI *et al.*, 2012; GHANBARI *et al.*, 2013). Picos em 1455, 1605 e 3025 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento C-C em grupos fenil (WANG *et al.*, 2010).

Segundo Kumar *et al.*, (2010), no espectro do extensor de cadeia GMA, o pico em 1017 cm^{-1} representa o estiramento no grupo hidroxila e em 1180 cm^{-1} , estiramento no grupo carboxila. O estiramento do grupo carbonila na ligação éster é representado pelo pico em 1728 cm^{-1} .

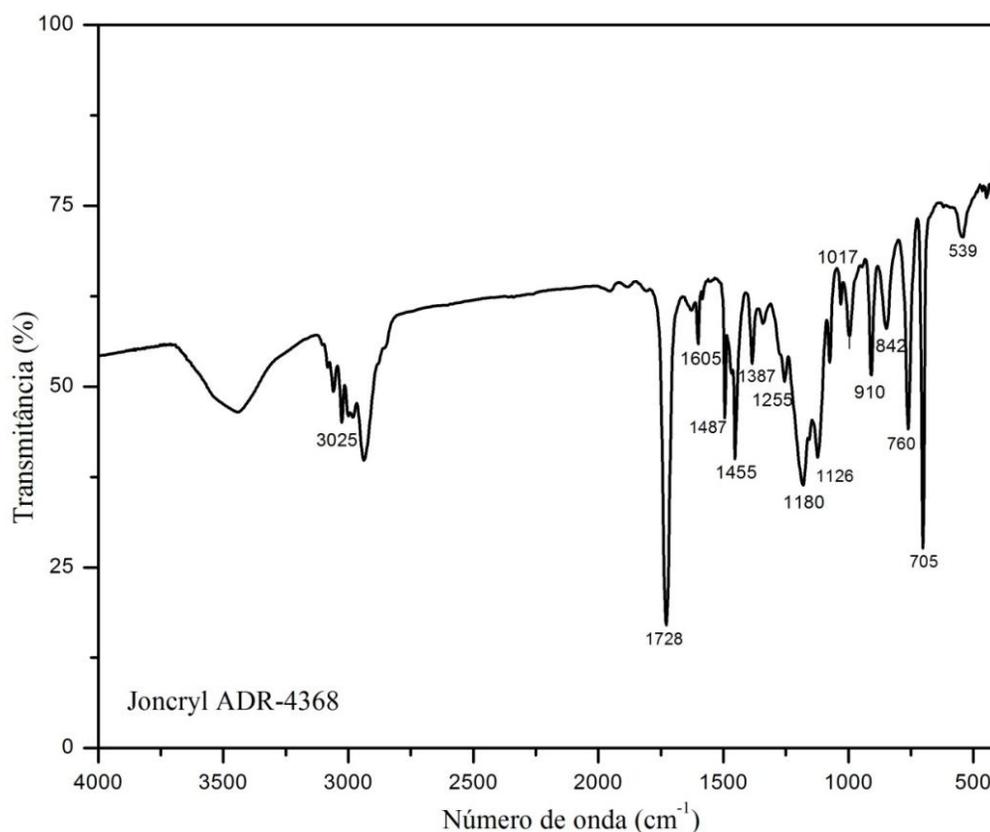


Figura 34. Espectro FTIR do extensor de cadeia Joncryl ADR-4368.

A Figura 35 apresenta espectros de amostras processadas em homogeneizador Drais. A análise foi realizada em número de onda de 4000 cm^{-1} a 675 cm^{-1} , mas somente a partir da faixa de 2000 cm^{-1} se observa a ocorrência de picos de interesse.

O PLA apresenta picos em número de onda 1184 , 1129 , 1087 e 1268 cm^{-1} referentes ao estiramento de grupos (-C-O-) (AL-ITRY *et al.*, 2012; SIRISINHA & SOMBOON, 2012). Em 1047 cm^{-1} há pico referente à torção do grupo hidroxila (-OH), em 1751 cm^{-1} há pico bem definido de estiramento da ligação (-C=O). O pico em 1455 cm^{-1} representa a torção do grupo metila (-CH₃). Picos em 755 cm^{-1} e 871 cm^{-1} se referem à torção da ligação (-CH-) (SIRISINHA & SOMBOON, 2012).

O PBAT apresentou pico em número de onda 1715 cm^{-1} e 1732 cm^{-1} , representando grupos (C=O) na ligação éster e em 1269 cm^{-1} , representando grupos C-O na ligação éster (AL-ITRY *et al.*, 2012; KIJCHAVENGKUL *et al.*, 2008). Picos característicos de absorção éster para estiramento de C-O também são encontrados nos números de onda: 1104 , 1120 e 1165 cm^{-1} (SIRISINHA & SOMBOON, 2012). O pico bem acentuado em 729 cm^{-1} se refere a grupos metila

(-CH₂-), presentes na cadeia do PBAT (SIRISINHA & SOMBOON, 2012; AL-ITRY *et al.*, 2012; KIJCHAVENGKUL *et al.*, 2008). Picos de torção de benzeno estão localizados entre os números de onda 700 e 900 cm⁻¹ (AL-ITRY *et al.*, 2012; KIJCHAVENGKUL *et al.*, 2008). Picos de torção de grupos OH estão em 1017 cm⁻¹ e torção de -CH₃ em 1453 cm⁻¹ (SIRISINHA & SOMBOON, 2012).

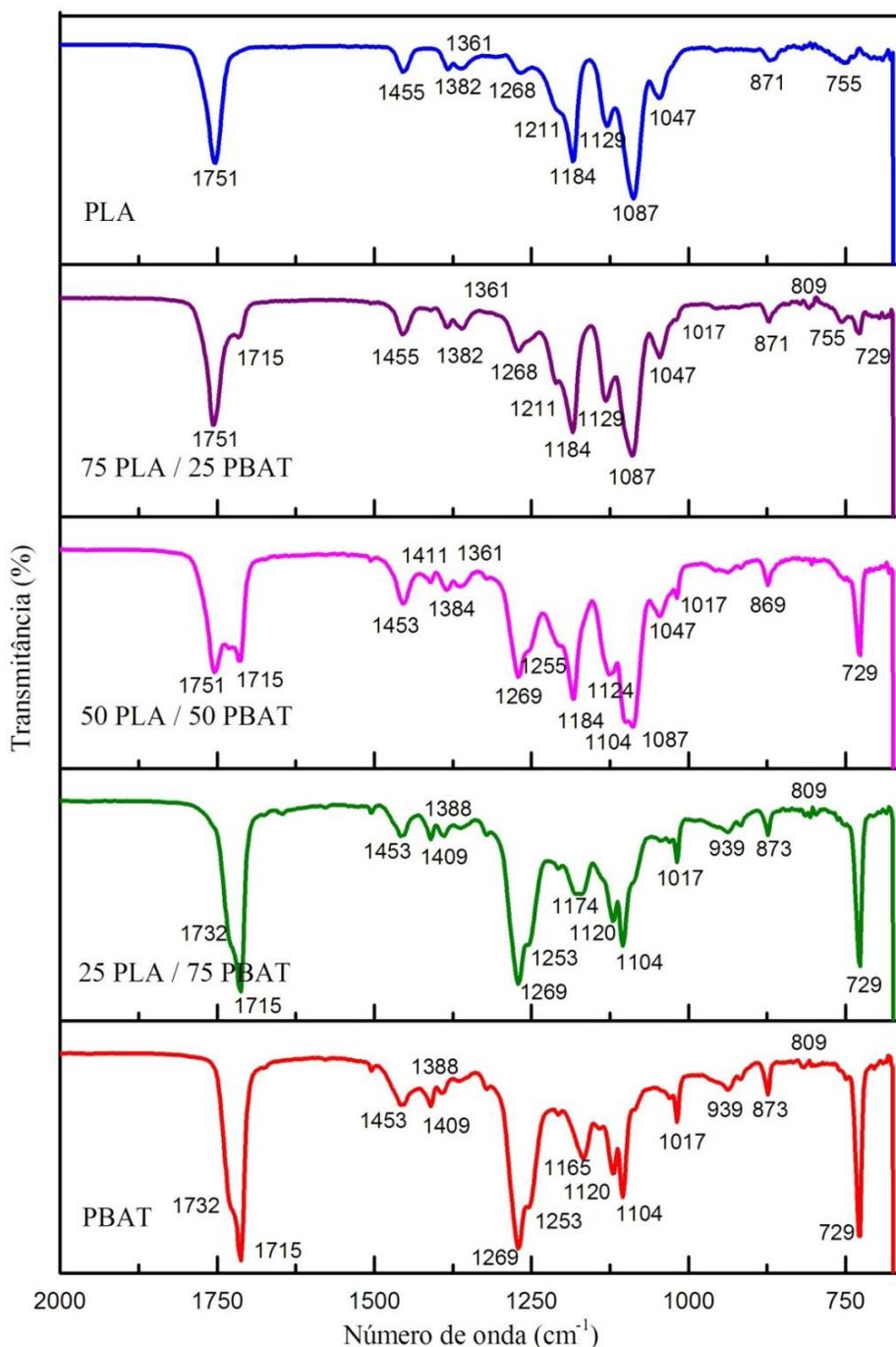


Figura 35. Espectro FTIR de amostras processadas em homogeneizador Drais.

A Tabela 15 mostra os principais picos de absorção em FTIR para PLA e PBAT.

Tabela 15. Picos de absorção em FTIR do PLA e PBAT. Adaptado de (SIRISINHA & SOMBOON, 2012).

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)	
	PBAT	PLA
-OH	1017	1047
-C=O	1715, 1732	1751
-CH ₃	1453	1455
-C-O-	1269, 1165, 1120, 1104	1268, 1184, 1129, 1087
-CH-	-	871, 755
-CH ₂ -	729	-

Verifica-se pela Figura 35, que a blenda com 75PLA/ 25PBAT apresenta espectro com picos característicos do PLA. No entanto, há presença de picos referentes ao PBAT em 1715 cm⁻¹ e 729 cm⁻¹, correspondendo a picos de estiramento de grupos C=O e CH₂ respectivamente. A blenda 75PLA/25PBAT também apresenta pico em 1017 cm⁻¹ correspondente a grupos OH presentes no espectro do PBAT.

À medida que a quantidade de PBAT aumenta nas blendas surgem mais picos característicos deste polímero. A blenda 50PLA/50PBAT apresenta picos característicos do PLA em 1751, 1184, 1087 e 1047 cm⁻¹. Picos característicos do PBAT estão presentes em número de onda 1715, 1104, 1017 e 729 cm⁻¹.

A blenda 25PLA/ 75PBAT tem espectro FTIR semelhante ao do PBAT puro, a única modificação é um pico em 1174 cm⁻¹, referente à ligação C-O.

O extensor de cadeia Joncryl ADR-4368 foi adicionado às amostras que foram processadas em homogeneizador Drais e injetora. A Figura 36 apresenta o espectro destas amostras. Verifica-se pela Figura 36, que o extensor de cadeia não promove alterações no espectro de FTIR do PLA e do PBAT e o mesmo é observado nas blendas. Através da técnica não foi possível determinar claramente se houve reação química entre o extensor de cadeia e os polímeros.

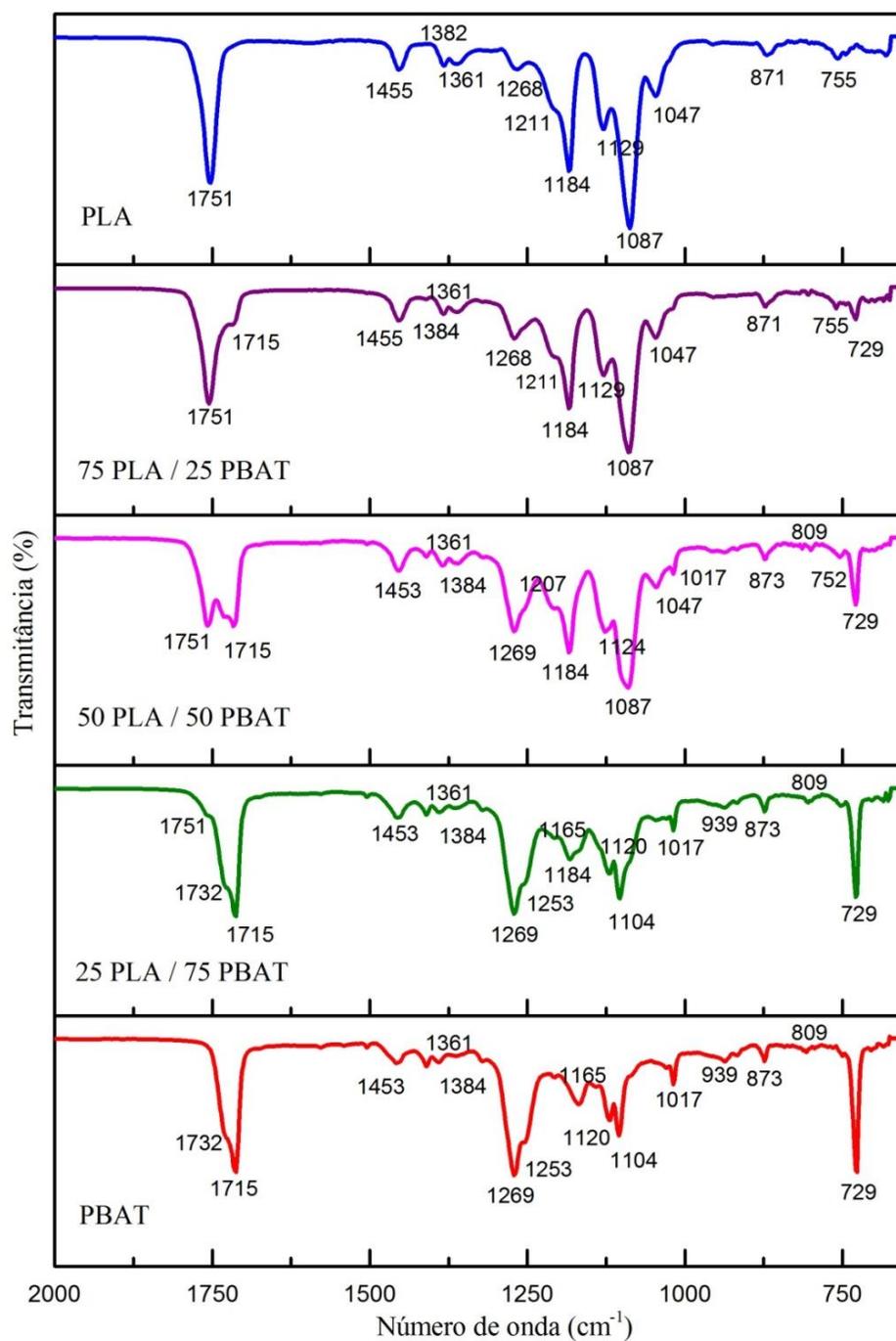


Figura 36. Espectro FTIR de amostras com 1% de Joncryl ADR-4368 processadas em homogeneizador Drais e injetora.

Na Figura 37 são apresentados espectros de amostras com Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora.

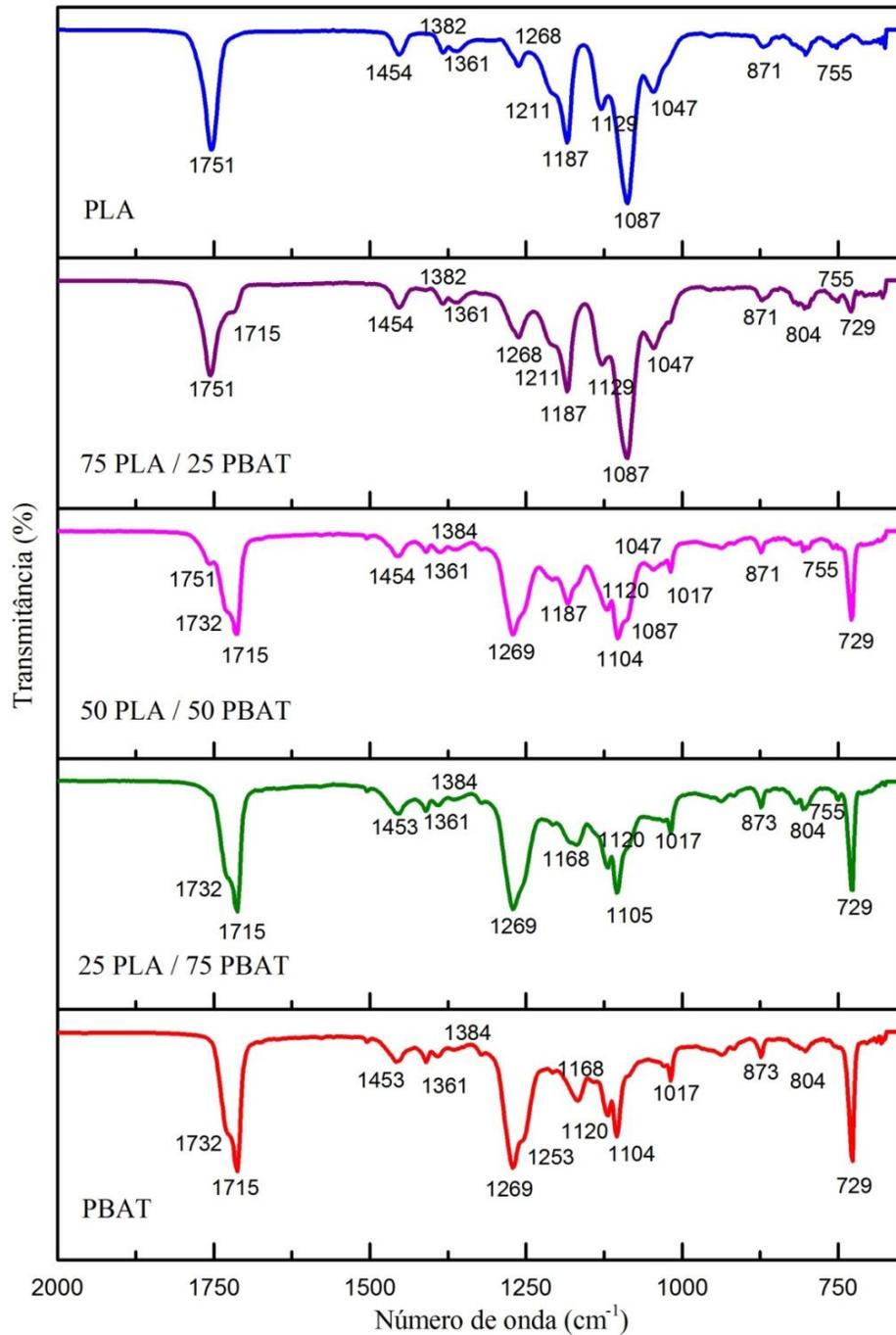


Figura 37. Espectro FTIR de amostras com 1% de Joncryl ADR-4368 processadas em reômetro de torque e injetora.

Com o processamento em reômetro de torque buscou-se uma condição mais controlada de temperatura e de tempo de processamento. No entanto, o PLA, assim como o PBAT, processado em reômetro de torque e injetora, não apresentaram mudanças em seus espectros originais. Os espectros de FTIR das blendas 75PLA/ 25PBAT e 25PLA/ 75PBAT com Joncryl ADR-4368 não mostram modificações em comparação com as amostras processadas com o homogeneizador Drais.

A blenda 50PLA/ 50PBAT com extensor de cadeia apresenta um pico adicional em 1104 cm^{-1} , referente a grupos C-O do PBAT, que não aparecem no processamento com homogeneizador Drais, o que deve ser provavelmente devido à falta de homogeneidade da amostra causada por este processamento.

Pela análise de FTIR se observa que praticamente não ocorrem modificações nos espectros de amostras processadas em reômetro de torque e homogeneizador Drais quando adicionado 1% de Joncryl ADR-4368.

A abertura do anel do grupo epóxido é responsável pela reação com os grupos funcionais carboxila e hidroxila dos polímeros, que resulta na formação de ramificações de cadeia. De maneira geral, em nenhum espectro de FTIR das amostras contendo extensor de cadeia puderam ser encontrados picos referentes ao estiramento C-O de grupos epóxido. Estes picos são localizados nos números de onda 1255 , 910 e 842 cm^{-1} .

O fato de não haver picos característicos de grupos epóxido nos espectros de amostras contendo extensor de cadeia é apontado por alguns autores como indicativo de que estes grupos foram totalmente consumidos por reação. No entanto, a ausência desses picos pode estar relacionada à pequena quantidade de Joncryl ADR-4368 nas amostras.

Segundo Najafi *et al.*, (2012) picos que correspondem ao grupo epóxido não ocorrem no espectro de PLA processado com Joncryl, indicando que todos os grupos epóxido foram consumidos por reação. Wang *et al.*, (2010) também não observaram picos de grupos epóxido em espectros de FTIR em amostras de PLLA contendo o extensor de cadeia Joncryl ADR-4370, indicando que a maior parte dos grupos epóxido reagiu. No trabalho de Ghanbari *et al.*, (2013) não houve ocorrência de picos relacionados à existência de grupos epóxido em amostras de PET com 1% de Joncryl ADR-4368, segundo os autores isto significou que a maior parte dos grupos epóxido do extensor de cadeia reagiram com PET.

Os grupos epóxido são consumidos pela reação com grupos terminais de cadeia. No caso de poliésteres, como PLA e PBAT a reação pode ocorrer tanto com grupos carboxila quanto grupos hidroxila. A quantidade de hidroxilas terminais da estrutura polimérica não é afetada na reação com grupos epóxido. Por outro lado, a reação de grupos epóxido com carboxilas localizadas nos terminais de cadeia do polímero geram a formação de hidroxilas e desta forma, espera-se um aumento no teor de hidroxilas (BIKIARIS & KARAYANNIDIS, 1996).

Alguns pesquisadores propõem que a esterificação de carboxilas terminais na cadeia do PET com grupos epóxido eletrofílicos é mais favorável que a esterificação de grupos hidroxila terminais (INATA & MATSUMURA, 1985; BIKIARIS & KARAYANNIDIS, 1996; VILLALOBOS, 2006; GHANBARI *et al.*, 2013).

O processamento não teve influência nos resultados de FTIR. Nas amostras que contém extensor de cadeia também não foram observadas alterações. Pelas técnicas de caracterização como GPC e SEM se pode determinar com maior clareza a interação entre o extensor e os polímeros PLA e PBAT.

4.2.5 Cromatografia por permeação em gel (GPC)

Análises de GPC foram realizadas para investigar a influência do extensor de cadeia na massa molar. Como o objetivo deste trabalho é estudar a influência do PBAT e de Joncryl ADR-4368 sobre o PLA, a blenda com 75% de PLA foi selecionada para análise de GPC, por apresentar PLA em maior quantidade. Foram analisadas amostras da blenda processada em homogeneizador Drais sem o extensor de cadeia e também amostras processadas em homogeneizador Drais e reômetro de torque com 1% de Joncryl ADR-4368. Desta forma, pretendeu-se avaliar a influência de vários parâmetros, como processamento, ação do extensor de cadeia e ação do PBAT sobre a massa molar.

A Tabela 16 apresenta valores de massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w). Também são apresentados valores de índice de polidispersividade (PDI), definido pela razão $\overline{M_w}/\overline{M_n}$, que dá um indicativo da distribuição de massa molar dos polímeros.

Tabela 16. Valores de massa molar de PLA, PBAT e blenda 75PLA/25PBAT.

Amostras	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
PLA (grânulo)	94.000	186.000	2,0
PLA/Joncryl (Reômetro)	166.000	403.000	2,4
PBAT (grânulo)	27.000	60.000	2,2
PBAT/Joncryl (Reômetro)	25.000	60.000	2,4
75/25 (Drais)	15.000	116.000	7,7
75/25/ Joncryl (Drais)	41.000	176.000	4,3
75/25/ Joncryl (Reômetro)	20.000	207.000	10,3

Verifica-se que M_n e M_w do PLA, sem processamento, correspondem a 94.000 g/mol e 186.000 g/mol, respectivamente, enquanto a massa molar do PBAT é significativamente menor, com M_n de 27.000 g/mol e M_w igual a 60.000 g/mol. Há aumento de 43% em M_n e de 54% em M_w do PLA com a adição de 1% do extensor de cadeia, em relação ao polímero não processado. No entanto, o PBAT tem pouca alteração nos valores de M_n e M_w .

Joncryl ADR-4368 é um extensor de cadeia multifuncional, baseado em grupos epóxido e desenvolvido para recuperar a massa molar de polímeros de condensação degradados, como o PET, poliamidas e PC (GHANBARI *et al.*, 2013). Joncryl ADR-4368 foi desenvolvido principalmente para ser usado em PET e PLA e na recuperação de massa molar em polímeros reciclados. A partir da comparação da massa molar dos grânulos de PBAT com o PBAT processado com Joncryl ADR-4368 não se pode determinar se o extensor de cadeia teve ou não efeito na massa molar do PBAT. Contudo, o extensor de cadeia proporcionou considerável aumento na massa molar do PLA.

Nas Figuras 38 e 39 são apresentadas curvas de GPC de amostras de PLA e PBAT não processados e dos polímeros processados em reômetro de torque com adição de 1% de Joncryl ADR-4368.

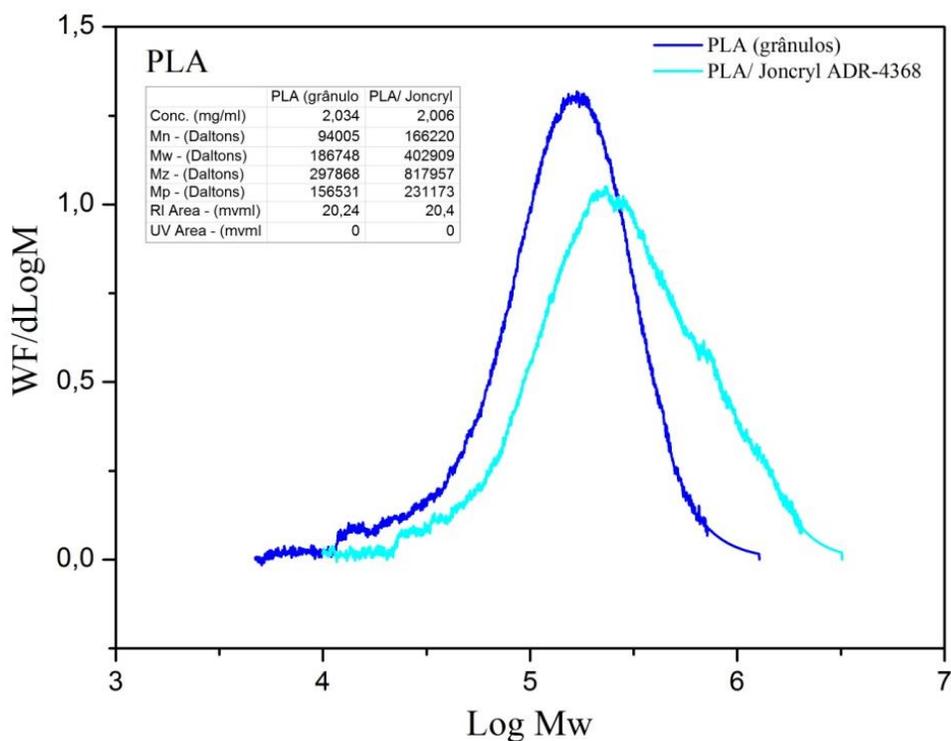


Figura 38. Curvas de GPC do PLA sem processamento e processado em reômetro de torque com 1% de Joncryl ADR-4368.

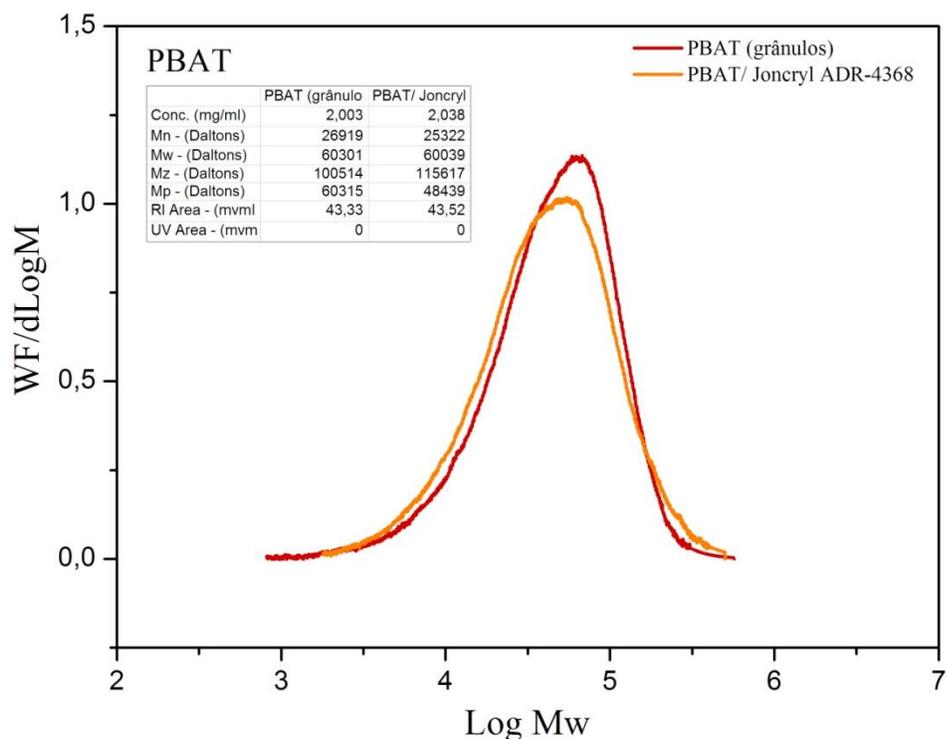


Figura 39. Curvas de GPC do PBAT sem processamento e processado em reômetro de torque com 1% de Joncryl ADR-4368.

Pelas Figuras 38 e 39 se observa visualmente o deslocamento da curva para valores mais altos de massa molar para o PLA. Com relação ao PBAT, ocorre pouca modificação na curva.

Pela análise de GPC verifica-se que o extensor de cadeia teve grande efeito sobre o aumento da massa molar do PLA, muito provavelmente, pela formação de ramificações de cadeia. Desta forma, a técnica de GPC revela que o extensor de cadeia é reativo com o PLA.

Curvas de GPC para amostras da blenda 75PLA/25PBAT são mostradas na Figura 40, onde são comparadas amostras da blenda processada em homogeneizador Drais com e sem adição de Joncryl ADR-4368 e amostra com Joncryl ADR-4368, processada em reômetro de torque. Na Figura 40 foram adicionadas as curvas dos polímeros puros para demonstrar que na blenda parece ocorrer a superposição das curvas dos polímeros originais. Verifica-se no lado esquerdo das curvas um ombro correspondente ao pico do PBAT.

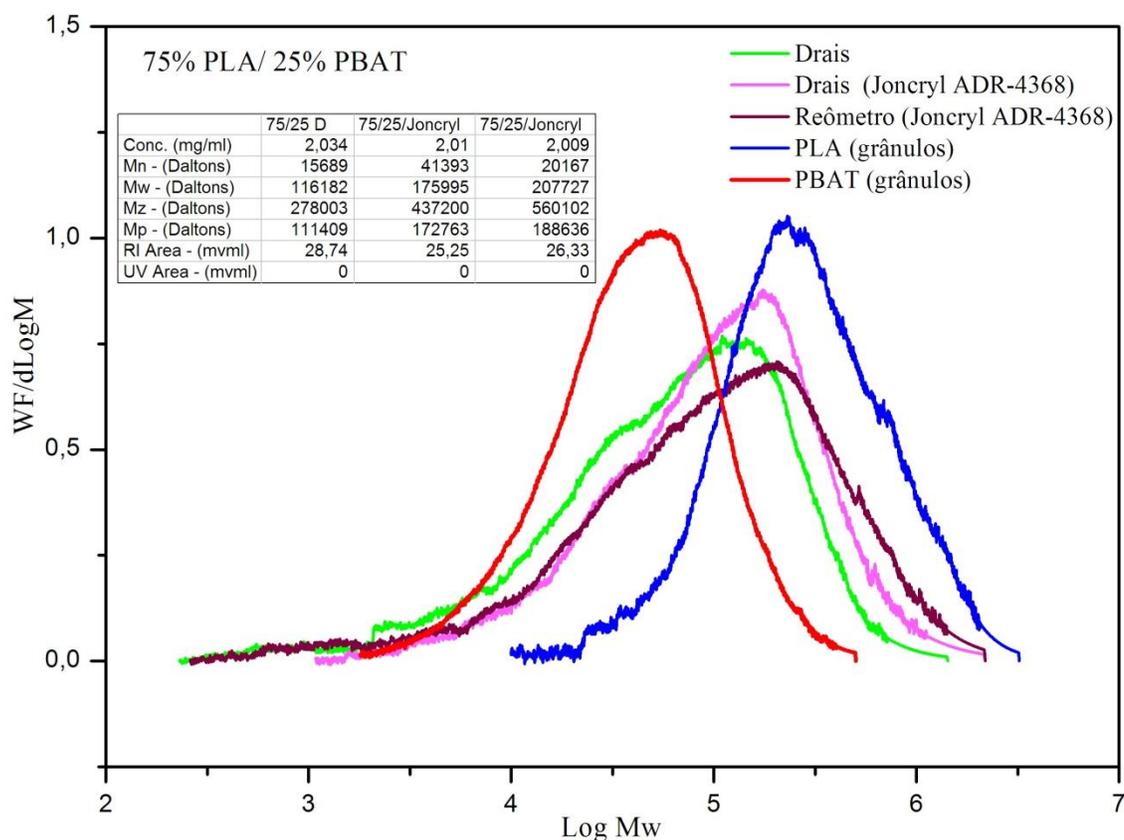


Figura 40. Curvas de GPC da blenda 75PLA/25PBAT com diferentes processamentos.

Na blenda 75PLA/25PBAT, o extensor de cadeia também promoveu aumento na massa molar. Na blenda processada em homogeneizador Drais, M_n e M_w equivalem a 15.000 g/mol e 116.000 g/mol respectivamente. Quando Joncryl ADR-4368 é adicionado há aumento em 62% em M_n (176.000 g/mol) e 34% em M_w . Contudo, quando a blenda é processada em reômetro de torque, o valor de M_n diminui em 51% e M_w sofre aumento de 15%, gerando aumento no valor de PDI. Mesmo com a diminuição de M_n , no processamento por reômetro de torque, o extensor de cadeia pode ter promovido ramificações de cadeia, pois M_w e PDI sofreram aumento.

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Com objetivo de verificar a morfologia de blendas de PLA/PBAT, foram realizadas análises de SEM. As micrografias foram obtidas de corpos de prova processados por injeção e as superfícies criofraturadas das blendas PLA/PBAT, processadas em homogeneizador Drais e reômetro de torque são mostradas a seguir. Amostras com e sem adição do extensor de cadeia são comparadas para verificar o efeito de Joncryl ADR-4368 sobre a morfologia de fase e adesão entre PLA e PBAT. A Figura 41 apresenta micrografias da blenda 25PLA/75PBAT.

Na Figura 41 se observa que a blenda 25PLA/75PBAT apresenta a fase de PLA dispersa na matriz de PBAT. Verifica-se que a dispersão ocorre de maneira não homogênea e há presença de grandes domínios de PLA. Nota-se que adesão interfacial entre os dois polímeros não é muito eficiente, pois ocorre descolamento dos domínios da fase dispersa. Há ainda, cavidades ovais presentes na matriz de PBAT que são geradas após a criofratura. Com a adição do extensor de cadeia, uma dispersão mais homogênea da fase de PLA foi observada. Também ocorre diminuição de tamanho de domínios de PLA dispersos na matriz de PBAT.

Na blenda 25PLA/ 75PBAT, pode-se verificar que o efeito do extensor de cadeia na morfologia da blenda processada em reômetro de torque foi menos pronunciado. Embora haja efeito de diminuição de domínios, a morfologia da superfície criofraturada é menos homogênea, quando comparada ao processamento por homogeneizador Drais.

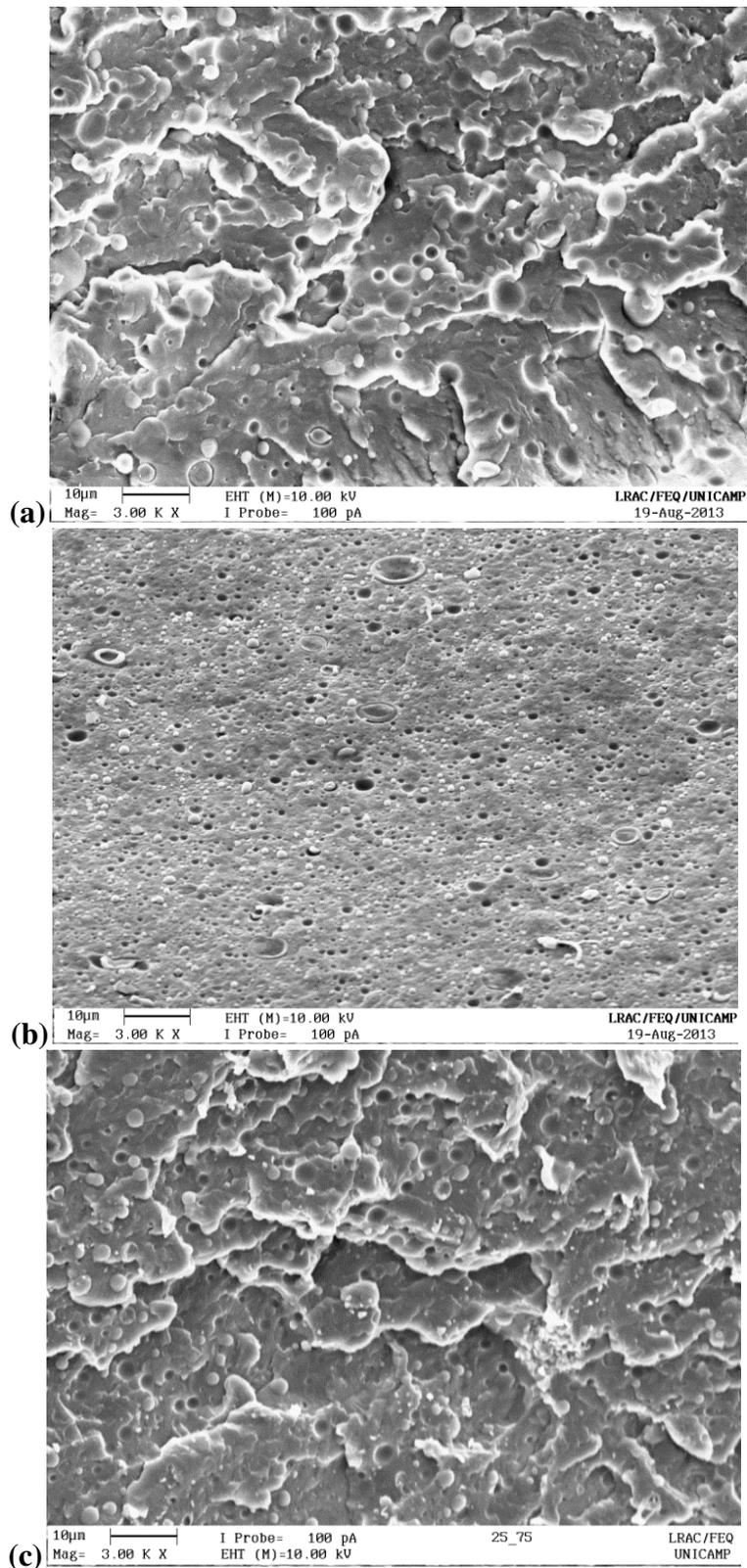


Figura 41. Micrografias de criofratura de corpos de prova de blendas 25PLA /75PBAT (a) processada em homogeneizador Drais, (b) com Joncryn ADR-4368 processada em homogeneizador Drais, (c) com Joncryn ADR-4368 processada em reômetro de torque.

A Figura 42 apresenta micrografias de criofraturas de corpos de prova da blenda 50PLA/50PBAT. Nesta blenda, a identificação da matriz polimérica em relação à fase dispersa não é evidenciada, devido aos dois polímeros estarem presentes na mesma quantidade. Ocorrem diferentes tipos de domínios, com variação de tamanho e forma. Há a presença de cavidades e esferas da fase dispersa, de tamanho muito reduzido. Também se verifica a presença de domínios maiores, de forma oval que se distribuem sob a matriz. Na blenda 50PLA/50PBAT, o extensor de cadeia promove uma notável diminuição de domínios da fase dispersa.

Na Figura 42 é observada uma morfologia semelhante com a adição do extensor de cadeia, tanto para amostras processadas em reômetro de torque, quanto para amostras processada em homogeneizador Drais. Neste caso observa-se diminuição de domínios gerada pelo extensor de cadeia.

A Figura 43 apresenta micrografias de blendas 75PLA/25PBAT. Pelas micrografias, observa-se uma superfície de morfologia mais lisa e uniforme. Esta composição apresenta uma distribuição mais homogênea de PBAT na matriz de PLA e os domínios da fase dispersa são, notavelmente, menores comparativamente com as demais blendas. O extensor de cadeia promove uma dispersão ainda mais homogênea de domínios e uma melhora na adesão interfacial entre os dois polímeros, sendo observada redução no número de cavidades geradas pela criofratura.

A amostra da blenda 75PLA/25PBAT processada em reômetro de torque (Fig.43 c), com 1% de extensor de cadeia apresenta morfologia semelhante à da amostra processada em homogeneizador Drais (Fig.43 b). Porém, há presença de cavidades, que tornam a morfologia menos homogênea e lisa.

Em geral, quando PLA está presente em maior concentração na blenda há uma adesão interfacial mais favorável e melhor dispersão de domínios. Quando PBAT está presente em maior concentração, a dispersão de domínios de PLA na matriz de PBAT se mostra menos homogênea.

Yeh *et al.*, (2009) observaram que em concentração de PBAT igual ou inferior à 2,5% não ocorre uma separação de fases evidente, já para concentração igual ou superior a 5%, se mostra imiscível e apresenta separação de fases com o PLA.

Resultados semelhantes de diminuição dos domínios esféricos e maior uniformidade foram obtidos por Kumar *et al.*, (2010) com adição de 5% de GMA às blendas de PLA/PBAT e por Dong *et al.*, (2013), com a incorporação de 1% de Joncryl ADR-4368 às blendas de PLA/PBAT, contendo 20% de PBAT.

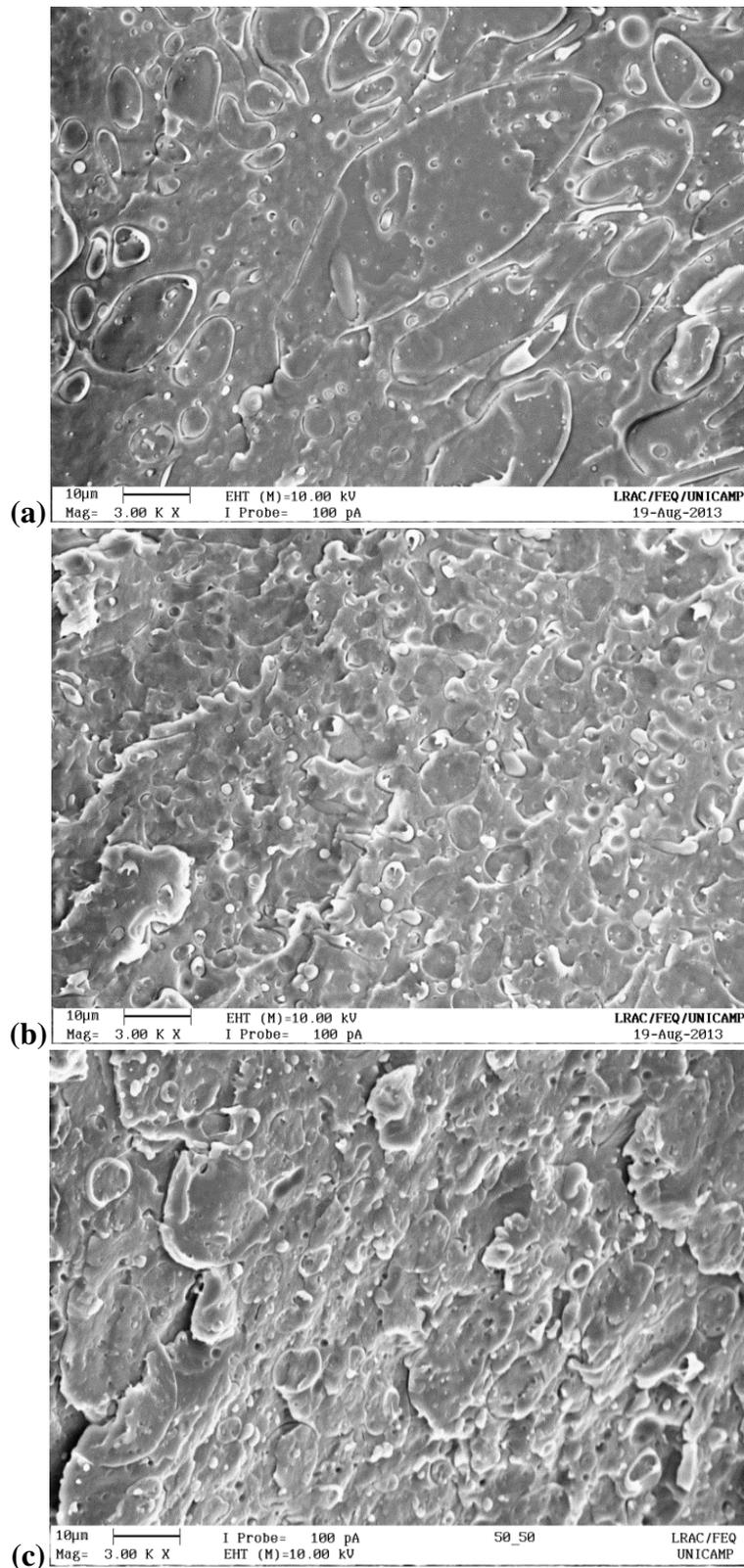


Figura 42. Micrografias de criofratura de corpos de prova de blendas 50PLA /50 PBAT (a) processada em homogeneizador Drais, (b) com Joncryn ADR-4368 processada em homogeneizador Drais, (c) com Joncryn ADR-4368 processada em reômetro de torque.

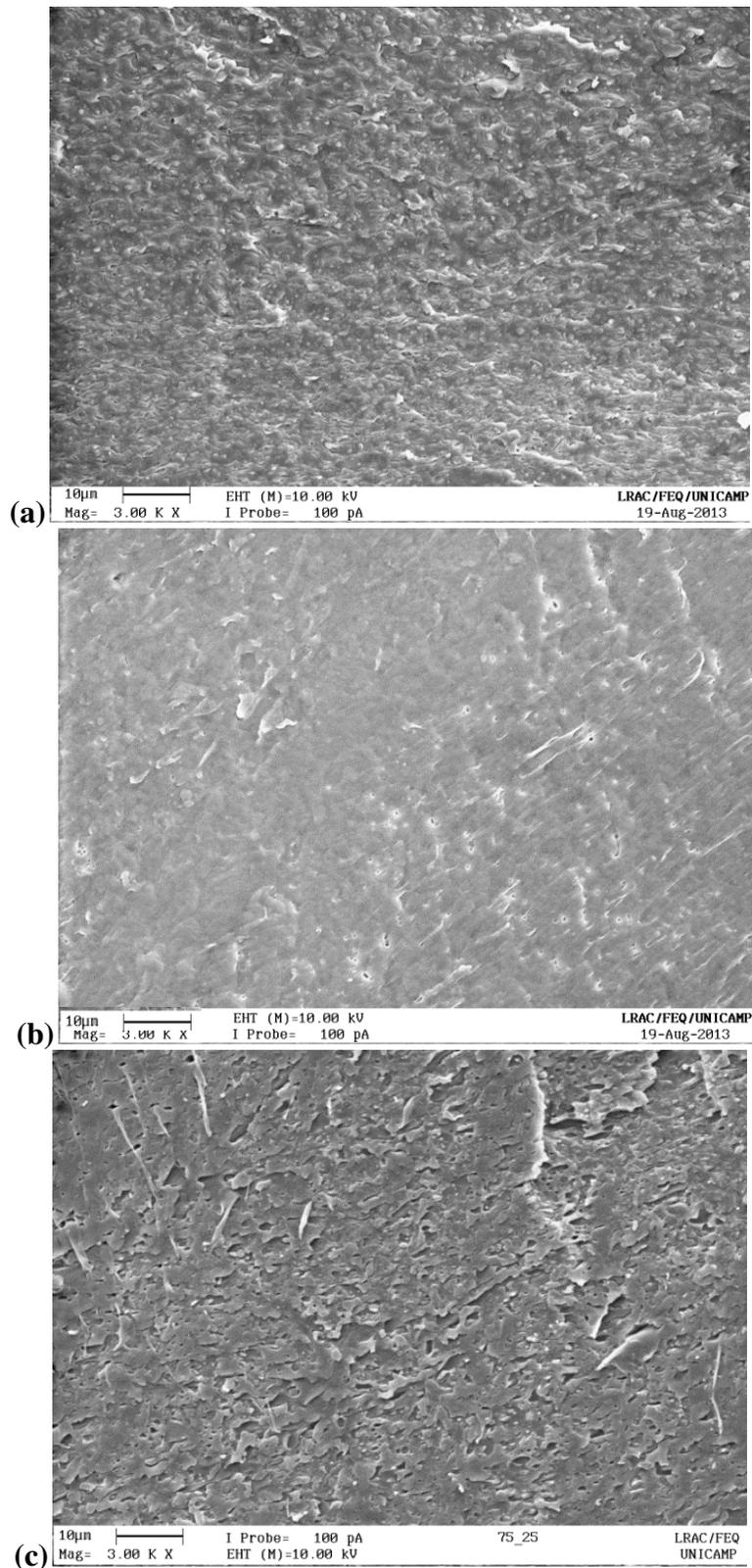


Figura 43. Micrografias de criofratura de corpos de prova de blendas 75PLA /25PBAT (a) processada em homogeneizador Drais, (b) com Joncryn ADR-4368 processada em homogeneizador Drais, (c) com Joncryn ADR-4368 processada em reômetro de torque.

Superfícies de corpos de prova fraturados pelo teste de resistência ao impacto Izod também foram analisadas por SEM. A Figura 44 mostra micrografias de blendas processadas em homegeneizador Drais, com e sem adição do extensor de cadeia Joncryl ADR-4368.

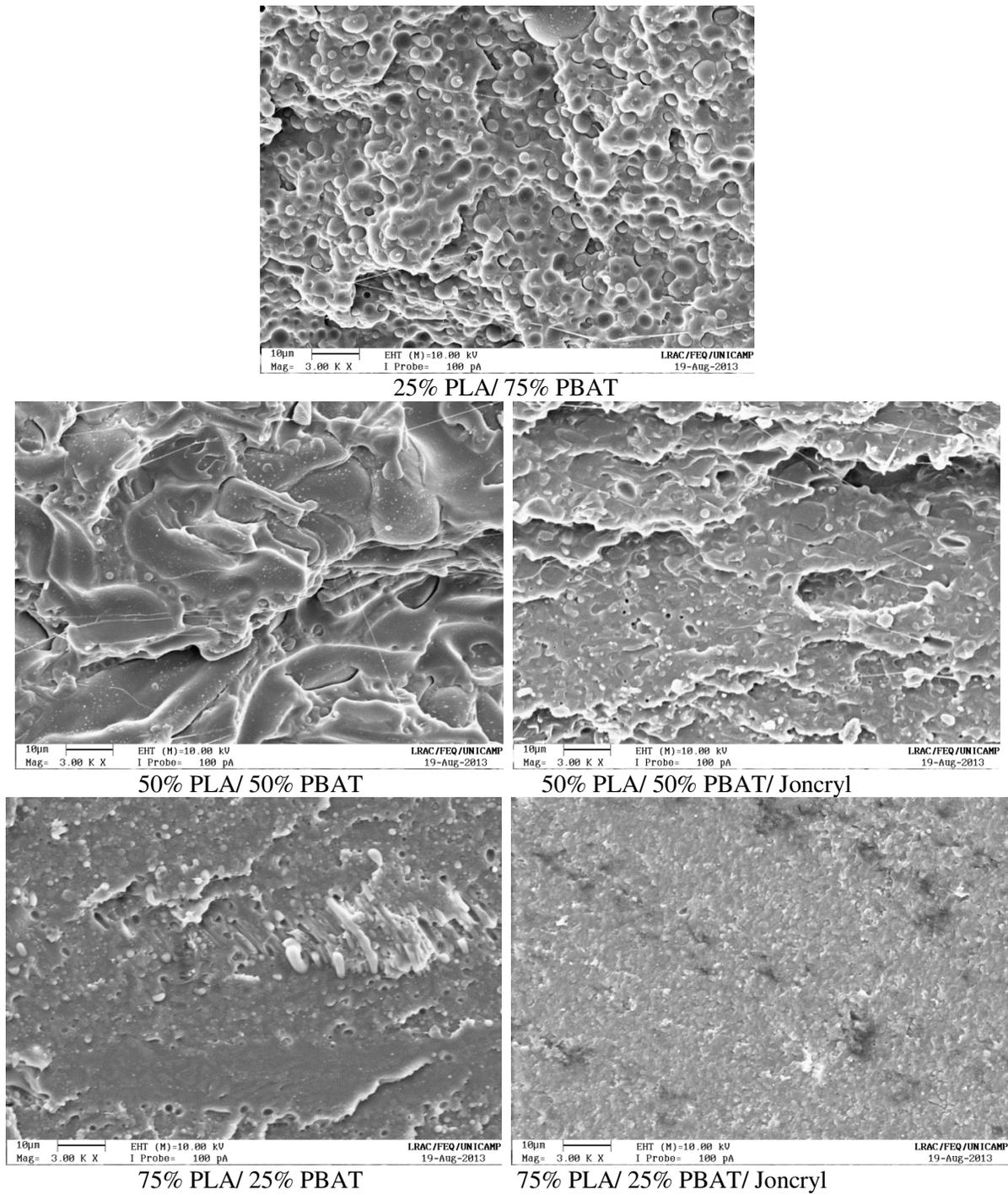


Figura 44. Micrografias de fratura de impacto de corpos de prova processados em homogeneizador Drais e injetora.

No teste de resistência ao impacto Izod, a blenda 25PLA/75PBAT com 1% de Joncryl ADR-4368 não sofreu fratura. Portanto, na Figura 44 é somente mostrada a superfície de fratura da blenda 25PLA/ 75PBAT sem extensor de cadeia.

Pelas superfícies fraturas por teste de resistência ao impacto Izod verifica-se uma morfologia característica de fratura frágil em todas as blendas. Na blenda 25PLA/75 PBAT há a presença de variados tamanhos de domínios de PLA na matriz de PBAT. Pela micrografia de fratura de impacto observa-se ocorrência de cavidades na matriz e presença de domínios esféricos bem definidos.

A blenda 50PLA/50PBAT apresenta separação de fases entre os dois polímeros, sem uma prevalência de um polímero como a matriz e outro como fase dispersa. A adição de 1% do extensor de cadeia à blenda promoveu mudanças evidentes na superfície de fratura de impacto. O extensor de cadeia favoreceu uma maior homogeneidade na superfície de fratura por impacto e a obtenção de uma superfície mais lisa, com diminuição nos tamanhos das cavidades e depressões na superfície de fratura.

Na blenda 75PLA/25PBAT o extensor de cadeia também promove maior homogeneidade e presença de uma superfície de fratura por impacto de aparência mais lisa e tamanho de domínios da fase dispersa reduzido.

A característica reológica dos polímeros que compõem a blenda é um dos fatores que influenciam na obtenção da morfologia. A formação da fase dispersa, que ocorre durante o processamento, está relacionada ao processo de deformação e de quebra de gotas, seguida pela cominuição até se atingir o diâmetro de gota.

No processamento em reômetro de torque, observa-se a maior viscosidade do PLA, devido ao maior torque apresentado no estado estacionário do processamento. O PBAT é menos viscoso, necessitando menor torque para que ocorra fusão. Devido à menor viscosidade do PBAT, as gotas são quebradas mais facilmente e geram menores tamanhos de domínios da fase dispersa. Desta forma, observa-se uma melhor dispersão de fases na blenda 75PLA/25PBAT. Na blenda 25PLA/75PBAT, o PLA é a fase dispersa e apresenta domínios maiores, devido à sua maior viscosidade em relação ao PBAT

Pode-se verificar que em todas as blendas em que foi adicionada a concentração de 1% de Joncryl ADR-4368 ocorreu redução no tamanho médio de partículas da fase dispersa. Desta forma, se nota que o extensor de cadeia influi de maneira significativa no tamanho e distribuição

da fase das blendas, melhorando a adesão entre as fases. Estes efeitos foram mais pronunciados na blenda 75PLA/25PBAT.

4.2.7 Ensaio de resistência à tração

PLA, PBAT e blendas foram submetidas a ensaios para determinação de suas propriedades mecânicas. Determinou-se o módulo de elasticidade, a tensão na ruptura e a deformação na ruptura dos corpos de prova. Foram comparadas as propriedades mecânicas de amostras processadas em homogeneizador Drais e amostras processadas em reômetro de torque. No processamento por reômetro de torque foram analisadas somente amostras com 1% de Joncryl ADR-4368. Os resultados dos ensaios são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Resultados do ensaio de resistência à tração a 5 mm/min de corpos de prova preparados em homogeneizador Drais em reômetro de torque.

PLA/PBAT(%)	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
100/0	3001 ± 266	65,0 ± 2,0	2,6 ± 0,6
100/0 /Joncryl	3022 ± 109	64,0 ± 3,0	2,2 ± 0,4
100/0 /Joncryl (reômetro)	3094 ± 132	63,4 ± 1,9	1,9 ± 0,5
75/25	2087 ± 195	42,0 ± 3,0	2,0 ± 0,5
75/25/Joncryl	1920 ± 149	42,9 ± 2,6	2,2 ± 0,9
75/25/Joncryl (reômetro)	2326 ± 254	38,6 ± 1,8	1,7 ± 0,4
50/50	803 ± 13	19,2 ± 0,5	4,3 ± 0,8
50/50/Joncryl	702 ± 88	21,4 ± 0,7	10,2 ± 0,9
50/50/Joncryl (reômetro)	473 ± 33	13,4 ± 0,7	5,3 ± 0,9
25/75	184 ± 83	10,2 ± 0,4	19,6 ± 3,8
25/75/Joncryl	177 ± 11	11,2 ± 0,3	101 ± 43
25/75/Joncryl (reômetro)	156 ± 19	10,1 ± 0,1	61,6 ± 10,4
0/100	104 ± 13	-	-
0/100/Joncryl	102 ± 3	-	-
0/100/Joncryl (reômetro)	88 ± 2	-	-

Pelos resultados do ensaio de resistência à tração se pode observar propriedades mecânicas distintas entre PLA e PBAT. Verifica-se que o PLA é um material rígido, com alto módulo de elasticidade. A fragilidade do PLA é observada a partir do baixo alongamento na ruptura. O PBAT apresenta boa flexibilidade, com baixo módulo de elasticidade e alto alongamento na ruptura.

Devido à maior flexibilidade do PBAT, as amostras deste polímero não romperam no ensaio de tração a velocidade de 5 mm/min, dentro do intervalo de 30 segundos a 5 minutos, conforme determina a norma ASTM D638-10. Para adequar-se à norma, o teste de tração das amostras de PBAT foi interrompido após 5 minutos de ensaio.

Para determinar o alongamento na ruptura do PBAT foi realizado o ensaio de tração a 50 mm/min. Nesta velocidade, a amostra de PBAT se rompe dentro do tempo previsto pela norma. A Tabela 18 indica os resultados obtidos no ensaio de resistência à tração do PBAT.

Tabela 18. Resultados do ensaio de resistência à tração do PBAT a 50 mm/min.

PLA/PBAT(%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
0/100	100 ± 12	526 ± 21	12,7 ± 0,7
0/100/Joncryl	95 ± 17	702 ± 47	15,9 ± 0,7

Pelos resultados da Tabela 18 observa-se que o extensor de cadeia não promoveu alterações significativas nas propriedades do PBAT.

O PLA não sofreu alteração significativa para o módulo de elasticidade com a adição de Joncryl ADR-4368 ou com processamentos diferentes. Observa-se que o aumento na quantidade de PBAT promove diminuição no módulo de elasticidade nas blendas, o que era esperada dada a flexibilidade do PBAT. A blenda 75PLA/25PBAT apresentou módulo de elasticidade 30% menor que o PLA, enquanto a blenda 25PLA/75PBAT apresentou módulo de elasticidade 94% menor em relação ao PLA puro. O Gráfico do módulo de elasticidade das amostras é apresentado na Figura 45.

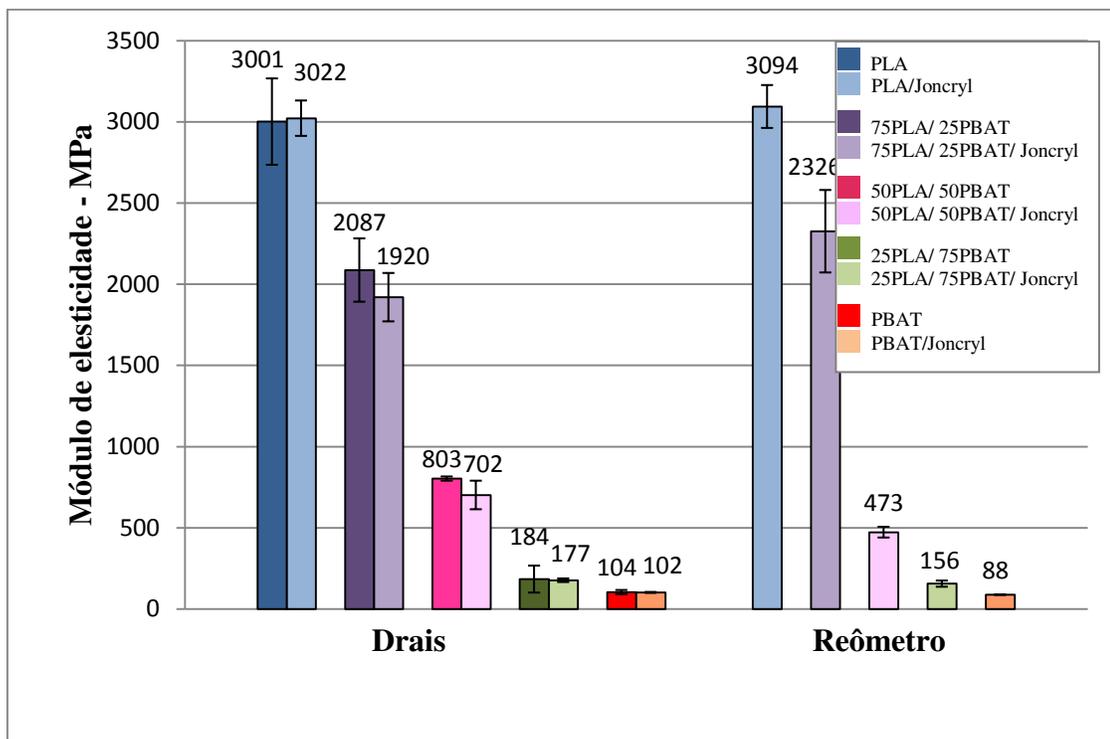


Figura 45. Módulo de elasticidade de amostras processadas em homogeneizador Drais e reômetro de torque.

Kumar *et al.*, (2010) relatou diminuição do módulo de elasticidade com a incorporação de 15 a 25% de PBAT ao PLA, associando este comportamento à presença de uma fase elastomérica que reduz a cristalinidade na matriz de PLA podendo ser confirmada por DSC (JIANG *et al.*, 2006 ; PENG *et al.*, 2010; KUMAR *et al.*, 2010). Resultados de DSC, apresentados na Tabela 11 apontam para a diminuição no grau de cristalinidade do PLA conforme é aumentada a quantidade de PBAT. Porém, este resultado obtido na análise de DSC só foi apresentado em amostras que foram processadas em reômetro de torque.

Outros autores observaram o mesmo comportamento para as blendas de PLA/PBAT (AL-ITRY *et al.*, 2012; MOHANTY *et al.*, 2010; KUMAR *et al.*, 2010). A redução no módulo de elasticidade com aumento da quantidade de PBAT pode revelar um aumento de flexibilidade desejada, mas também pode ser causada pela incompatibilidade entre os constituintes da blenda, por isto a necessidade da análise dos demais resultados das propriedades mecânicas.

Segundo Coltelli *et al.*, (2008) o PBAT induz a diminuição no módulo de elasticidade, que está associada à formação de um sistema multifásico tendo o PLA como matriz. Este fato pode estar associado à imiscibilidade entre os polímeros e a maior separação de fases ocasionada

pelo aumento de PBAT nas amostras. Micrografias das superfícies criofraturadas das blendas revelaram maior separação de fases com aumento da proporção de PBAT. A blenda com menor quantidade de PBAT (75PLA/25PBAT) apresentou morfologia mais uniforme, indicando maior compatibilidade, justificando os valores do módulo de elasticidade, que embora reduzidos pela presença do PBAT, são próximos aos valores do PLA.

O extensor de cadeia Joncryl ADR-4368 promoveu uma leve diminuição do módulo de elasticidade em todas as amostras, exceto para o PLA, que teve um pequeno aumento no módulo. Este resultado era esperado já que a análises de GPC realizadas apontam um aumento na massa molar do PLA com a incorporação do extensor de cadeia. Najafi *et al.* (2012) também observaram o aumento no módulo de elasticidade do PLA com adição de 1% de Joncryl e justificaram ser devido ao aumento da massa molar gerado por ramificações de cadeia.

Kumar *et al.*(2010), utilizando o extensor de cadeia GMA observaram aumento no módulo de elasticidade das blendas de PLA/PBAT com a incorporação de 5% de GMA e relacionaram este aumento à formação de ligações éster entre o PLA, PBAT e GMA. Para Al-Itry *et al.* (2012) o módulo de elasticidade de blendas 80PLA/20PBAT aumentou com a adição de 0,25 e 0,5% de Joncryl ADR-4368, onde utilizaram processamento por extrusão com dupla rosca e descreveram a formação de ligações éster entre PLA, PBAT e Joncryl.

Ao comparar os resultados de amostras com 1% de Joncryl ADR-4368, processadas em reômetro de torque e homogeneizador Drais são observadas algumas diferenças. Verifica-se que o módulo de elasticidade sofre aumento na blenda 75PLA/25PBAT para o processamento em reômetro de torque. Entretanto, nas blendas 50PLA/50PBAT e 25PLA/75PBAT o módulo de elasticidade é reduzido.

O aumento do módulo de elasticidade está relacionado ao aumento da massa molar e da cristalinidade da matriz polimérica. O aumento na massa molar gerado pelo extensor de cadeia atua no aumento dos emaranhamentos das cadeias poliméricas, restringindo a movimentação das cadeias. O grau de cristalinidade atua da mesma forma, restringindo a movimentação molecular. À medida que o grau de cristalinidade aumenta, o módulo de elasticidade e a dureza também aumentam. A partir da análise de DSC observa-se que grau de cristalinidade do PLA nas blendas, nos corpos de prova é muito pequeno e pouca influência poderia ter nos resultados mecânicos.

Análises de GPC também mostram aumento na massa molar do PLA, gerada pela incorporação do extensor de cadeia no processamento em reômetro de torque. A blenda

75PLA/25PBAT também apresentou maior aumento em Mw em relação à amostra processada em homogeneizador Drais.

A Figura 46 apresenta os resultados da tensão de ruptura. Além da diminuição do módulo de elasticidade, também é verificada a diminuição da tensão de ruptura em amostras com maior quantidade de PBAT.

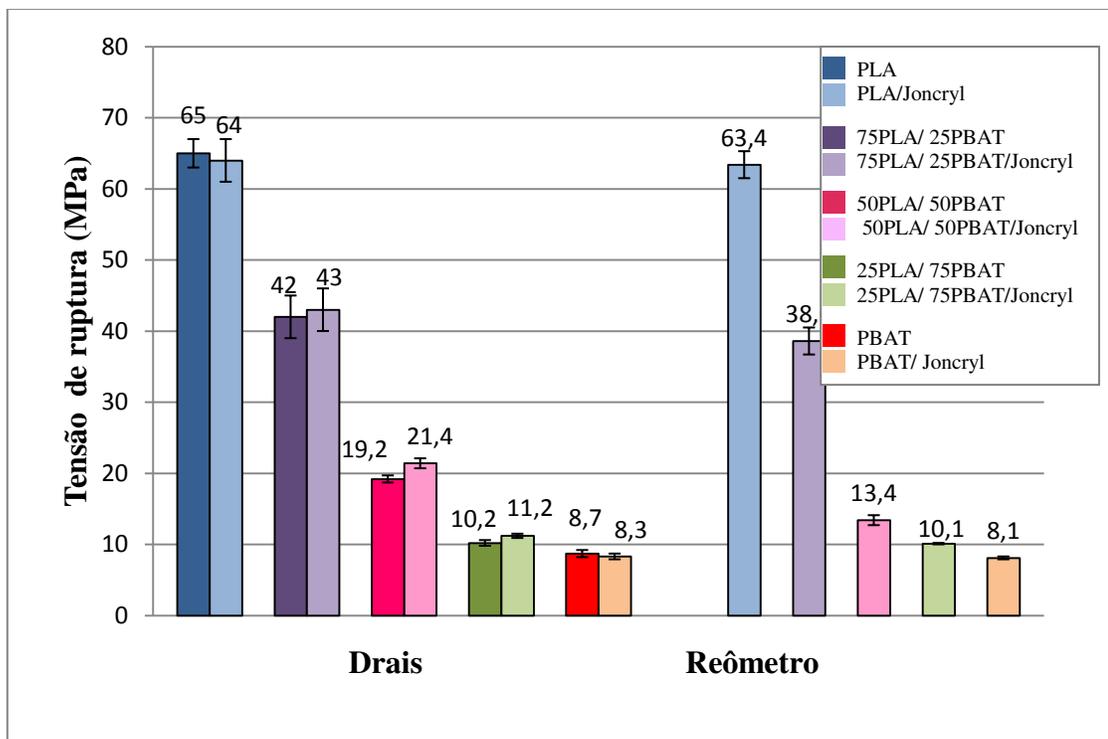


Figura 46. Tensão de ruptura de amostras processadas em homogeneizador Drais e reômetro de torque.

A redução na tensão de ruptura seria esperada desde que os valores fossem intermediários e coerentes com a concentração da cada componente. Entretanto, observa-se uma redução mais pronunciada na tensão de ruptura da blenda 50PLA/50PBAT, quanto à proporção de PBAT.

Ao comparar os dois tipos de processamento, PLA, PBAT e blendas 75PLA/25PBAT e 25PLA/75PBAT não tiveram variação significativas de tensão de ruptura. Em amostras com extensor de cadeia também é observada pouca alteração nos valores de tensão.

De acordo com Yeh *et al.* (2009), foi observada a diminuição da tensão e o aumento do alongamento na ruptura com o acréscimo de PBAT na matriz de PLA. O mesmo comportamento é observado a partir dos resultados indicados na Tabela 16. Na blenda 75PLA/25PBAT, a tensão

na ruptura é de 42 MPa e o alongamento igual a 2,0%. Na blenda 25PLA/75PBAT, a tensão diminui para 10,2 MPa, enquanto o alongamento aumenta para 19,6%.

Na Figura 47 é apresentado o gráfico de alongamento na ruptura de amostras processadas em homogeneizador Drais e em reômetro de torque.

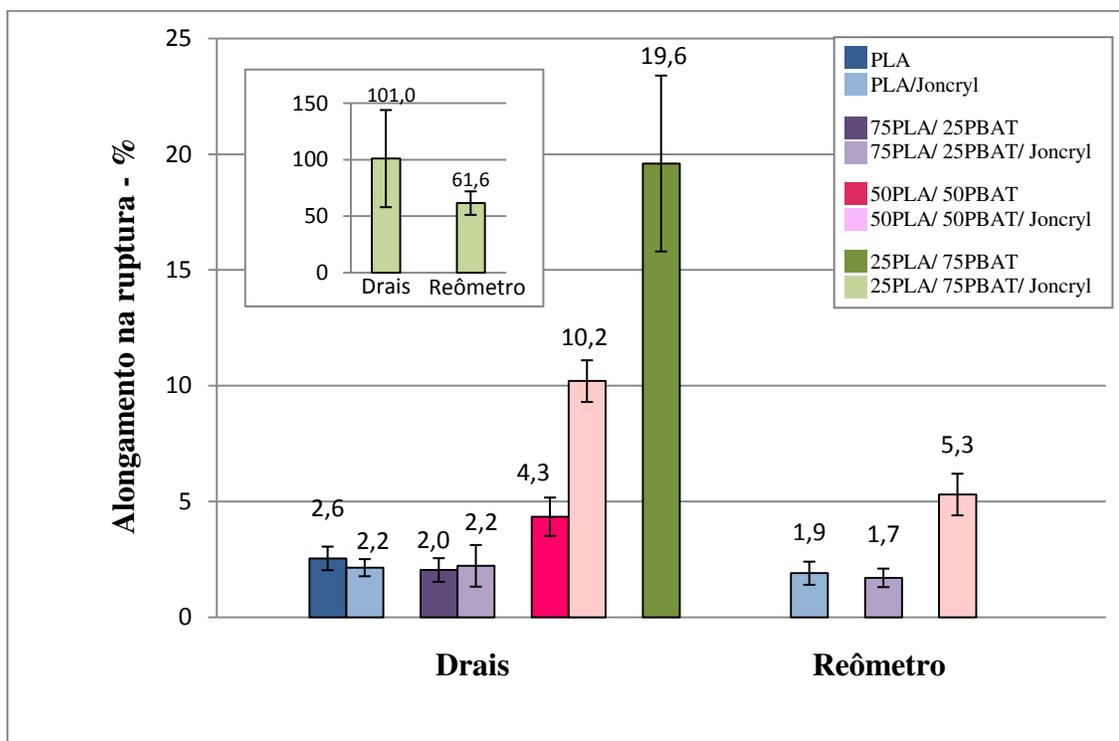


Figura 47. Alongamento na ruptura de amostras processadas em homogeneizador Drais e reômetro de torque.

Verifica-se o aumento do alongamento com o aumento de PBAT nas blendas. Segundo Al-Itry *et al.* (2012) e Coltelli *et al.* (2008) o alongamento na ruptura do PLA é aumentado com a adição de PBAT, indicando que o PBAT pode modificar a característica frágil do PLA. Este aumento no alongamento provavelmente está relacionado à presença de uma fase elastomérica flexível. Kanzawa *et al.* (2010) e Yeh *et al.* (2009), também atribuem ao PBAT o efeito de modificação na fragilidade do PLA.

O extensor de cadeia Joncryl ADR-4368 promoveu pequena redução no alongamento na ruptura do PLA nos dois tipos de processamento. O efeito de redução no alongamento do PLA com Joncryl também foi observado por Najafi *et al.* (2012). O extensor de cadeia promoveu pouca variação no alongamento na ruptura da blenda 75PLA/25PBAT processada em

homogeneizador Drais e no processamento em reômetro de torque. Estes resultados são corentes com a análise de GPC, que aponta um aumento na massa molar do PLA e da blenda 75PLA/25PBAT que contém extensor de cadeia. E nesta blenda o comportamento do PLA é mais pronunciado, pois o PLA é a fase contínua no sistema.

Polímeros com altas massas molares apresentam menor alongamento na ruptura. O aumento na massa molar e a diminuição no alongamento na ruptura no PLA e na blenda 75PLA/25PBAT, processados em reômetro de torque, indicam que este tipo de processamento promoveu maior interação entre o PLA e o extensor de cadeia.

Para Kennedy *et al.*, (1994) e Lin *et al.*, (2002) a existência de cadeias longas e ramificadas aumenta a densidade de entrelaçamento da estrutura do polímero, dificultando o deslizamento e a orientação das cadeias durante o alongamento. Desta forma, o alongamento na ruptura diminui para o PLA contendo extensor de cadeia, levando a uma redução da tenacidade.

Blendas com maior concentração de PBAT apresentam comportamentos diferentes. A blenda 50PLA/50PBAT processada em homogeneizador Drais apresentou alongamento muito maior que a processada em reômetro de torque. A blenda 25PLA/75PBAT teve variações ainda maiores, o alongamento na ruptura aumentou bruscamente para 101% no processamento em homogeneizador Drais e para 61,6% em reômetro de torque quando incorporado extensor de cadeia. A diminuição dos domínios de PLA gerada pelo extensor de cadeia gerou aumento de flexibilidade para todas estas blendas. Para as composições 50PLA/50PBAT, a fase contínua pode ser tanto o PLA como o PBAT, já para a 25PLA/75PBAT a fase contínua é do PBAT e nestes casos a característica de alongamento é governada pela fase do PBAT, observada pela alta flexibilidade. Os valores mais baixos observados pelas amostras processadas em reômetro representam que a interação entre os polímeros é maior e que a resposta do PBAT é mais fortemente influenciada pelo baixo alongamento característico do PLA.

Al-Itry *et al.* (2012) também observaram aumento no alongamento na ruptura com 0,25 e 0,5% de Joncryl ADR-4368. Este efeito foi destacado pelo aumento na compatibilidade gerada pelo extensor de cadeia observado por SEM.

Através da análise da morfologia, obtida por SEM, observa-se que o extensor de cadeia promove uma diminuição de tamanhos de domínios da fase dispersa na matriz polimérica. A morfologia se torna mais homogênea e um aumento na compatibilidade dos polímeros é gerada pela adição do extensor de cadeia, o que explica os maiores valores de alongamento.

Os testes de resistência à tração, em conjunto com a análise morfológica mostram que o processamento em reômetro de torque pode ter favorecido uma maior compatibilidade entre PLA e PBAT. Os testes também apontam para uma melhoria nas propriedades mecânicas gerada pelo extensor de cadeia. De maneira geral, as análises do comportamento mecânico demonstram uma melhor interface entre PLA e PBAT gerada pelo extensor de cadeia, refletida principalmente nas grandes variações dos valores de alongamento na ruptura.

Testes mecânicos complementares, como teste de resistência ao impacto se fazem necessários para um estudo mais aprofundado da ação do extensor de cadeia nas propriedades mecânicas.

4.2.8 Teste de resistência ao impacto Izod

Corpos de prova foram submetidos ao ensaio de resistência ao impacto Izod. A Tabela 19 indica a energia necessária para romper as amostras e o tipo de quebra dos corpos de prova.

Tabela 19. Resistência ao impacto Izod de amostras processadas em homogeneizador Drais e reômetro de torque.

PLA/PBAT (%)	Resistência (J/m ²)	Tipo de quebra
100/0	2716 ± 73	C ¹
100/0 /Joncryn	2464 ± 186	C
100/0 /Joncryn (reômetro)	2959 ± 336	C
75/25	3909 ± 59	C
75/25/Joncryn	5162 ± 45	C
75/25/Joncryn (reômetro)	4993 ± 499	C
50/50	4492 ± 136	C
50/50/Joncryn	8392 ± 106	C
50/50/Joncryn (reômetro)	4883 ± 602	C
25/75	13818 ± 1108	C
25/75/Joncryn	31782 ± 1138	NB ²
25/75/Joncryn (reômetro)	40683 ± 5830	NB ²

1 Quebra completa, na qual a amostra é separada em duas partes.

2 Quebra incompleta, na qual a fratura se estende a menos de 90% da distância entre o vértice e o lado oposto ao entalhe.

Para estar em conformidade com a norma ASTM D256-10, na Tabela 19 não é reportada a energia de quebra do PBAT, já que este material não rompe sob a queda de um pêndulo de 2,7 J. Submeteu-se o PBAT a queda de três tipos de pêndulo (5,4 J; 10,8 J e 21,6 J). Entretanto, a energia de impacto não foi suficiente para romper corpos de prova feitos de PBAT.

O PLA, devido à sua maior fragilidade, apresentou a menor resistência ao impacto dentre as amostras avaliadas, com a incorporação do extensor de cadeia não houve variação significativa na resistência ao impacto.

A Figura 48 apresenta o gráfico comparativo dos resultados obtidos nos ensaios de resistência ao impacto Izod.

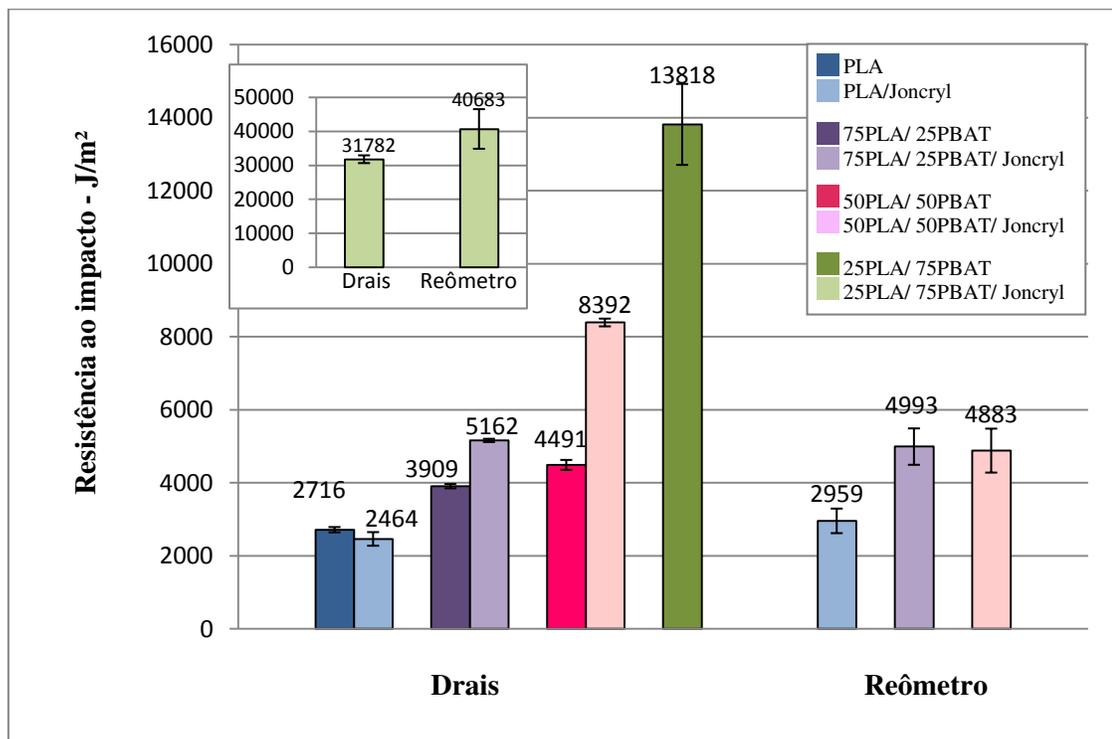


Figura 48. Resistência ao impacto Izod de amostras processadas em homogeneizador Drais e reômetro de torque.

Ao aumentar a concentração de PBAT nas blendas, a energia necessária para romper os corpos de prova também aumenta. Polímeros de baixa massa molar e com temperatura de

transição vítrea próxima à temperatura ambiente, como o PLA, tendem a ser muito frágeis. A incorporação de PBAT, mais flexível, favorece na diminuição de rigidez do sistema.

Com relação à blenda 75PLA/ 25PBAT, o PBAT, em menor quantidade, favoreceu o aumento em 30% na resistência ao impacto do PLA. A incorporação do extensor de cadeia favoreceu um aumento ainda maior, de 47% de resistência ao impacto em relação ao PLA puro. Pela análise morfológica se verifica que a presença de domínios de PBAT na matriz de PLA, favorece para uma maior flexibilidade e resistência. A maior adesão interfacial promovida pelo extensor de cadeia também se reflete no aumento da resistência da blenda. Na blenda 75PLA/25PBAT com 1% de Joncryl ADR-4368, a diferença entre a resistência ao impacto foi de apenas 3% entre os dois processamentos.

Com extensor de cadeia, a blenda 50PLA/50PBAT tem maior resistência quando processada em homogeneizador Drais. Já, em reômetro de torque há pouca variação na resistência com a incorporação de Joncryl ADR-4368. Este efeito deve-se, provavelmente a pouca interface entre os dois polímeros, quando misturados em quantidades iguais, gerando uma grande variação nos resultados.

A blenda 25PLA/75PBAT apresentou a maior resistência ao impacto, embora tenha apresentado um tipo de fratura diferente das demais blendas, havendo quebra incompleta do corpo de prova e por isto os valores numéricos não podem ser comparados.

O aumento na resistência ao impacto pode ser confirmada através de SEM. Pelas micrografias das superfícies fraturadas nos testes de impacto é observado que o extensor de cadeia promoveu uma melhor interface entre os polímeros. As micrografias da superfície de fratura de impacto da blenda 25PLA/75PBAT revelaram uma grande dispersão de domínios de PLA e pouca interface entre as fases. A matriz de PBAT, que é mais flexível foi responsável pela maior resistência ao impacto observada na blenda 25PLA/75PBAT.

Resultados semelhantes foram observados por Jiang *et al.*, (2006), notando que descolamentos da fase dispersa foram identificados na fratura por impacto, e que a presença de fissuras e cavidades apresentadas na morfologia gerada pelo impacto são importantes processos de dissipação de energia envolvidas na fratura. Kumar *et al.*(2010) também relatou resultados semelhantes para as blendas de PLA/PBAT e o aumento da resistência ao impacto com a presença do extensor de cadeia GMA.

Na Figura 48, se verifica que o extensor de cadeia Joncryl ADR-4368 promoveu melhoria na resistência ao impacto de todas as blendas utilizadas neste estudo. Este efeito é a principal evidência da compatibilização entre os dois polímeros, gerada pelo extensor de cadeia.

Quando ocorre o aumento na massa molar, a resistência ao impacto tende a aumentar. Através de análises de GPC se verificou que a blenda 75PLA/25PBAT, com Joncryl ADR-4368 teve M_n reduzido praticamente pela metade no processamento por reômetro de torque, no entanto M_w sofreu aumento em relação à amostra processada em homogeneizador Drais.

Os testes de resistência à tração são coerentes com os resultados apresentados nos ensaios de resistência ao impacto. As amostras que apresentam aumento na resistência ao impacto também apresentam aumento no alongamento e diminuição na tensão de ruptura. As análises das propriedades mecânicas em conjunto com as análises morfológicas apontam para uma melhor interface entre PLA e PBAT gerada pelo extensor de cadeia.

5 CONCLUSÕES

Este estudo mostrou que, embora blendas de PLA/ PBAT sejam imiscíveis, foi possível obter blendas com propriedades superiores ao PLA puro, para o qual características que lhe conferem fragilidade como rigidez e baixa resistência mecânica foram significativamente, melhoradas.

A blenda com 75% de PLA e 25% de PBAT apresentou propriedades mecânicas diferenciadas. O PBAT em menor quantidade, juntamente com o extensor de cadeia, favoreceu aumento na flexibilidade, na resistência ao impacto e à tração e estabilidade térmica do sistema estudado.

Nas blendas com 50% de PLA e 50% de PBAT houve grande variação de propriedades e a blenda com 25% PLA e 75% de PBAT apresentou propriedades semelhantes ao PBAT.

O extensor de cadeia teve influência na distribuição das fases das blendas, promoveu melhor adesão dos polímeros, gerando uma morfologia mais uniforme, sobretudo na blenda 75PLA/25PBAT, sendo evidência de compatibilização.

Ensaio mecânicos e análises morfológicas indicaram que a compatibilidade entre PLA e PBAT, promovida pelo extensor de cadeias, foi pouco influenciada pelo tipo de processamento empregado, mistura em Drais ou reômetro de torque.

O PBAT influenciou no comportamento cristalino do PLA, dificultando sua cristalização. A análise detalhada do comportamento térmico do PBAT foi dificultada pela sobreposição de efeitos gerada pela proximidade das temperaturas em que ocorre a fusão do PBAT e a cristalização a frio do PLA.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Comparação da influência de diferentes tipos de aditivos extensores de cadeia em blendas de PLA/PBAT utilizando processamento por extrusão reativa.
- Obtenção de nanocompósitos com blendas de PLA/PBAT e estudo do comportamento reológico.
- Investigação dos processos de degradação térmica do PLA e blendas PLA/PBAT mediante diferentes tipos de processamento.
- Investigação dos diferentes mecanismos de reação associados às reações de extensão de cadeia em polímeros.

7 REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, M. A.; FLYNN, A.; CHIOU, B. S.; IMAMC, S.; ORTS, W.; CHIELLINI, E. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA/PHB Blends. **Polymer Degradation and Stability**. v. 97, p. 1822-1828, 2012.
- ADAMI, R.; LIPAROTI, S.; IZZOB, L.; PAPPALARDOC, D.; REVERCHONA, E. PLA-PEG copolymers micronization by supercritical assisted atomization. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 72, p. 15– 21, 2012.
- AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v.97, p. 1898-1914, 2012.
- ALBERTSSON, A. C.; VARMA, I. K. Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications. **Biomacromolecules**. v.4, p. 1466-1486, 2003.
- AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. **Macromolecular Bioscience**. v. 4, p. 835–864, 2004.
- BAIMARK, Y.; MOLLOY, R. Synthesis and characterization of poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) copolymers: effects of stannous octoate initiator and diethylene glycol coinitiator concentrations. **Science Asia**. v. 30, p. 327-334, 2004.
- BANK, M.; LEFFINGWELL, J.; THIES, C. The Influence of Solvent upon the Compatibility of Polystyrene and Poly (vinyl methyl ether). **Macromolecules**. v. 4, p. 43-46, 1971.
- BARLOW, J. W.; PAUL, D. R.; Mechanical Compatibilization of Immiscible Blends. **Polymer Engineering Science**. v. 24, p. 525- 534, 1984.
- BENNINGA, H. **A History of Lactic Acid Making: A Chapter in the History of Biotechnology**. Springer, 1990.
- BIKIARIS, D. N.; KARAYANNIDIS G. P. Thermomechanical analysis of chain extended PET and PBT. **Journal Applied Polymer Science**. v. 60, p. 55–61, 1996.
- BORDES, P.; POLLET E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**. v. 34, p. 125–155, 2009.
- BOUDENNE, A.; IBOS, L.; CANDAU, YVES.; THOMAS S. **Handbook of Multiphase Polymer Systems**. John Wiley and Sons, 2011.
- BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Tenacificação do poli (ácido láctico) pela adição do terpolímero (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila). **Polímeros**. v. 22, p. 164-169, 2012.

CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. O.; MASPOCH, M.L. Processing of poly (lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**. v. 95, p. 116-125, 2010.

CHEN, H.; PYDA, M.; CEBE, P. Non-isothermal crystallization of PET/PLA blends. **Thermochimica Acta**. v. 492, p. 61-66, 2009.

COLTELLI, M.B.; MAGGIORE, I. D.; BERTOLDO, M.; SIGNORI, F.; BRONCO, S.; CIARDELLI, F. Poly(lactic acid) Properties as a Consequence of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blending and Acetyl Tributyl Citrate Plasticization. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 110, p. 1250-1262, 2008.

COLTELLI, M. B.; TONCELLI, C.; CIARDELLI, F.; BRONCO, S. Compatible blends of biorelated polyesters through catalytic transesterification in the melt. **Polymer Degradation and Stability**. v. 96, p. 982-990, 2011.

DANNER, R.P.; HIGH, M.S.; **Handbook of Polymer Solution Thermodynamics**, American Institute of Chemical Engineers, 1993.

DRUMRIGHT, R. E.; GRUBER P. R.; HENTON, D. E. Polylactic Acid Technology. **Advanced Materials**. v.12, p. 1841-1846, 2000.

ELMENDORP, J.J. A study on polymer blending microrheology. **Polymer Engineering and Science**. v.26, p.418-426, 1986.

FAVIS, B. D.; **Polymer Blends in Factors Influencing the Morphology of Immiscible Polymer Blends in Melt Processing**. Paul, D. R.; Bucknall. John Wiley & Sons: New York, 2000, vol. 1.

FISHER, E.W.; STERZEL, H.J.; WEGNER, G. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. **Kolloid-Z Z Polymere**. v. 251, p. 980-990, 1973.

FLORY, P. J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. **Journal of Chemical Physics**. v. 10, p. 51-61, 1942.

FLORY, P. J.; **Principles of Polymer Chemistry**, Cornell University Press: Ithaca, 1953, p. 568-576.

FOX, T. G. Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Temperature of a Polymer System. **Bulletin American Physics Society**. v.1, p. 123, 1956.

FRIED, J. R. **Polymer Science and Tecnology**. Prentice Hall: Upper Saddle River, 2003, p. 96-103.

FUKUSHIMA, K. C. ABBATE D. TABUANI , M. GENNARI, CAMINO, G. Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability** . v. 94, p. 1646–1655, 2009.

FUKUSHIMA, K.; WU, M. H.; BOCCHINI, S.; RASYIDA, A.; YANG, M.C. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. **Materials Science and Engineering**. v. 32, p. 1331–1351, 2012.

GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly (Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**. v. 9, p. 63-84, 2001.

GHANBARI, A.; HEUZEY, M.C.; CARREAU, P.J.; TON-THAT, M.T. A novel approach to control thermal degradation of PET/organoclay nanocomposites and improve clay exfoliation. **Polymer**. v. 54, p. 1361-1369, 2013.

GROOT, W.; KRIEKEN, J. V.; SLIEKERSL O.; DE VOS, S. Production and purification of lactic acid and lactide. In: AURAS, R.; LIM, L.; SELKE, S.E.M.; TSUJI, H (Eds). **Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and application**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010, p.3-18.

GU, S.Y.; ZHANG, K.; REN, J.; ZHAN, H. Melt rheology of polylactide/poly(butylenes adipate-co-terephthalate) blends. **Carbohydrate Polymers**. v. 74(1), p. 79-85, 2008.

HARADA, M.; OHYA, T.; IIDA, K.; HAYASHI, H.; HIRANO, K.; FUKUDA, H. Increased Impact Strength of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene succinate) Blend Composites by Using Isocyanate as a Reactive Processing Agent. **Journal of Applied Polymer Science**. v . 106, p.1813-1820, 2007.

HARTMANN, M. H. in KAPLAN D. L. **Biopolymers from Renewable Resources**. Springer-Verlag. Berlin, 1998, p. 367–411.

HERRERA, R.; FRANCO. L.; RODRI'GUEZ-GALA'N, A.; PUIGGALI, J. Characterization and Degradation Behavior of Poly(butylene adipate-co-terephthalate)s. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**. v. 40, p. 4141-4157, 2002.

HOFFMAN, J. D.; WEEKS, J. J. Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene. **Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry**. v. 66, p. 13-28, 1962

HO, C.H.; WANG, C. H.; LIN C.I.; LEE Y. D. Synthesis and characterization of TPO–PLA copolymer and its behavior as compatibilizer for PLA/TPO blends. **Polymer**. v. 49, p. 3902–3910, 2008.

HYON, S.H.; JAMSHIDI, K.; IKADA, Y. Synthesis of polylactides with different molecular weights. **Biomaterials**. v. 16, p.1503-1508, 1997.

HUGGINS, M. L. Theory of High Polymers. **Communication N° 852 from the Kodak Research Laboratories**. v. 64, p. 1712-1719, 1942.

INATA, H.; MATSUMURA, S. Chain Extenders for Polyesters. I. Addition-Type Chain Extenders Reactive with Carboxyl End Groups of Polyesters. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 30, p. 3325-3337, 1985.

JAMSHIDI, K.; HYON, S.H.; IKADA, Y. Thermal characterization of polylactides. **Polymer**. v. 29, p. 2229-2234, 1988.

JAMSHIDIAN, M.; TEHRANY, 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.

JAPON, S.; LUCIANI, A.; NGUYEN, Q. T.; LETEFUER, YVES.; MANSOP, A. E. Molecular Characterization and Rheological Properties of Modified Poly(Ethylene Terephthalate) Obtained by Reactive Extrusion. **Polymer Engineering and Science**. v. 41, p. 1299-1309, 2001.

JIANG, L.; ZHANG, J. **Applied Plastics Engineering Handbook Em: Biodegradable and Biobased Polymers**. Washington: Elsevier Inc., 2011, p. 153.

JOHN, R.P.; NAMPOOTHIRI, K. M.; PANDEY, A. Fermentative production of lactic acid from biomass: an overview on process developments and future perspectives. **Applied Microbiology Biotechnology**. v. 74, p. 524-534, 2007.

KANZAWA, T.; TOKUMITSU, K. Mechanical Properties and Morphological Changes of Poly(lactic acid)/Polycarbonate/Poly(butylene adipate-coterephthalate) Blend Through Reactive Processing. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 121, p. 2908-2918, 2011.

KRAUSE, S., em **Polymer Blends**. PAUL D. R.; NEWMAN, S. Academic Press, New York, v.1, 1978.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; NGOUAJIO, M.; FERNANDEZ, R. T. Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part I: Field study. **Chemosphere**. v. 71, p. 942-953, 2008.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; SELKE, S.; NGOUAJIO, M.; FERNANDEZ, R. T. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. **Polymer Degradation and Stability**. v. 95, p. 2641-2647, 2010.

KIM, W. NY.; BURNS, C. M. Thermal Behavior, Morphology, and the Determination of the Flory-Huggins Interaction Parameter of Polycarbonate-Polystyrene Blends. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 34, p.945-967, 1987.

KOPINKE, F.D.; REMMLER, M; MACKENZIE K.; MILDER, M.; WACHSEN, O. Thermal decomposition of biodegradable polyesters -11. Poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**. v. 53(3), p. 329-342, 1996.

KUMAR, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K.; PARVAIZ, R. M. 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.

LEE, H. S.; KIM, W. N.; BURNS, C. M. Determination of the Flory–Huggins Interaction Parameter of Polystyrene Polybutadiene Blends by Thermal Analysis **Journal of Applied Polymer Science**. v. 64, p. 1301–1308, 1997.

LI, FAXUE.; XU, X.; YU, J.; CAO, A. The morphological effects upon enzymatic degradation of poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate) (PBST). **Polymer Degradation and Stability**. v. 92, p. 1053-1060, 2007.

LIN, S.; GUO, W.; CHEN, C.; MAA, J.; WANG, B. Mechanical properties and morphology of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification. **Materials and Design**.v. 36, p. 604–608, 2012.

LIU, T.Y.; LIN, W. C.; YANG M. C.; CHEN S.Y. Miscibility, thermal characterization and crystallization of poly(L-lactide) and poly(tetramethylene adipate-co-terephthalate) blend membranes. **Polymer**. V. 46, p. 12586–12594, 2005.

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

MARTINO, V. P.; JIMÉNEZ A.; RUSECKAITE, R. A. Processing and Characterization of Poly(lactic acid) Films Plasticized with Commercial Adipates **Journal of Applied Polymer Science**. v. 112, p. 2010–2018, 2009.

MECKING, S. Nature or Petrochemistry?—Biologically Degradable Materials. **Angewandte Chemie International Edition** .v. 43, p. 1078 –1085, 2004.

MENG, Q.; HEUZEY, M.C.; CARREAU, P. J. Control of thermal degradation of polylactide/clay nanocomposites during melt processing by chain extension reaction. **Polymer Degradation and Stability**. v. 97, p. 2010-2020, 2012b.

MENG, B.; DENG, J.; LIU, Q.; WU, Z.; YANG, W. Transparent and ductile poly(lactic acid)/poly(butyl acrylate) (PBA) blends: Structure and properties. **European Polymer Journal**. v. 48, p. 127–135, 2012a.

MIGLIARESI, C.; LOLLIS, A.; FAMBRI, L.; COHN, D. The effect of thermal history on the crystallinity of different molecular weight PLLA biodegradable polymers. **Clinical Materials**. v. 8, p. 111-118, 1991.

NAJAFI, N.; HEUZEY, M.C.; CARREAU, P.J.; WOOD-ADAMS, P. M. Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders. **Polymer Degradation and Stability**. v. 97, p. 554-565, 2012.

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

OZA, H.; THOMPSON, M. R.; HRYMAK, A. N.; LIU, Q. Influence of di-functional versus multi-functional chain extenders on the foamability of a potato starch-based biopolymer. **Starch/Stärke**. v. 00, p. 1–11, 2012.

PAN, P.; ZHU, B.; INOUE, Y. Enthalpy relaxation and embrittlement of poly(l-lactide) during physical aging. **Macromolecules**. v. 40, p. 9664-9671, 2007.

PASSADOR, F.R; PESSAN, L.A.; RODOLFO, A.J. Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. p. 121-132, 2006.

PATRÍCIO, T.; BÁRTOLO, P. Thermal stability of PCL/PLA blends produced by physical blending process. **Procedia Engineering**. v. 59, p. 292 – 297, 2013.

PAUL, D. R.; BARLOW J. W.; KESKKULA, H. Em **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**; Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Kroschwitz, J. I., eds.; J. Wiley & Sons: New York, 1988, vol. 12.

PILLA, S.; KIM, S. G.; AUER, G. K.; GONG, S.; PARK, C. B. Microcellular extrusion foaming of poly(lactide)/poly(butylenes adipate-co-terephthalate) blends. **Materials Science and Engineering**. v. 30, p. 255–262, 2010.

PLUTA, M.; GALESKI, A.; ALEXANDRE, M.; PAUL, M.; DUBOIS, P. Polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: structure and some physical properties. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 86, p. 1497-1506, 2002.

QUERO, E.; MÜLLER, A. J.; SIGNORI, F.; COLTELLI, M.B.; BRONCO S. Isothermal Cold-Crystallization of PLA/PBAT Blends With and Without the Addition of Acetyl Tributyl Citrate. **Macromolecules Chemical Physics**. v. 213, p.36–48, 2012.

RAQUEZ, J. M.; NABAR, Y.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. Novel High-Performance Talc/Poly[(butylenes adipate)-co-terephthalate] Hybrid Materials. **Macromolecular Materials Engineering**. v. 293, p. 310–320, 2008.

REN, J.; FU, H.; REN, T.; YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**. v.77, p. 576–582, 2009.

ROBENSON, L.; **Polymer Blends: A Comprehensive Review**. Hansen, 2007, p. 11-23.

SASATSU, M.; ONISHI, H.; MACHIDA, Y. Preparation of a PLA–PEG block copolymer using a PLA derivative with a formyl terminal group and its application to nanoparticulate formulation. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 294, p. 233–245, 2005.

SCHEIRS, J.; LONG, T. E.; **Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters**. Wiley Series in Polymer Science, Australia, 2005, p. 497-499.

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

SIEGENTHALER, K.O.; KÜNKEL, A.; SKUPIN, G.; YAMAMOTO, M. Ecoflex[®] and Ecovio[®]: Biodegradable, Performance-Enabling Plastics. **Advances in Polymer Science**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. P. 1-46, 2011.

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

SIN, L. T.; RAHMAT, A. R.; RAHMAN W.A.W.A. **Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications**. William Andrew, 2012, p. 11-54.

SINCLAIR, R. G. The Case for Polylactic Acid as a Commodity Packaging Plastic. **Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry**. v. 33 A , p. 585–597, 1996.

SIRISINHA, K.; SOMBOON,W. Melt Characteristics, Mechanical, and Thermal Properties of Blown Film from Modified Blends of Poly(butylenes adipate-co-terephthalate) and Poly(lactide). **Journal of Applied Polymer Science**. v. 124, p.4986–4992, 2012.

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

SOLARSKI, S.; MAHJOUBI, F.; FERREIRA, M.; DEVAUX, E.; BACHELET, P.; BOURBIGOT, S.; DELOBEL, R.; COSZACH P.; MURARIU, M.; FERREIRA, A.D. S.; ALEXANDRE, M.; DEGEE, P.; DUBOIS, P. (Plasticized) Polylactide/clay nanocomposite textile: thermal, mechanical, shrinkage and fire properties. **Journal Material Science**. v. 42, p. 5105–5117, 2007.

Standard Test Method for Physical Dimensions of Solid Plastics Specimens. ASTM International. D5947-11.

Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM International. D638-10.

Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing. ASTM International. D618-08.

Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. ASTM International. D256-10.

Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. ASTM International. D 3418-12.

TAKAYAMA, T.; TODO, M.; TSUJI, H. Effect of annealing on the mechanical properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI polymer blends. **Journal of mechanical behavior of biomedical materials**. V.4, p. 255-260, 2011.

TAUBNER, V.; SHISHOO, R. Influence of Processing Parameters on the Degradation of Poly (L-lactide) During Extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**.v. 79, p. 2128–2135, 2001.

THELLEN, C.; ORROTH, C.; FROIO, D.; ZIEGLER, D.; LUCCIARINI, J.; FARRELL, R.; D'SOUZA, N. A.; RATTO, J. A. Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly(L-lactide) blown films. **Polymer**. v. 46, p. 11716–11727, 2005.

UTRACKI, L. A. . **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. Hanser Publishers, New York, 1989, p. 29-35.

UTRACKI, L.A.; SHI, Z.H. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-Screw extruder. Part I: dispersion and coalescence – A Review. **Polymer Engineering and Science**. v.32, p. 1824-1833, 1992.

VILLALOBOS, M.; AWOJULU, A.; GREELEY T.; TURCO, G.; DEETER, G. Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. **Energy**. v. 31, p. 3227–3234, 2006.

VINK, E. T.H.; KARL, R. R.; GLASSNER, D. A.; GRUBER, P. R. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. **Polymer Degradation and Stability**. v. 80, p. 403–419, 2003.

WACHSEN, O.; PLATKOWSKI, K.; REICHER, T. K. H. Thermal degradation of poly-L-lactide studies on kinetics, modelling and melt stabilization. **Polymer Degradation and Stability**. v. 57(1), p. 87-94, 1997.

WANG Y.; FU C. LUO Y.; RUAN, C.; ZHANG Y.; FU, Y. Melt Synthesis and Characterization of Poly(L-lactic Acid) Chain Linked by Multifunctional Epoxy Compound. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater**. v. 25(5), p. 774-779, 2010.

WENG, Y. X.; JIN, Y. J.; MENG, Q. Y.; WANG, L.; ZHANG, M.; WANG, Y. Z. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-coterephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**. v. 32, p. 918–926, 2013.

WITT, U.; MÜLLER, R. J.; DECKWER, W.D. Biodegradation Behavior and Material Properties of Aliphatic/Aromatic Polyesters of Commercial Importance. **Journal of Environmental Polymer Degradation**. v. 3, p. 81-89, 1995.

WITT, U.; EINING, T.; YAMAMOTO, M.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W. D.; MÜLLER, R. J. Biodegradation of Aliphatic-Aromatic Copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**. v. 44, p. 289-299, 2001.

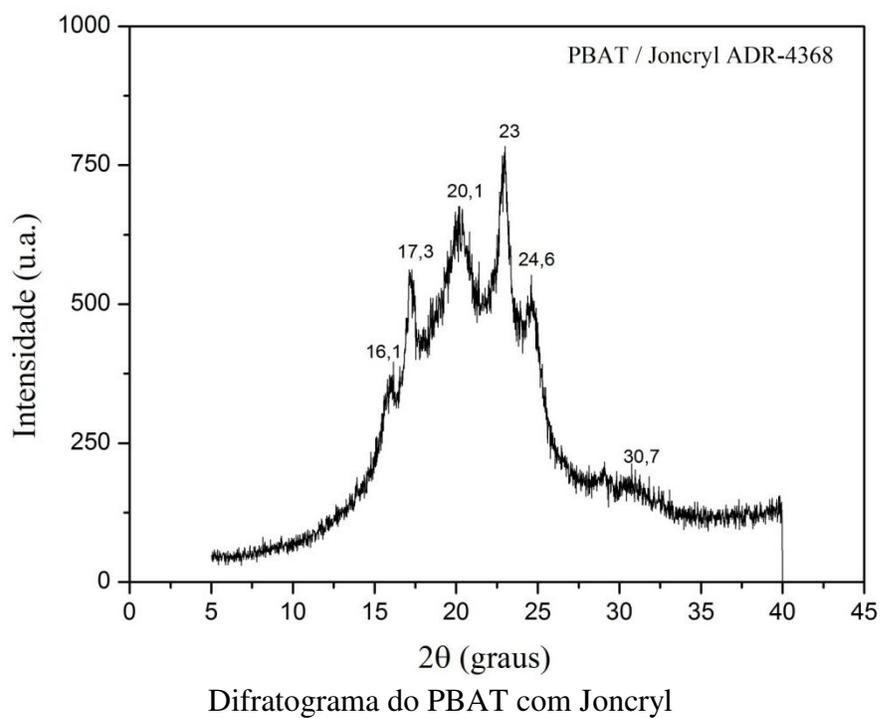
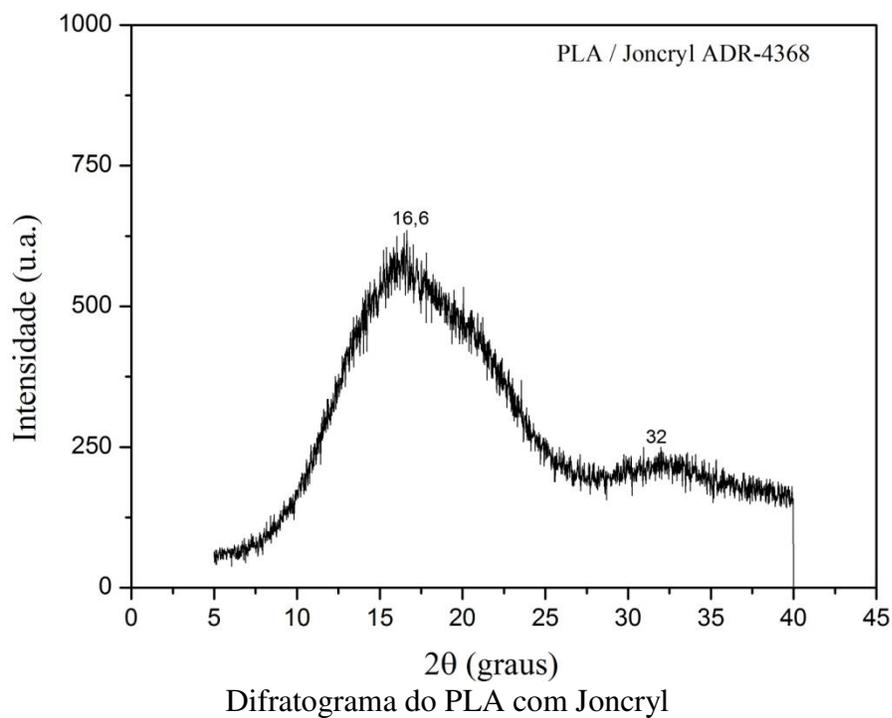
YEH, J.T.; TSOU C.H.; HUANG C. Y.; CHEN K. N.; WU C.S.; CHAI W. L. Compatible and Crystallization Properties of Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 116, p. 680–687, 2010.

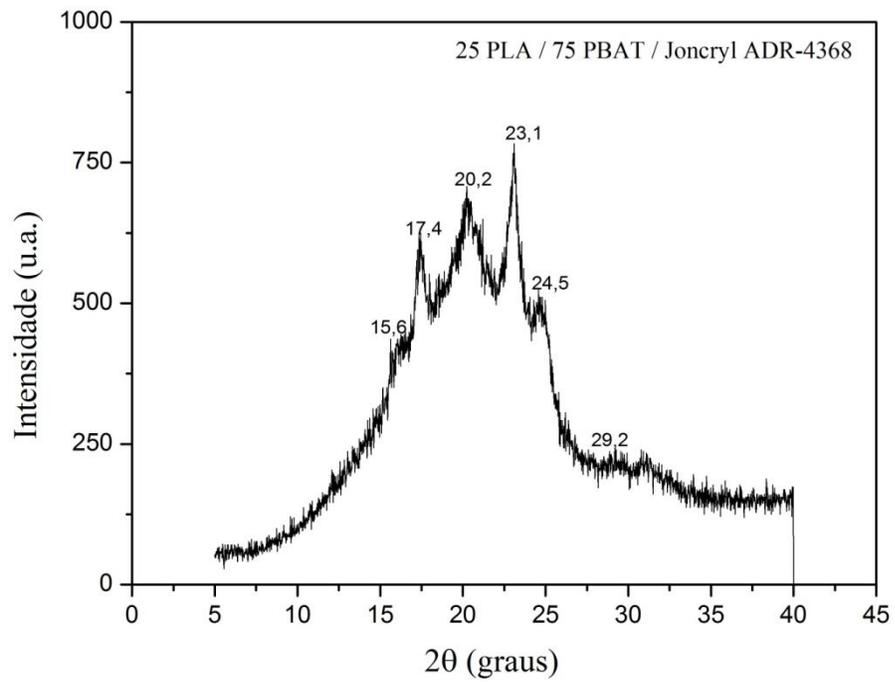
XANTHOS, M. Interfacial Agents for Multiphase Polymer Systems: Recent Advances. **Polymer Engineering and Science**. v. 28, p. 1392-1400, 1988.

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

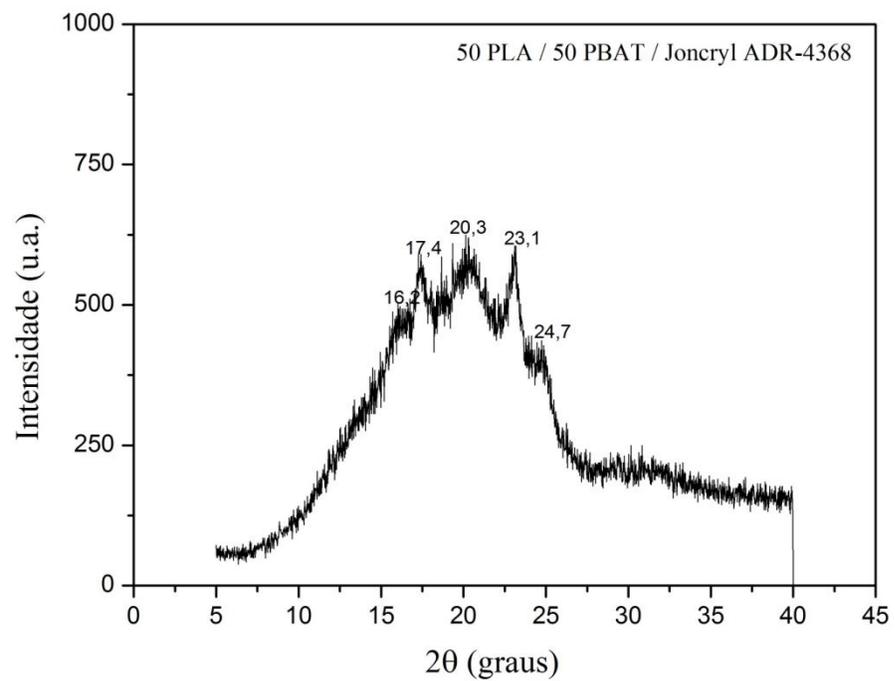
ZHANG, Y.; YUAN, X.; LIU, Q.; HRYMAK, A. The Effect of Polymeric Chain Extenders on Physical Properties of Thermoplastic Starch and Polylactic Acid Blends. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 20, p. 315–325, 2012.

APÊNDICE A – Difratoformas de amostras processadas em reômetro de torque

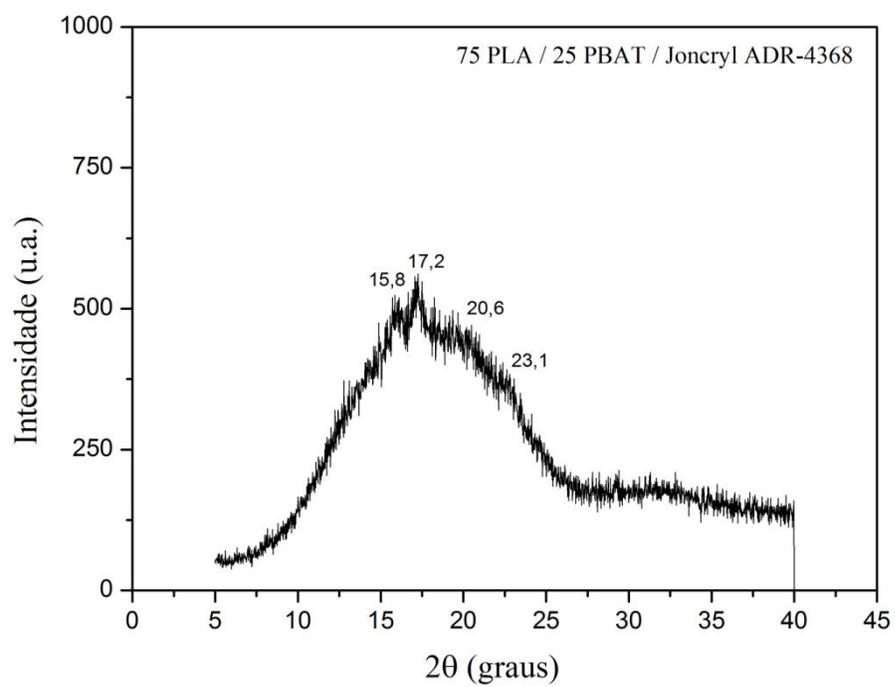




Difratograma da blenda com 25% PLA e 75% de PBAT com Joncryl



Difratograma da blenda com 50% PLA e 50% de PBAT com Joncryl



Difratograma da blenda com 75% PLA e 25% de PBAT com Joncryl

APÊNDICE B – Ensaios de Tração

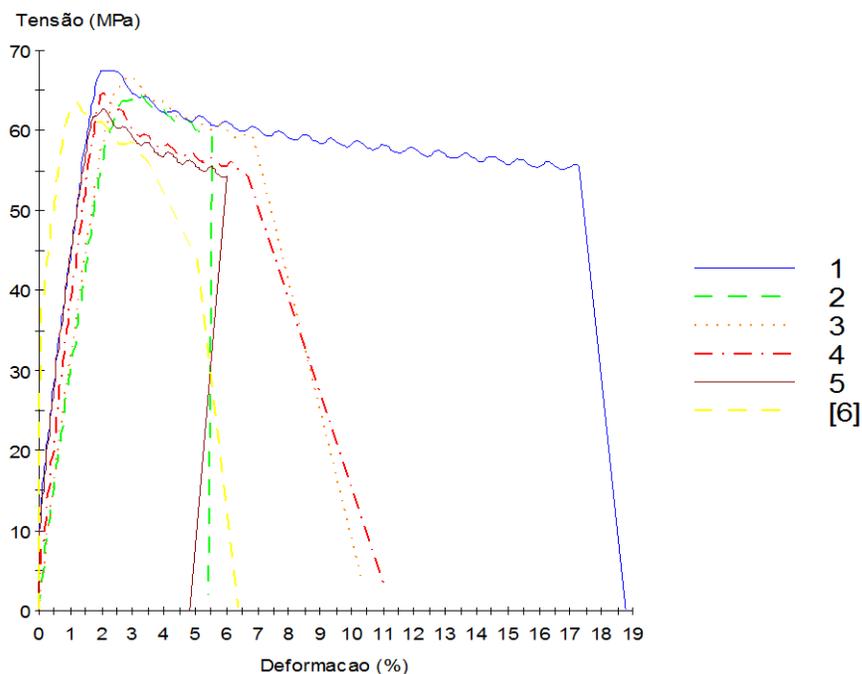
Sample ID: A - 28 de agosto de 2013.mss Test Date: 28/8/2013
 Method: TRACAO COM EXTENSOMETRO Ivi.msm

Amostra A - PLA

Specimen Results:

Specimen #	Largura mm	Espessura mm	Carga Max. no Pico N	Tensao no pico máx. MPa	Deformação na Ruptura %	Alongamento na Ruptura mm	Módulo de Young MPa
1	3,18	3,210	689,2	67,52	2,5	0,25	14426,055
2	3,18	3,210	661,9	64,84	3,2	0,32	3494,687
3	3,18	3,210	683,2	66,93	2,9	0,29	3386,161
4	3,18	3,210	659,9	64,65	2,0	0,20	3743,932
5	3,18	3,210	640,0	62,69	2,1	0,21	14910,669
6	3,18	3,210	648,8	63,56	1,2	0,12	****
Mean	3,18	3,210	663,8	65,03	2,3	0,23	7992,301
Std. Dev.	0,00	0,000	19,2	1,88	0,7	0,07	6098,170

Specimen #	Carga Máx. na Ruptura N	Tensão de Ruptura MPa	Deformação no pico máx. mm/mm	Alongamento no pico máx. mm
1	689,241	67,521	0,025	0,246
2	661,880	64,841	0,032	0,315
3	683,168	66,926	0,029	0,293
4	659,902	64,647	0,020	0,203
5	639,951	62,692	0,021	0,210
6	648,785	63,558	0,012	0,120
Mean	663,821	65,031	0,023	0,231
Std. Dev.	19,160	1,877	0,007	0,070



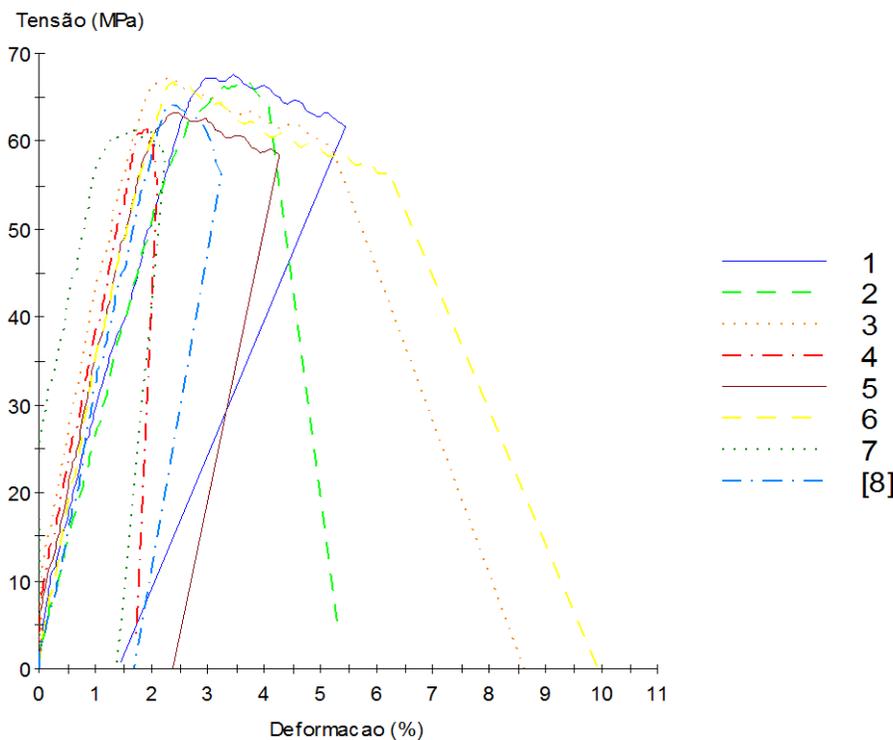
Sample ID: B - 28 de agosto de 2013.mss Test Date: 28/8/2013
 Method: TRACAO COM EXTENSOMETRO Ivi.msm

Amostra B – PLA / JONCRYL

Specimen Results:

Specimen #	Largura mm	Espessura mm	Carga Max. no Pico N	Tensao no pico máx. MPa	Deformação na Ruptura %	Alongamento na Ruptura mm	Módulo de Young MPa
1	3,18	3,210	689,3	67,53	3,5	0,35	4131,554
2	3,18	3,210	685,1	67,12	3,6	0,36	2694,038
3	3,18	3,210	686,2	67,22	2,4	0,24	6347,199
4	3,18	3,210	626,8	61,41	1,9	0,19	5066,088
5	3,18	3,210	646,4	63,32	2,4	0,24	4558,379
6	3,18	3,210	681,8	66,79	2,4	0,24	3633,202
7	3,18	3,210	627,1	61,44	1,6	0,16	****
8	3,18	3,210	654,8	64,15	2,3	0,23	3545,097
Mean	3,18	3,210	662,2	64,87	2,5	0,25	4282,223
Std. Dev.	0,00	0,000	26,7	2,62	0,7	0,07	1187,746

Specimen #	Carga Máx. na Ruptura N	Tensão de Ruptura MPa	Deformação no pico máx. mm/mm	Alongamento no pico máx. mm
1	689,305	67,527	0,035	0,345
2	685,135	67,119	0,036	0,364
3	686,166	67,220	0,024	0,237
4	626,816	61,406	0,019	0,191
5	646,384	63,323	0,024	0,244
6	681,798	66,792	0,024	0,237
7	627,124	61,436	0,016	0,161
8	654,836	64,151	0,023	0,233
Mean	662,196	64,872	0,025	0,252
Std. Dev.	26,742	2,620	0,007	0,070



Sample ID: C - 28 de agosto de 2013.mss Test Date:
 Method: TRACAO COM EXTENSOMETRO Ivi.msm

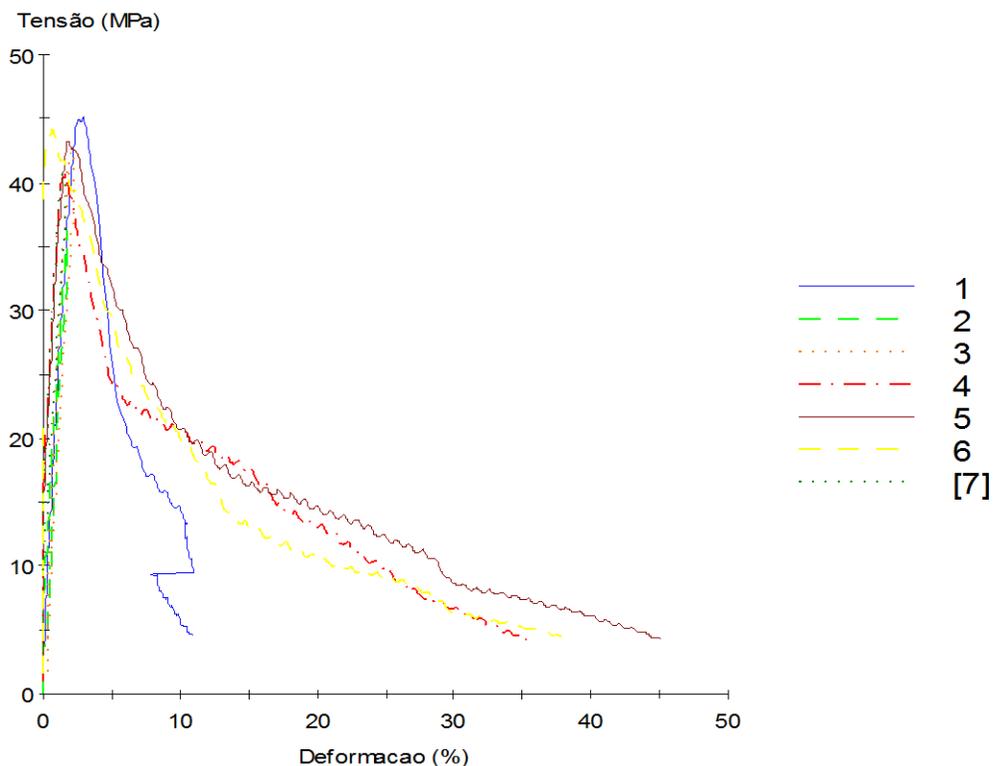
28/8/2013
 Operator: Braskem

Amostra C – 75 PLA / 25 PBAT

Specimen Results:

Specimen #	Largura mm	Espessura mm	Carga Max. no Pico N	Tensao no pico máx. MPa	Deformação na Ruptura %	Alongamento na Ruptura mm	Módulo de Young MPa
1	3,18	3,210	460,9	45,15	2,9	0,29	2524,228
2	3,18	3,210	370,2	36,27	1,8	0,18	8103,158
3	3,18	3,210	437,7	42,88	2,1	0,21	8572,130
4	3,18	3,210	419,3	41,07	1,6	0,16	****
5	3,18	3,210	440,9	43,19	1,8	0,18	12874,100
6	3,18	3,210	450,7	44,15	0,7	0,07	****
7	3,18	3,210	416,8	40,83	1,5	0,15	11934,524
Mean	3,18	3,210	428,1	41,93	1,8	0,18	8801,628
Std. Dev.	0,00	0,000	30,0	2,94	0,7	0,07	4072,663

Specimen #	Carga Máx. na Ruptura N	Tensão de Ruptura MPa	Deformação no pico máx. mm/mm	Alongamento no pico máx. mm
1	460,889	45,151	0,029	0,294
2	370,202	36,267	0,018	0,176
3	437,670	42,876	0,021	0,210
4	419,283	41,075	0,016	0,161
5	440,854	43,188	0,018	0,180
6	450,663	44,149	0,007	0,068
7	416,793	40,831	0,015	0,146
Mean	428,051	41,934	0,018	0,177
Std. Dev.	29,990	2,938	0,007	0,068



Sample ID: D - 28 de agosto de 2013.mss Test Date:
 Method: TRACAO COM EXTENSOMETRO Ivi.msm

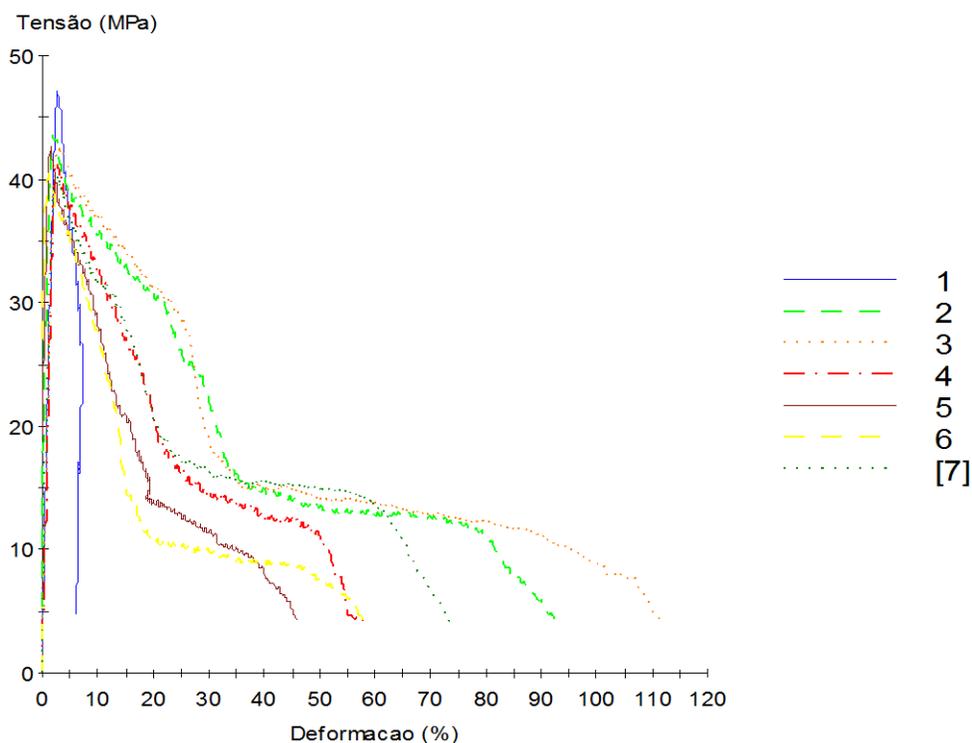
28/8/2013
 Operator: Braskem

Amostra D – 75 PLA / 25 PBAT / JONCRYL

Specimen Results:

Specimen #	Largura mm	Espessura mm	Carga Max. no Pico N	Tensao no pico máx. MPa	Deformação na Ruptura %	Alongamento na Ruptura mm	Módulo de Young MPa
1	3,18	3,210	481,4	47,16	2,8	0,28	2632,745
2	3,18	3,210	445,3	43,62	6,8	0,68	****
3	3,18	3,210	437,0	42,81	3,0	0,30	2571,150
4	3,18	3,210	420,6	41,20	2,8	0,28	2193,114
5	3,18	3,210	434,9	42,60	1,4	0,14	****
6	3,18	3,210	413,3	40,49	1,1	0,11	-20084,019
7	3,18	3,210	410,7	40,24	2,8	0,28	3971,397
Mean	3,18	3,210	434,7	42,59	2,9	0,29	-1743,123
Std. Dev.	0,00	0,000	24,2	2,37	1,9	0,19	10274,962

Specimen #	Carga Máx. na Ruptura N	Tensão de Ruptura MPa	Deformação no pico máx. mm/mm	Alongamento no pico máx. mm
1	481,371	47,157	0,028	0,275
2	387,644	37,975	0,020	0,195
3	437,030	42,813	0,030	0,300
4	420,611	41,205	0,028	0,276
5	434,893	42,604	0,014	0,143
6	413,314	40,490	0,011	0,110
7	410,727	40,237	0,028	0,275
Mean	426,513	41,783	0,023	0,225
Std. Dev.	29,324	2,873	0,008	0,075



Sample ID: E - 28 de agosto de 2013.mss Test Date:
 Method: TRACAO COM EXTENSOMETRO lvi.msm

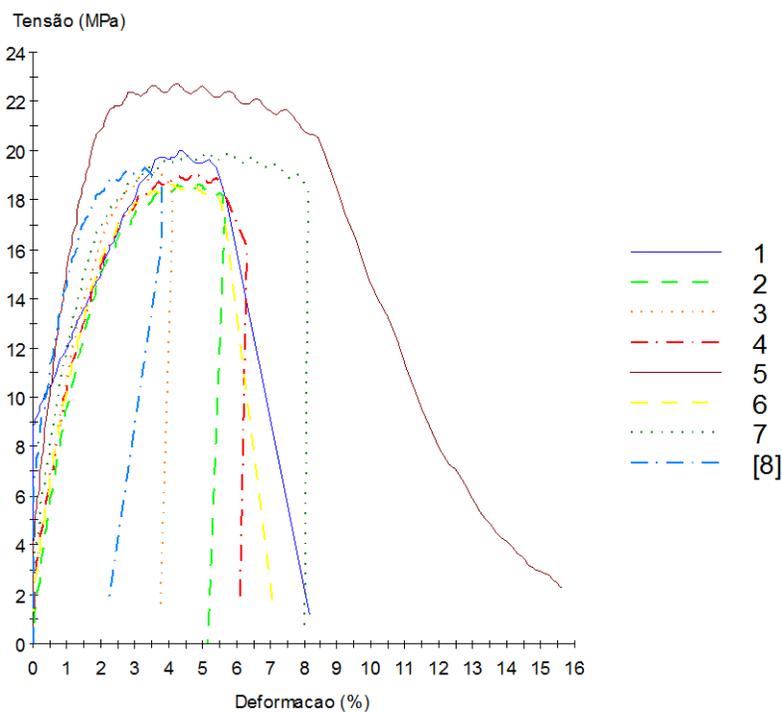
28/8/2013
 Operator: Braskem

Amostra E – 50 PLA / 50 PBAT

Specimen Results:

Specimen #	Largura mm	Espessura mm	Carga Max. no Pico N	Tensao no pico máx. MPa	Deformação na Ruptura %	Alongamento na Ruptura mm	Módulo de Young MPa
1	3,18	3,210	203,9	19,98	4,3	0,43	****
2	3,18	3,210	190,2	18,63	4,9	0,49	1037,893
3	3,18	3,210	195,9	19,19	3,6	0,36	1578,295
4	3,18	3,210	194,9	19,09	4,8	0,48	2553,936
5	3,18	3,210	231,8	22,71	4,2	0,42	****
6	3,18	3,210	190,6	18,67	4,7	0,47	1767,156
7	3,18	3,210	203,3	19,91	5,1	0,51	6851,987
8	3,18	3,210	197,0	19,30	3,3	0,33	****
Mean	3,18	3,210	200,9	19,68	4,4	0,44	2757,853
Std. Dev.	0,00	0,000	13,4	1,32	0,6	0,06	2352,372

Specimen #	Carga Máx. na Ruptura N	Tensão de Ruptura MPa	Deformação no pico máx. mm/mm	Alongamento no pico máx. mm
1	203,935	19,978	0,043	0,433
2	190,204	18,633	0,049	0,492
3	195,860	19,187	0,036	0,364
4	194,865	19,090	0,048	0,481
5	231,772	22,705	0,042	0,422
6	190,561	18,668	0,047	0,466
7	203,278	19,914	0,051	0,510
8	197,032	19,302	0,033	0,330
Mean	200,938	19,685	0,044	0,437
Std. Dev.	13,448	1,317	0,006	0,063



Sample ID: F - 28 de agosto de 2013.mss Test Date:
 Method: TRACAO COM EXTENSOMETRO Ivi.msm

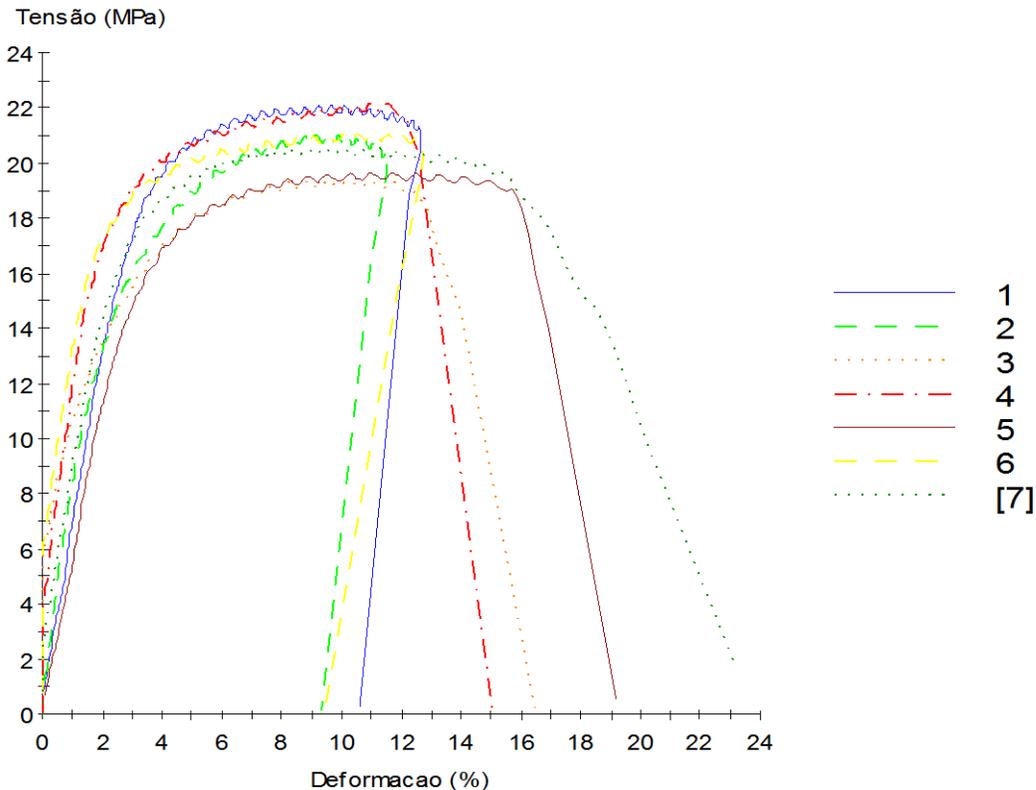
28/8/2013
 Operator: Braskem

Amostra F – 50 PLA / 50 PBAT / JONCRYL

Specimen Results:

Specimen #	Largura mm	Espessura mm	Carga Max. no Pico N	Tensao no pico máx. MPa	Deformação na Ruptura %	Alongamento na Ruptura mm	Módulo de Young MPa
1	3,18	3,210	225,4	22,08	9,7	0,97	715,944
2	3,18	3,210	214,6	21,02	9,6	0,96	918,172
3	3,18	3,210	198,0	19,40	10,2	1,02	****
4	3,18	3,210	226,5	22,19	11,5	1,15	3130,769
5	3,18	3,210	200,7	19,66	11,7	1,17	628,818
6	3,18	3,210	215,0	21,07	11,0	1,10	1517,236
7	3,18	3,210	209,9	20,57	9,4	0,94	1799,603
Mean	3,18	3,210	212,9	20,85	10,4	1,04	1451,757
Std. Dev.	0,00	0,000	11,0	1,08	0,9	0,09	943,157

Specimen #	Carga Máx. na Ruptura N	Tensão de Ruptura MPa	Deformação no pico máx. mm/mm	Alongamento no pico máx. mm
1	225,392	22,080	0,097	0,970
2	214,574	21,021	0,096	0,957
3	198,022	19,399	0,102	1,021
4	226,510	22,190	0,115	1,148
5	200,668	19,658	0,117	1,167
6	215,042	21,066	0,110	1,104
7	209,945	20,567	0,094	0,940
Mean	212,879	20,855	0,104	1,044
Std. Dev.	11,018	1,079	0,009	0,095



Sample ID: G - 28 de agosto de 2013.mss Test Date:
 Method: TRACAO COM EXTENSOMETRO lvi.msm

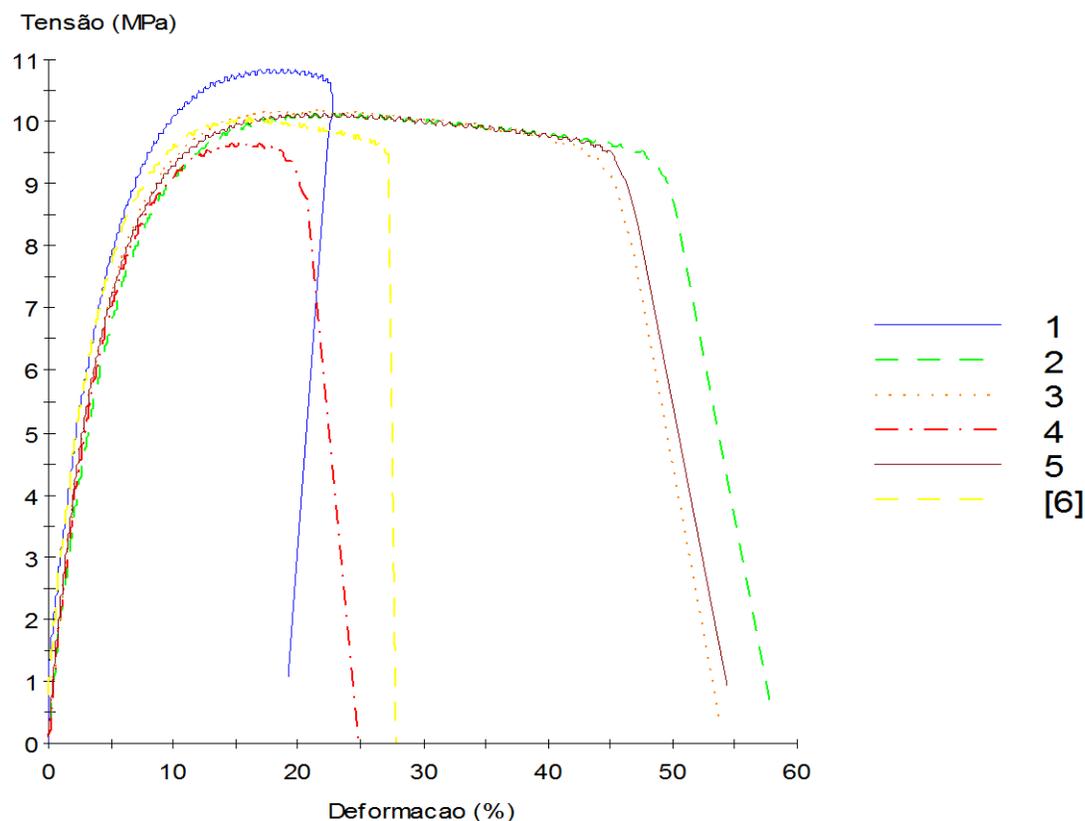
28/8/2013
 Operator: Braskem

Amostra G – 25 PLA / 75 PBAT

Specimen Results:

Specimen #	Largura mm	Espessura mm	Carga Max. no Pico N	Tensao no pico máx. MPa	Deformação na Ruptura %	Alongamento na Ruptura mm	Módulo de Young MPa
1	3,18	3,210	110,7	10,85	18,1	1,81	345,444
2	3,18	3,210	103,5	10,14	24,9	2,49	186,900
3	3,18	3,210	104,1	10,20	21,4	2,14	207,373
4	3,18	3,210	98,7	9,67	15,4	1,54	224,209
5	3,21	3,180	103,4	10,13	22,1	2,21	220,344
6	3,18	3,210	102,6	10,05	15,6	1,56	272,423
Mean	3,18	3,205	103,9	10,17	19,6	1,96	242,782
Std. Dev.	0,01	0,012	3,9	0,38	3,8	0,38	57,694

Specimen #	Carga Máx. na Ruptura N	Tensão de Ruptura MPa	Deformação no pico máx. mm/mm	Alongamento no pico máx. mm
1	110,712	10,846	0,181	1,811
2	103,074	10,098	0,220	2,201
3	104,121	10,200	0,214	2,143
4	98,692	9,668	0,154	1,536
5	103,423	10,132	0,221	2,209
6	102,633	10,054	0,156	1,561
Mean	103,776	10,166	0,191	1,910
Std. Dev.	3,899	0,382	0,032	0,316



Sample ID: H - 28 de agosto de 2013.mss Test Date:
 Method: TRACAO COM EXTENSOMETRO Ivi.msm

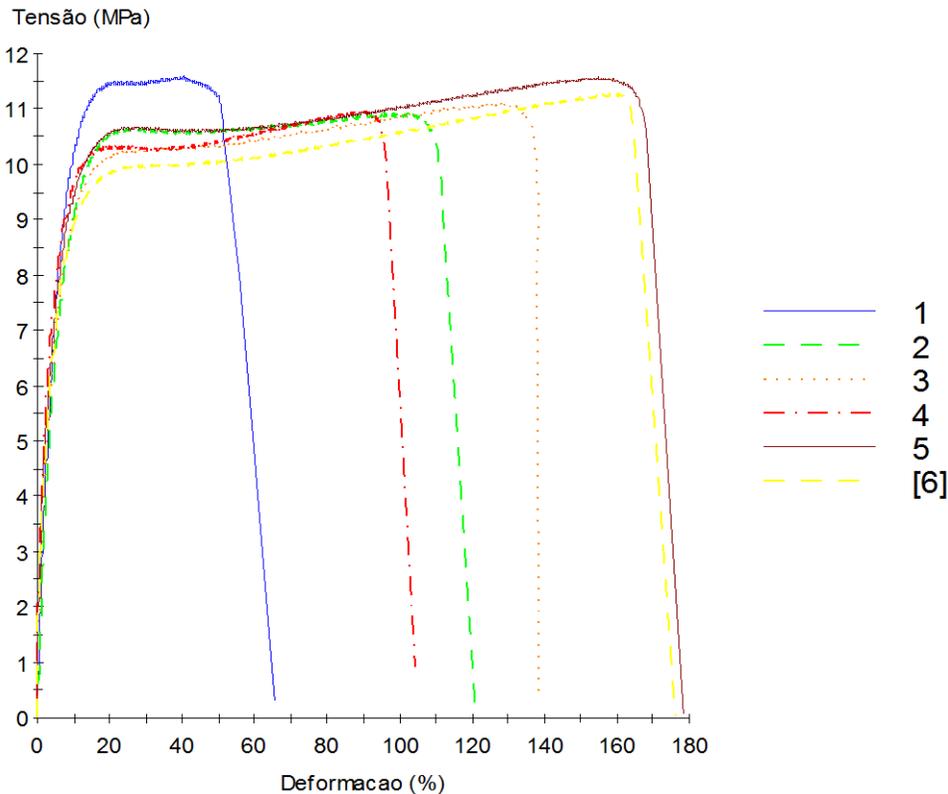
28/8/2013
 Operator: Braskem

Amostra H – 25 PLA / 75 PBAT / JONCRYL

Specimen Results:

Specimen #	Largura mm	Espessura mm	Carga Max. no Pico N	Tensao no pico máx. MPa	Deformação na Ruptura %	Alongamento na Ruptura mm	Módulo de Young MPa
1	3,18	3,210	118,2	11,58	40,3	4,03	189,812
2	3,18	3,210	111,4	10,92	95,9	9,59	209,600
3	3,18	3,210	113,4	11,11	126,7	12,67	291,970
4	3,18	3,210	111,9	10,96	89,1	8,91	411,900
5	3,18	3,210	118,2	11,58	154,9	15,49	276,249
6	3,18	3,210	115,2	11,29	159,8	15,98	404,878
Mean	3,18	3,210	114,7	11,24	111,1	11,11	297,402
Std. Dev.	0,00	0,000	3,0	0,29	45,3	4,53	94,258

Specimen #	Carga Máx. na Ruptura N	Tensão de Ruptura MPa	Deformação no pico máx. mm/mm	Alongamento no pico máx. mm
1	118,187	11,578	0,403	4,025
2	111,442	10,917	0,959	9,588
3	113,406	11,110	1,267	12,674
4	111,858	10,958	0,891	8,912
5	118,163	11,576	1,549	15,490
6	115,202	11,286	1,598	15,980
Mean	114,710	11,237	1,111	11,112
Std. Dev.	2,992	0,293	0,453	4,532



Sample ID: I - 28 de agosto de 2013.mss Test Date:
 Method: TRACAO COM EXTENSOMETRO Ivi.msm

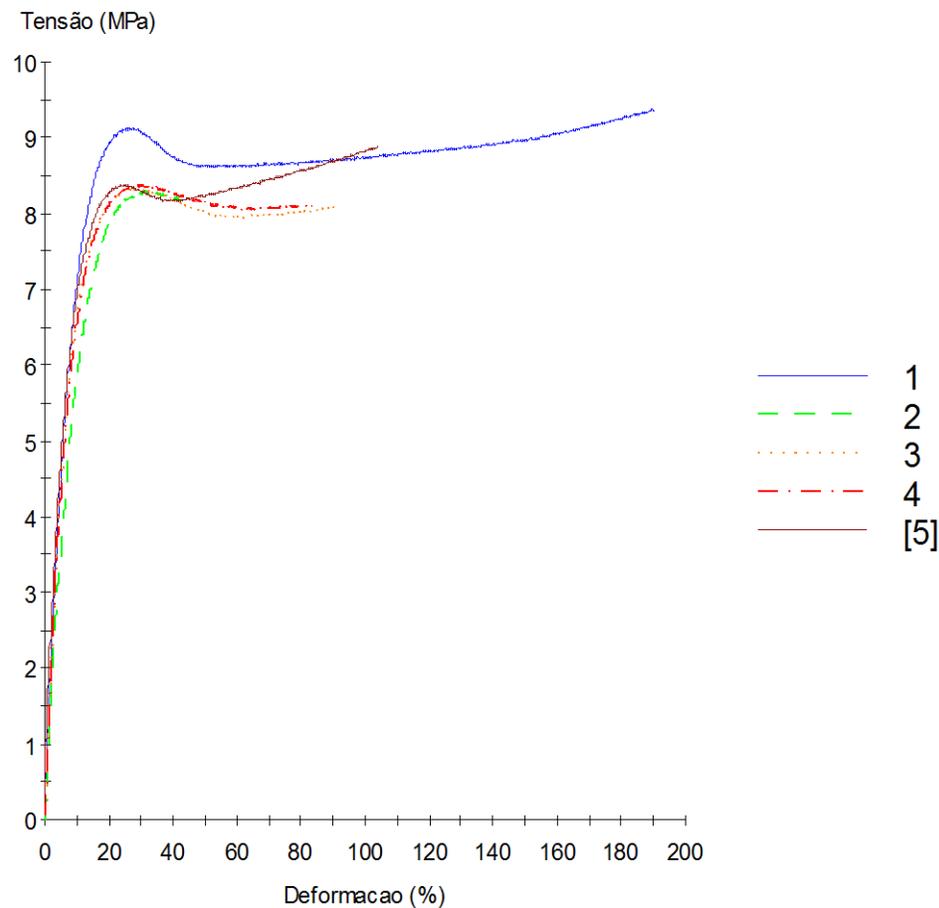
28/8/2013
 Operator: Braskem

Amostra I - PBAT

Specimen Results:

Specimen #	Largura mm	Espessura mm	Carga Max. no Pico N	Tensao no pico máx. MPa	Deformação na Ruptura %	Alongamento na Ruptura mm	Módulo de Young MPa
1	3,18	3,210	95,7	9,38	****	****	99,165
2	3,18	3,210	84,6	8,29	****	****	89,811
3	3,18	3,210	85,1	8,34	****	****	102,940
4	3,18	3,210	85,5	8,38	****	****	102,344
5	3,18	3,210	90,7	8,89	****	****	125,680
Mean	3,18	3,210	88,3	8,65	****	****	103,988
Std. Dev.	0,00	0,000	4,8	0,47	****	****	13,215

Specimen #	Carga Máx. na Ruptura N	Tensão de Ruptura MPa	Deformação no pico máx. mm/mm	Alongamento no pico máx. mm
1	****	****	1,901	19,014
2	****	****	0,313	3,129
3	****	****	0,283	2,833
4	****	****	0,292	2,925
5	****	****	1,038	10,375
Mean	****	****	0,766	7,655
Std. Dev.	****	****	0,712	7,116



Sample ID: J - 28 de agosto de 2013.mss Test Date:
 Method: TRACAO COM EXTENSOMETRO lvi.msm

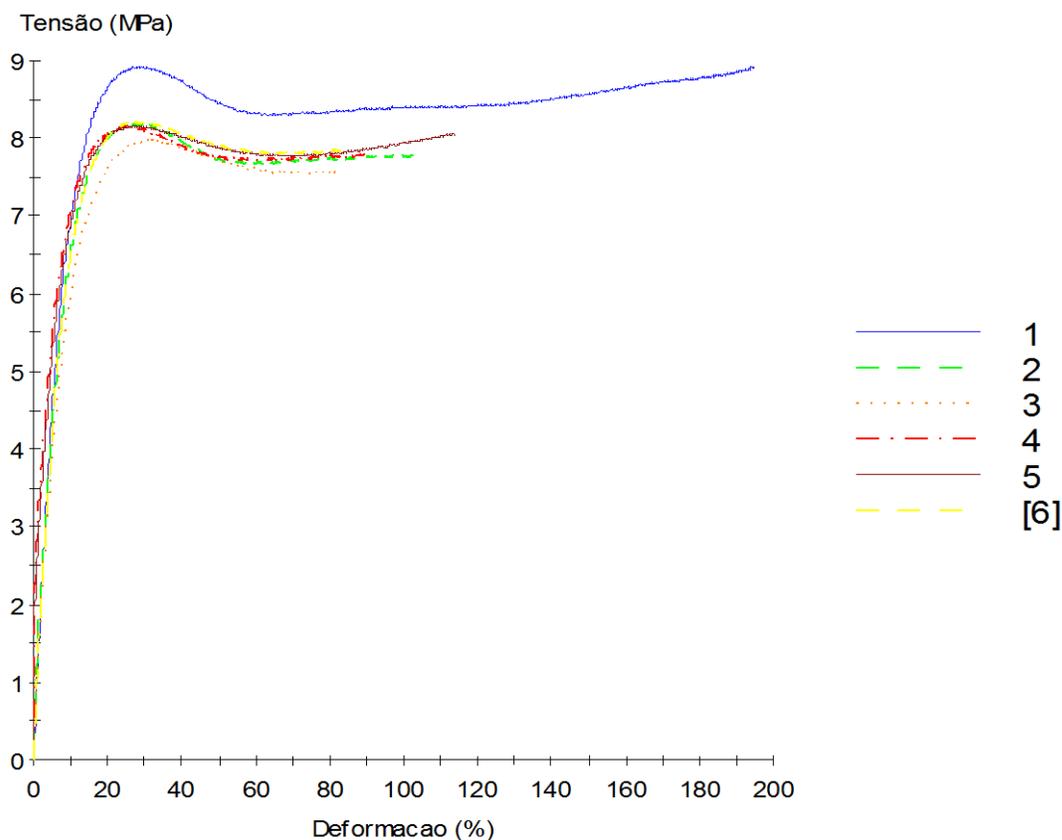
28/8/2013
 Operator: Braskem

Amostra J – PBAT / JONCRYL

Specimen Results:

Specimen #	Largura mm	Espessura mm	Carga Max. no Pico N	Tensao no pico máx. MPa	Deformação na Ruptura %	Alongamento na Ruptura mm	Módulo de Young MPa
1	3,18	3,210	91,1	8,93	****	****	100,734
2	3,18	3,210	83,6	8,19	****	****	106,157
3	3,18	3,210	81,5	7,98	****	****	103,967
4	3,18	3,210	83,3	8,16	****	****	2465,824
5	3,18	3,210	83,3	8,16	****	****	339,081
6	3,18	3,210	83,9	8,22	****	****	98,742
Mean	3,18	3,210	84,4	8,27	****	****	535,751
Std. Dev.	0,00	0,000	3,4	0,33	****	****	950,270

Specimen #	Carga Máx. na Ruptura N	Tensão de Ruptura MPa	Deformação no pico máx. mm/mm	Alongamento no pico máx. mm
1	****	****	0,299	2,987
2	****	****	0,271	2,713
3	****	****	0,313	3,129
4	****	****	0,258	2,577
5	****	****	0,283	2,833
6	****	****	0,277	2,775
Mean	****	****	0,284	2,836
Std. Dev.	****	****	0,020	0,197



Sample ID: I velocidade 50mm - 29 de agosto de 2013.mss
 Method: TRACAO COM EXTENSOMETRO lvi.msm

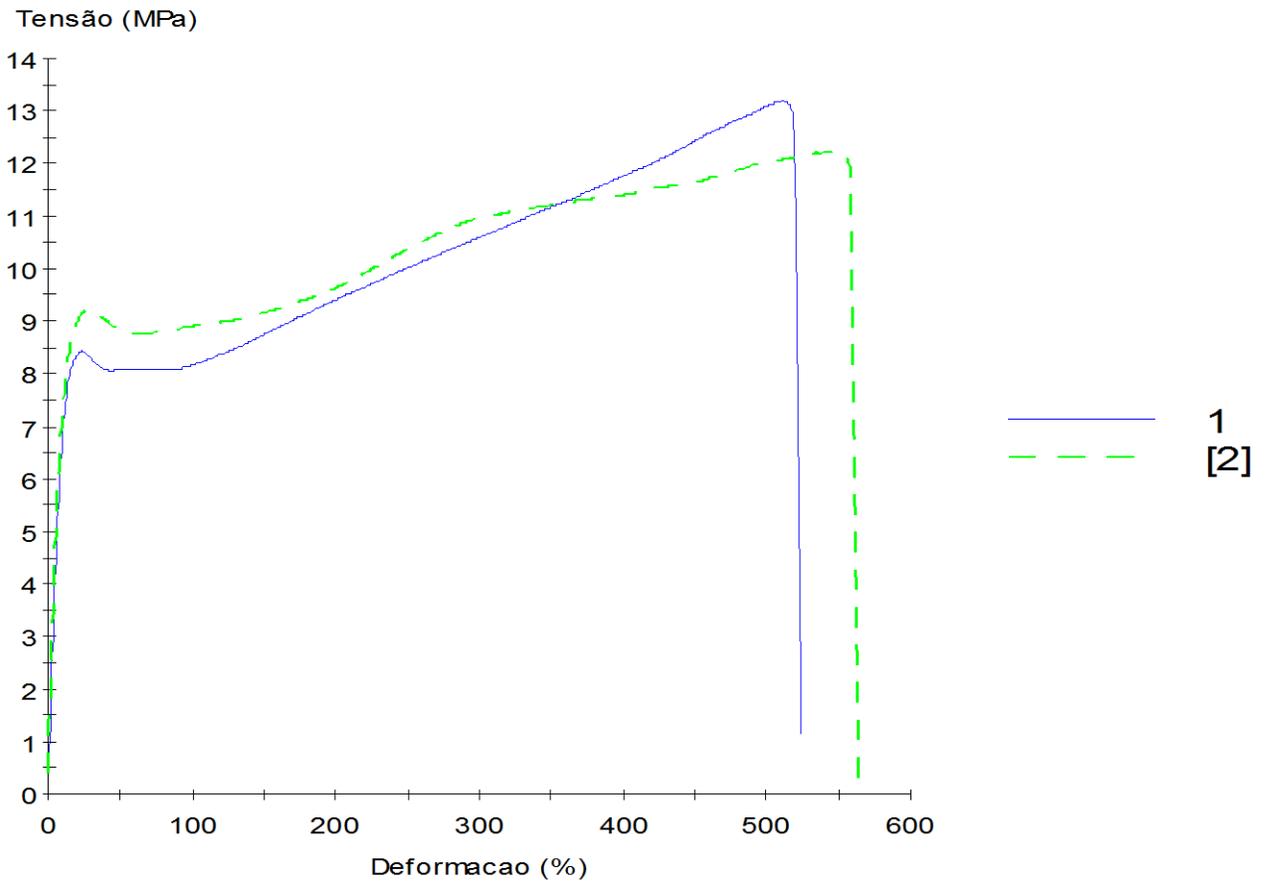
Test Date: 29/8/2013
 Operator: Braskem

Amostra I - PBAT

Specimen Results:

Specimen #	Largura mm	Espessura mm	Carga Max. no Pico N	Tensao no pico máx. MPa	Deformação na Ruptura %	Alongamento na Ruptura mm	Módulo de Young MPa
1	3,18	3,210	134,6	13,19	511,2	51,12	91,646
2	3,18	3,210	124,6	12,20	540,2	54,02	108,962
Mean	3,18	3,210	129,6	12,70	525,7	52,57	100,304
Std. Dev.	0,00	0,000	7,1	0,70	20,6	2,06	12,244

Specimen #	Carga Máx. na Ruptura N	Tensão de Ruptura MPa	Deformação no pico máx. mm/mm	Alongamento no pico máx. mm
1	134,627	13,189	5,112	51,116
2	124,583	12,205	5,402	54,023
Mean	129,605	12,697	5,257	52,569
Std. Dev.	7,102	0,696	0,206	2,055



Sample ID: j velocidade 50mm - 29 de agosto de 2013.mss
 Method: TRACAO COM EXTENSOMETRO lvi.msm

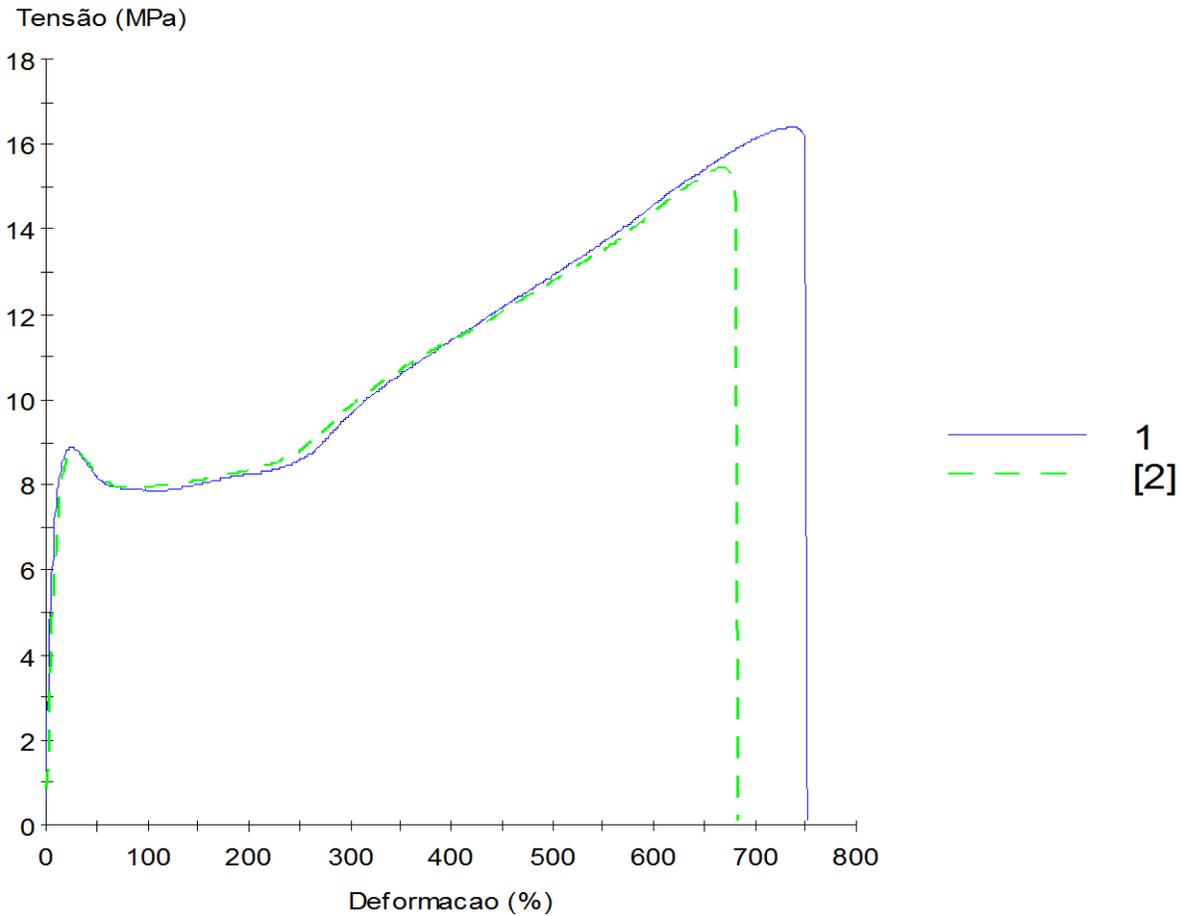
Test Date: 29/8/2013
 Operator: Braskem

Amostra J – PBAT/JCR

Specimen Results:

Specimen #	Largura mm	Espessura mm	Carga Max. no Pico N	Tensao no pico máx. MPa	Deformação na Ruptura %	Alongamento na Ruptura mm	Módulo de Young MPa
1	3,18	3,210	167,5	16,41	735,0	73,50	107,110
2	3,18	3,210	157,8	15,46	668,3	66,83	83,277
Mean	3,18	3,210	162,7	15,93	701,7	70,17	95,194
Std. Dev.	0,00	0,000	6,8	0,67	47,2	4,72	16,852

Specimen #	Carga Máx. na Ruptura N	Tensão de Ruptura MPa	Deformação no pico máx. mm/mm	Alongamento no pico máx. mm
1	167,483	16,407	7,350	73,501
2	157,826	15,461	6,683	66,833
Mean	162,654	15,934	7,017	70,167
Std. Dev.	6,829	0,669	0,472	4,715

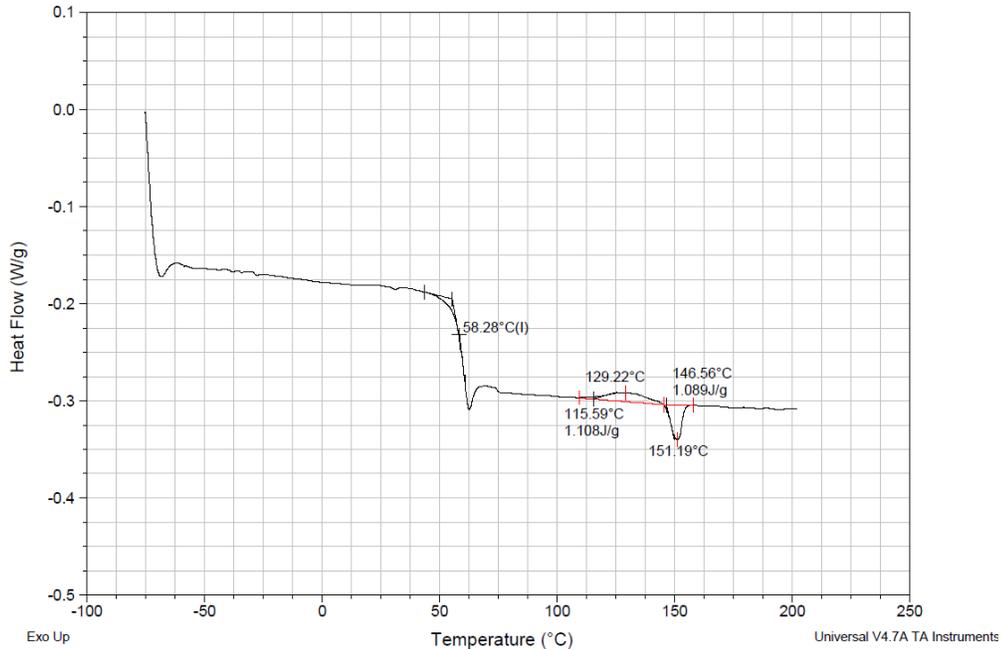


APÊNDICE C – Curvas de DSC

Sample: 9999-Dsc311-N2-10,0-PLA100_U03
Size: 6.1400 mg
Method: DSC-PLAePBAT_N2-10,0
Comment: Ver: Notes

DSC

File: Z:\...\Graficos DSC\dsc311-PLA-curva3
Operator: Thiago
Run Date: 16-Jan-2013 09:00
Instrument: 2920 MDSC V2.6A

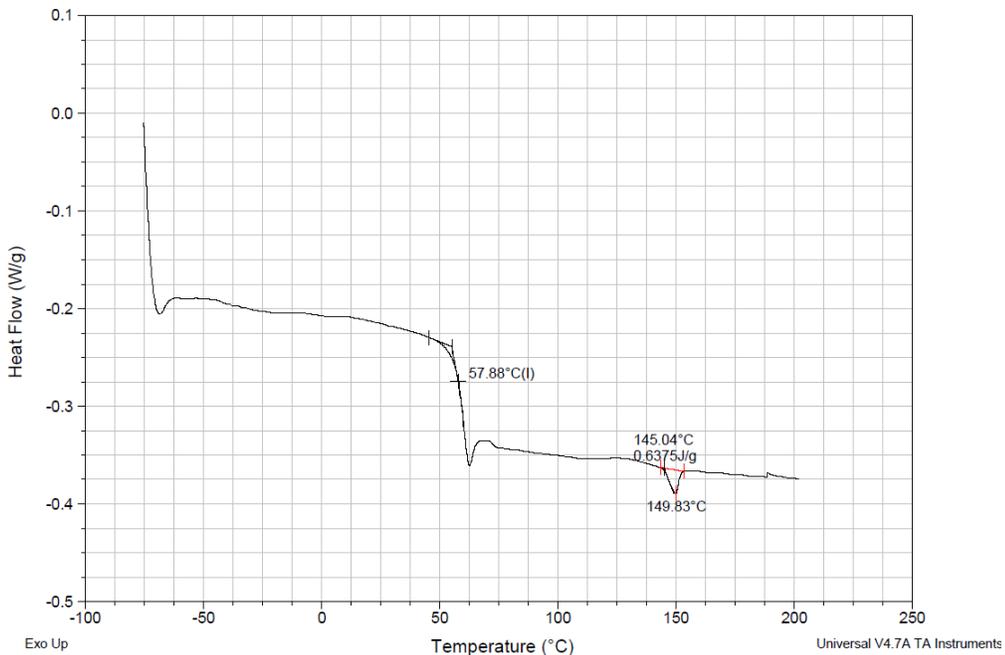


DSC – 2° aquecimento PLA processado em Draix

Sample: 9999-Dsc315-N2-10nh-100PLA.JCR-A
Size: 5.6400 mg
Method: DSC-PLAePBAT_N2-10,0
Comment: Ver: Notes

DSC

File: Z:\...\Graficos DSC\dsc315-PLA.JCR-curva3
Operator: Thiago
Run Date: 17-Jan-2013 09:00
Instrument: 2920 MDSC V2.6A

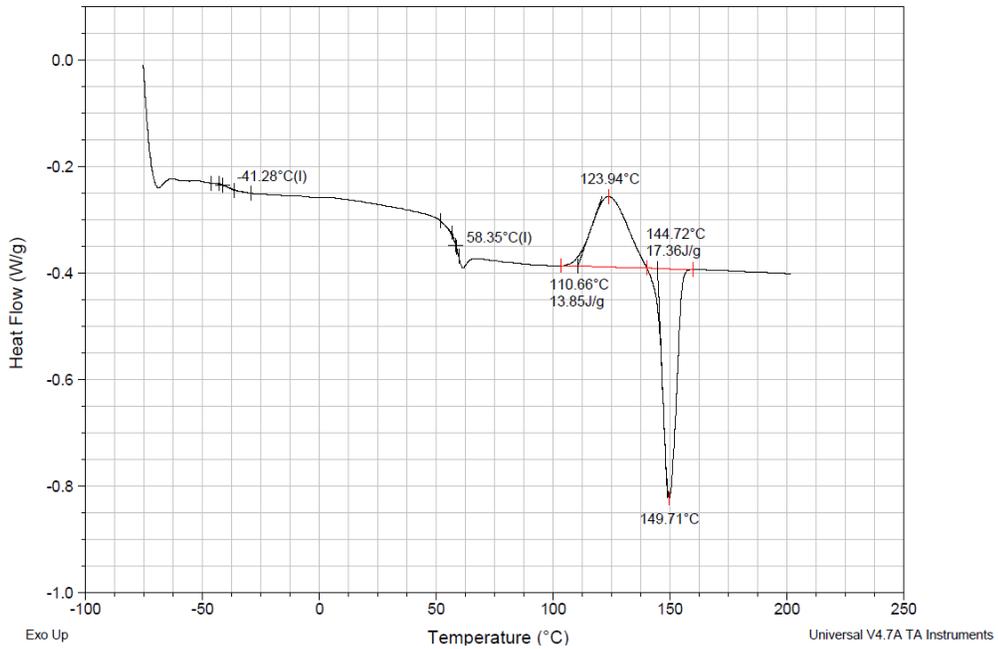


DSC – 2° aquecimento PLA com Joncryl processado em Draix

Sample: 9999-Dsc313-N2-10,0-75PLA-25PBAT
Size: 6.0200 mg
Method: DSC-PLAePBAT_N2-10,0
Comment: Ver: Notes

DSC

File: 8888-dsc313-N2-10nh-75PLA.25PBAT-Amb-...
Operator: Thiago
Run Date: 16-Jan-2013 13:08
Instrument: 2920 MDSC V2.6A

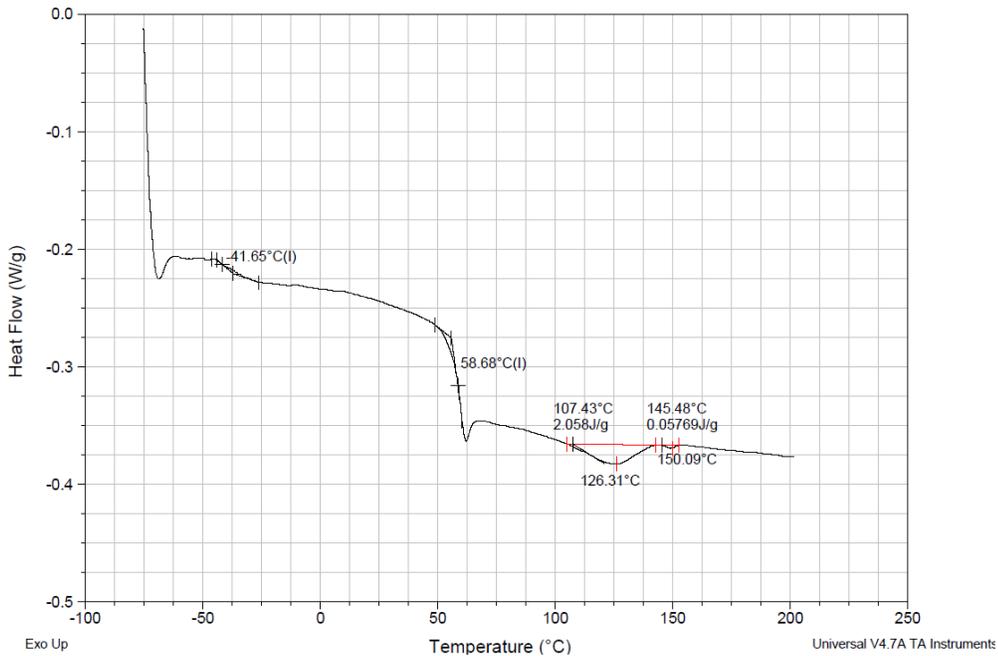


DSC – 2° aquecimento blenda 75PLA/25PBAT processada em Drais

Sample: Dsc317-N2-10nh-75PLA.25PBAT.JCR
Size: 5.9400 mg
Method: DSC-PLAePBAT_N2-10,0
Comment: Ver: Notes

DSC

File: ...1271-dsc317-75PLA.25PBAT.JCR-curva3
Operator: Thiago
Run Date: 17-Jan-2013 12:00
Instrument: 2920 MDSC V2.6A

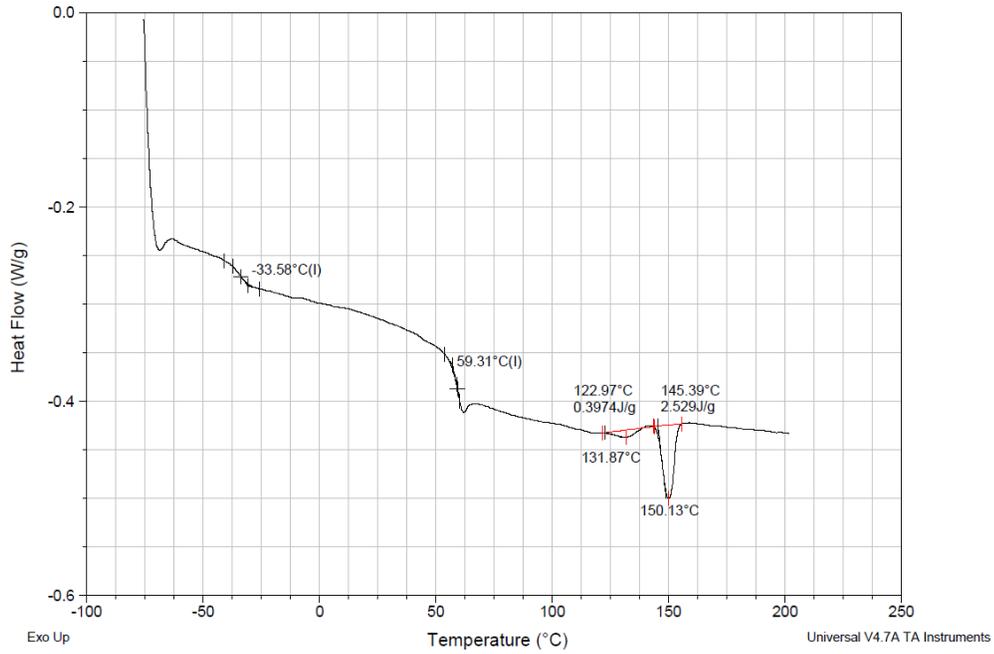


DSC – 2° aquecimento blenda 75PLA/25PBAT com Joncryl processada em Drais

Sample: Dsc331-N2-10nh-50PLA.50PBAT-a
Size: 6.5800 mg
Method: DSC-PLAePBAT_N2-10.0
Comment: Ver: Notes

DSC

File: G:\...1271-dsc331-50PLA.50PBAT-curva3
Operator: Thiago
Run Date: 24-Jan-2013 12:00
Instrument: 2920 MDSC V2.6A

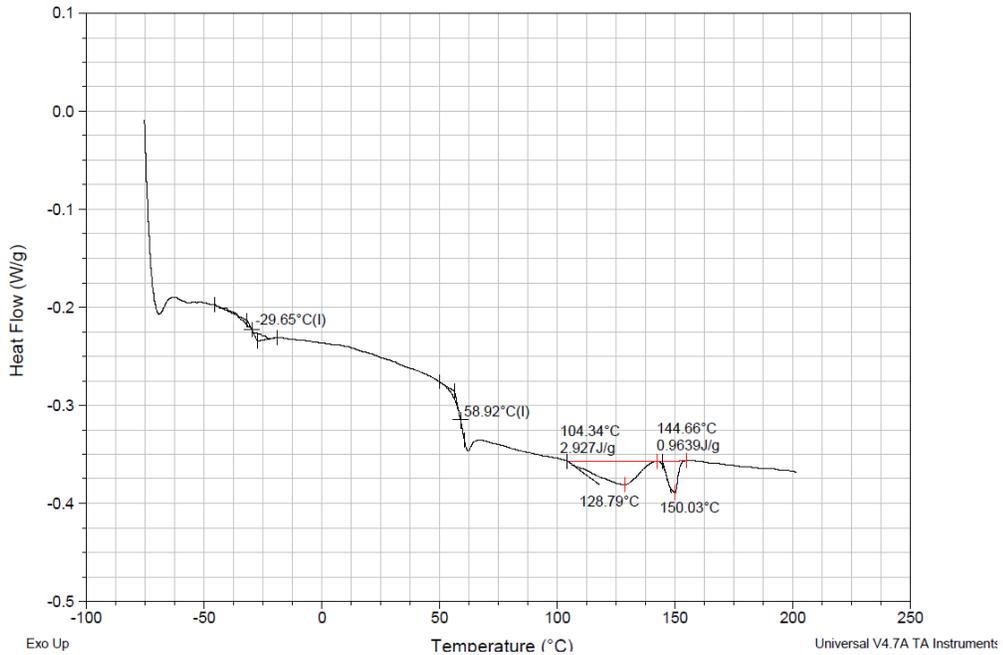


DSC – 2° aquecimento blenda 50PLA/50PBAT processada em Drais

Sample: 9999-Dsc312-N2-10,0-50-50JCR_U03
Size: 6.2200 mg
Method: DSC-PLAePBAT_N2-10.0
Comment: Ver: Notes

DSC

File: Z:\...dsc312-50PLA.50PBAT.JCR-curva3
Operator: Thiago
Run Date: 16-Jan-2013 11:00
Instrument: 2920 MDSC V2.6A

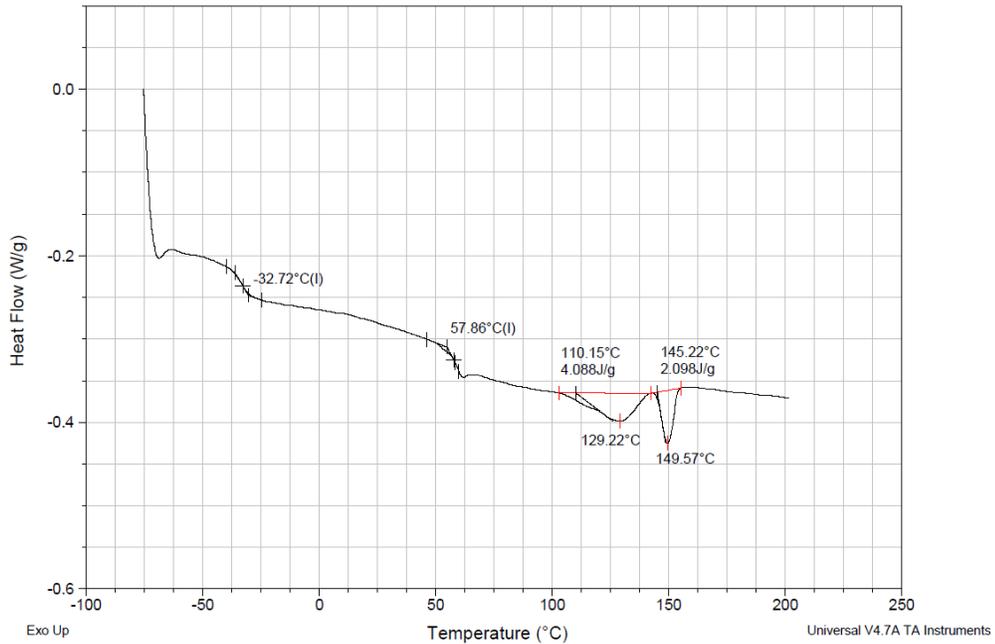


DSC – 2° aquecimento blenda 50PLA/50PBAT com Joncryl processada em Drais

Sample: Dsc320-N2-10nh-25PLA.25PBAT-b
Size: 6.3100 mg
Method: DSC-PLAePBAT_N2-10.0
Comment: Ver: Notes

DSC

File: Z:\...dsc320-25PLA.75PBAT-curva3
Operator: Disney
Run Date: 18-Jan-2013 13:04
Instrument: 2920 MDSC V2.6A

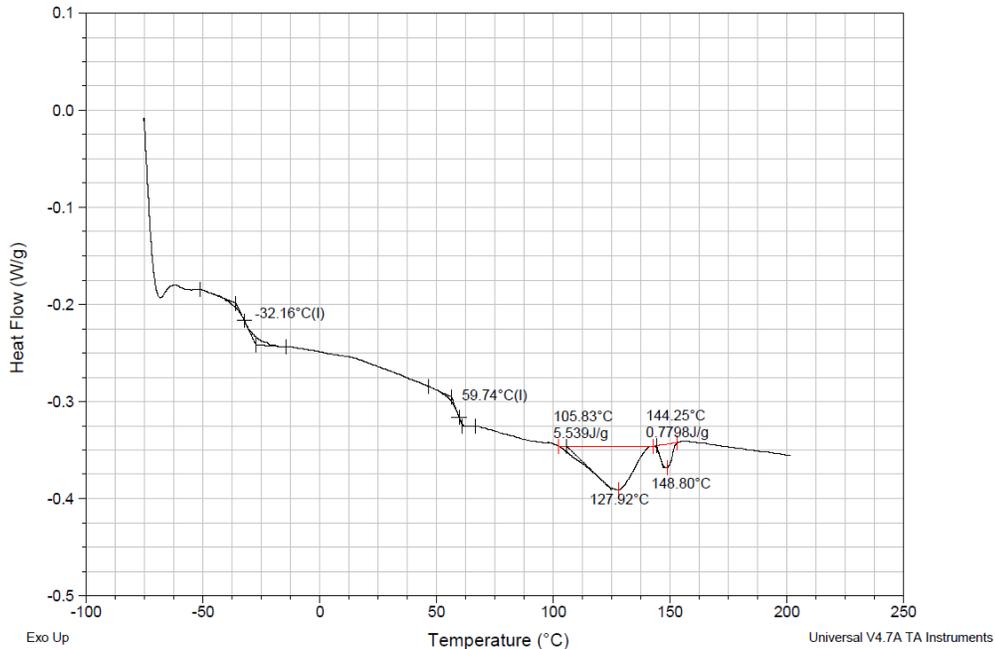


DSC – 2° aquecimento blenda 25PLA/75PBAT processada em Drais

Sample: Dsc319-N2-10nh-25PLA.75PBAT.JCR
Size: 6.3000 mg
Method: DSC-PLAePBAT_N2-10.0
Comment: Ver: Notes

DSC

File: Z:\...dsc319-25PLA.75PBAT.JCR-curva3
Operator: Disney
Run Date: 18-Jan-2013 10:03
Instrument: 2920 MDSC V2.6A

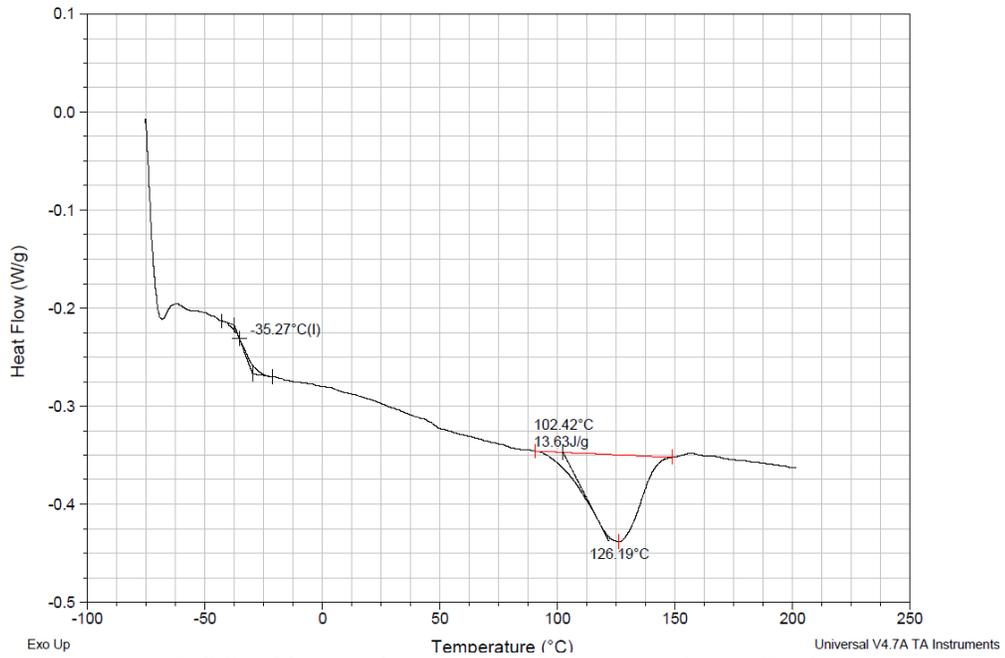


DSC – 2° aquecimento blenda 25PLA/75PBAT com Joncryl processada em Drais

Sample: Dsc328-N2-10nh-100PBAT-a_U04
Size: 6.6700 mg
Method: DSC-PLAePBAT_N2-10,0
Comment: Ver: Notes

DSC

File: Z:\...\Graficos DSC\dsc328-PBAT-curva3
Operator: Thiago
Run Date: 23-Jan-2013 14:05
Instrument: 2920 MDSC V2.6A

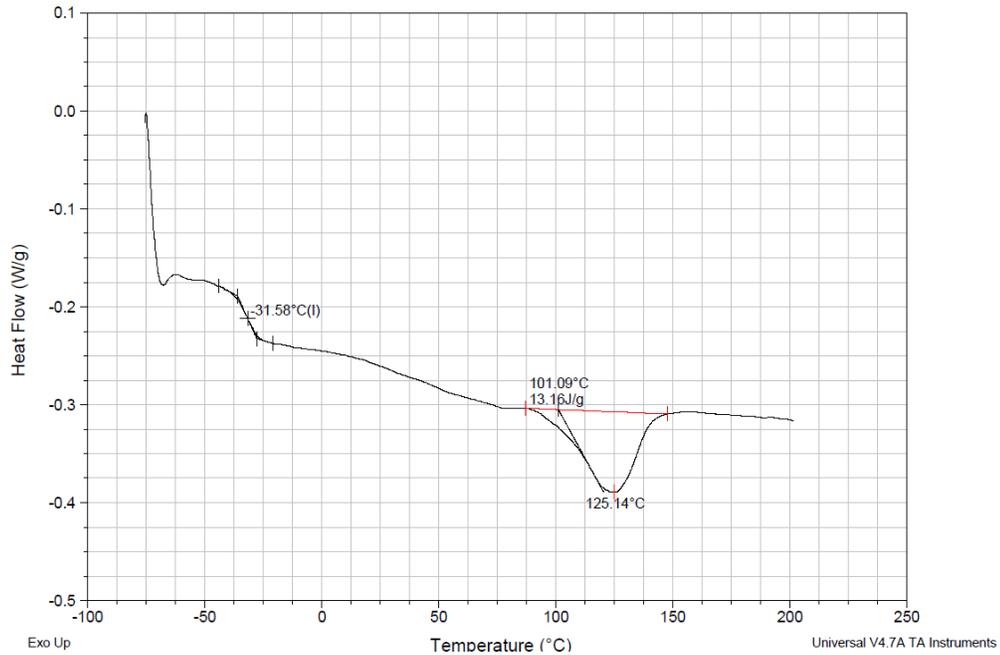


DSC – 2º aquecimento PBAT processado em Drais

Sample: Dsc318-N2-10nh-100PBAT.JCR-b
Size: 6.2500 mg
Method: DSC-PLAePBAT_N2-10,0
Comment: Ver: Notes

DSC

File: Z:\...\dsc318-PBAT.JCR-curva3
Operator: Thiago
Run Date: 17-Jan-2013 14:02
Instrument: 2920 MDSC V2.6A

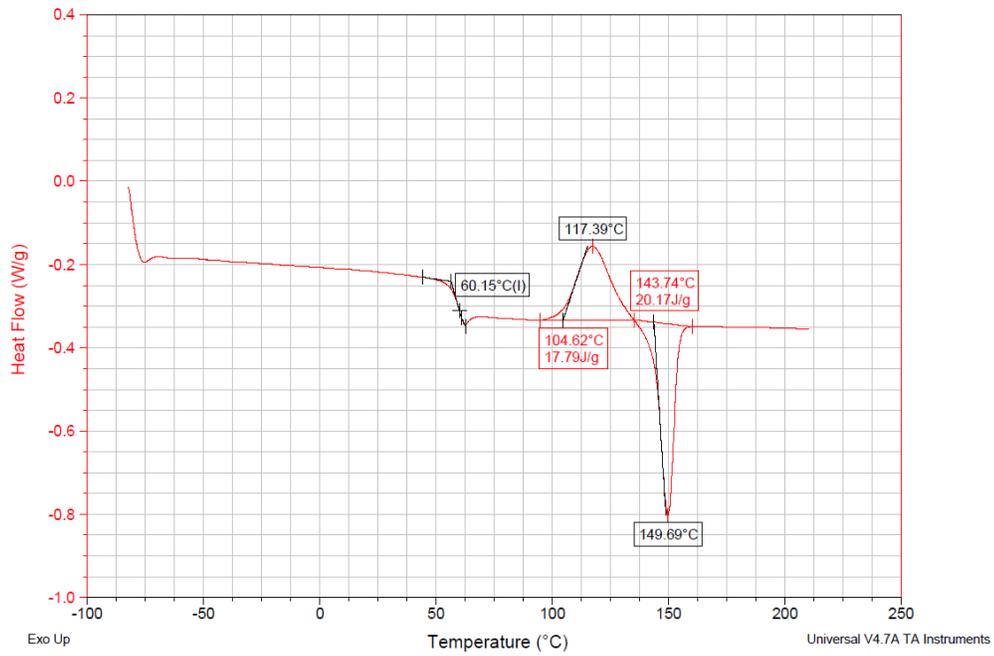


DSC – 2º aquecimento PBAT com Joncryl processado em Drais

Sample: 1271.dsc405.nH.fur.N2_PLA
Size: 10.0000 mg
Method: PLA+PBAT_Atm-R10.+200.-80
Comment: Ver Notes

DSC

File: 1271.dsc406.nH.fur.N2_PLA.a_13.10out23
Operator: Juliana
Run Date: 23-Oct-2013 11:19
Instrument: 2920 MDSC V2.6A

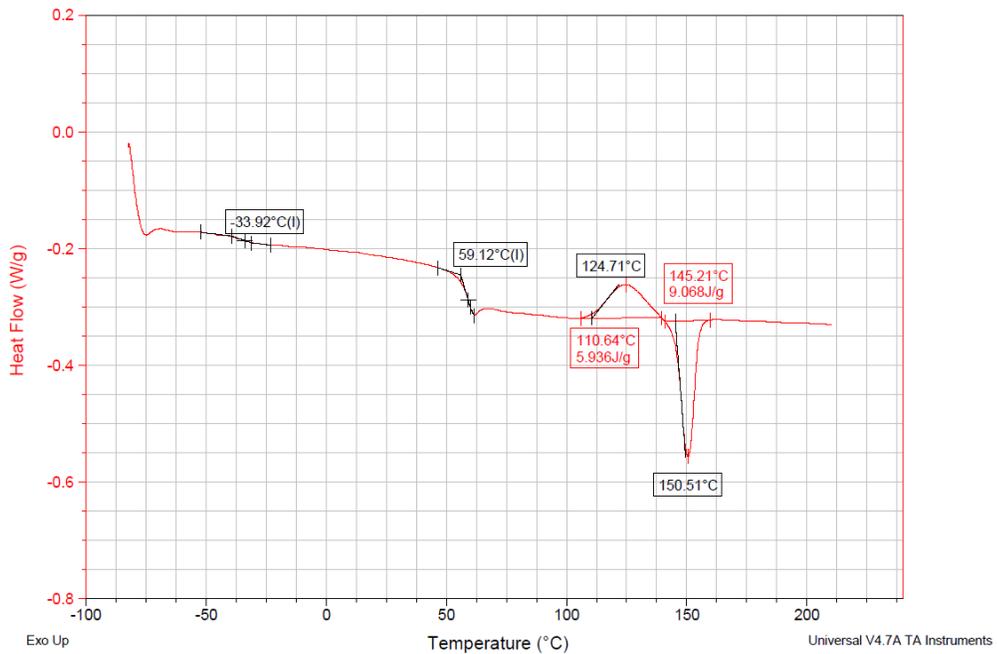


DSC – 2º aquecimento PLA com Joncryl processado em reômetro de torque

Sample: 1271.dsc409.nH.fur.N2_75%25
Size: 10.8000 mg
Method: PLA+PBAT_Atm-R10.+200.-80
Comment: Ver Notes

DSC

File: 1271.dsc409.nH.fur.N2_75%25_13.10out24
Operator: Fabio
Run Date: 24-Oct-2013 12:56
Instrument: 2920 MDSC V2.6A

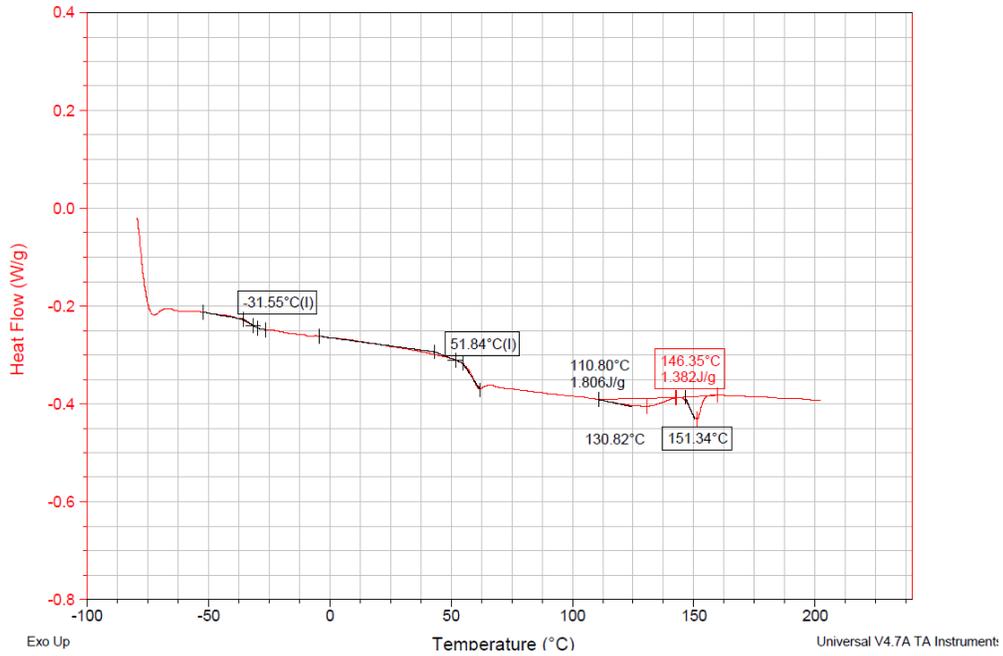


DSC – 2º aquecimento da blenda 75PLA/25PBAT com Joncryl processada em reômetro de torque

Sample: 1271.dsc401.nH.fur.N2_50%50
Size: 10.7000 mg
Method: PLA+PBAT_Atm-R10.+200.-85
Comment: Ver Notes

DSC

File: 1271.dsc402.nH.fur.N2_50%50.a_13.10ou...
Operator: Juliana
Run Date: 22-Oct-2013 12:05
Instrument: 2920 MDSC V2.6A

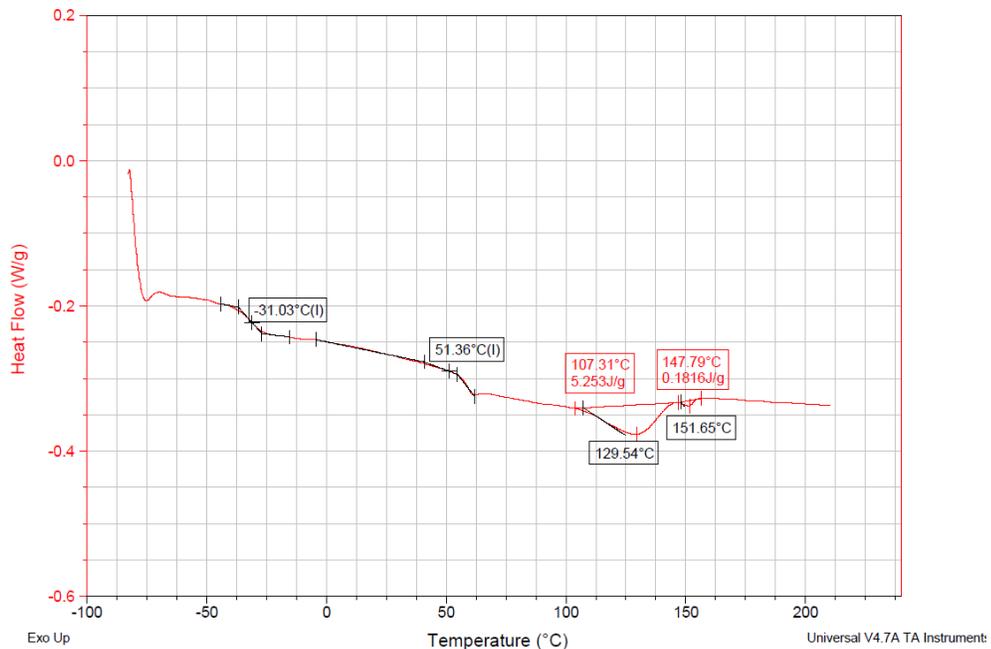


DSC – 2° aquecimento da blenda 50PLA/50PBAT com Joncryl processada em reômetro de torque

Sample: 1271.dsc407.nH.fur.N2_25/75
Size: 10.2000 mg
Method: PLA+PBAT_Atm-R10.+200.-80
Comment: Ver Notes

DSC

File: 1271.dsc407.nH.fur.N2_25%75.b_13.10out23
Operator: Fabio
Run Date: 23-Oct-2013 13:13
Instrument: 2920 MDSC V2.6A

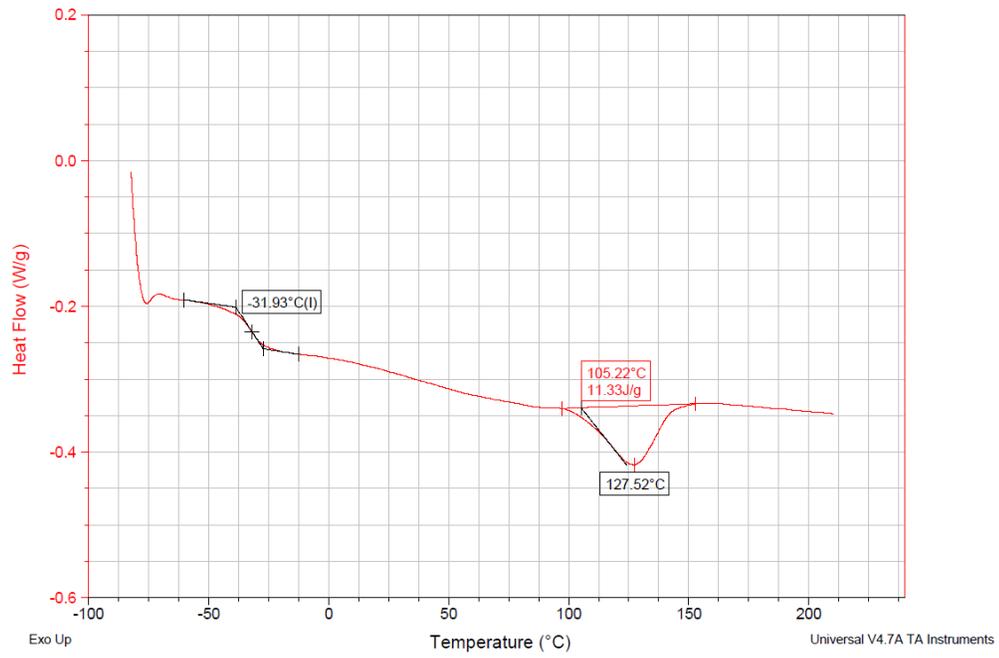


DSC – 2° aquecimento da blenda 25PLA/75PBAT com Joncryl processada em reômetro de torque

Sample: 1271.dsc408.nH.fur.N2_PBAT
Size: 10.0000 mg
Method: PLA+PBAT_Atm-R10.+200.-80
Comment: Ver Notes

DSC

File: 1271.dsc408.nH.fur.N2_PBAT.b_13.10out23
Operator: Fabio
Run Date: 23-Oct-2013 15:07
Instrument: 2920 MDSC V2.6A



DSC – 2º aquecimento PBAT com Joncryl processado em reômetro de torque