

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ELIEBER BARROS BEZERRA

**BLENDAS DE BIOPOLIETILENO/POLICAPROLACTONA COM
DIFERENTES AGENTES COMPATIBILIZANTES**

CAMPINA GRANDE - PB

2018

Elieber Barros Bezerra

**BLENDAS DE BIOPOLIETILENO/POLICAPROLACTONA COM
DIFERENTES AGENTES COMPATIBILIZANTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.**

Orientadoras: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo

Profa. Dra. Renate Maria Ramos Wellen

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2018

B574b Bezerra, Elieber Barros.
Blendas de biopolietileno/policaprolactona com diferentes agentes compatibilizantes / Elieber Barros Bezerra. – Campina Grande, 2018.
131 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo, Profa. Dra. Renate Maria Ramos Wellen".

Referências.

1. Polímeros. 2. Blendas. 3. Policaprolactona. 4. Compatibilização.
I. Araújo, Edcleide Maria. II. Wellen, Renate Maria Ramos. III. Título.

CDU 678.7(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2012).
- Ênfase em Tecnologia de Petróleo e Gás pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) - PRH25 (2012).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2014).
- Especialização em Engenharia e Segurança do Trabalho pela Faculdade Mauricio de Nassau - NASSAU (2016).

ELIEBER BARROS BEZERRA

BLENDAS DE BIOPOLIETILENO/POLICAPROLACTONA COM DIFERENTES AGENTES COMPATIBILIZANTES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

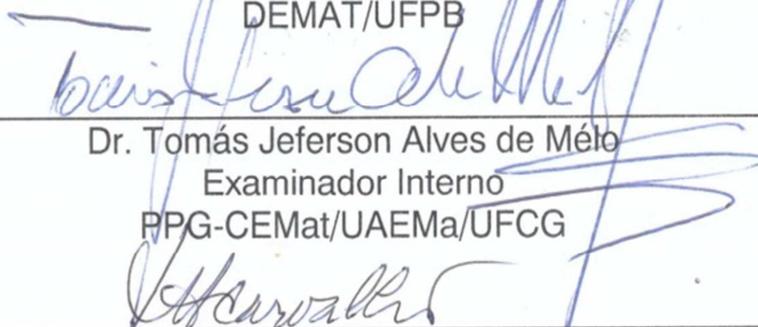
Aprovado em: 22/10/2018



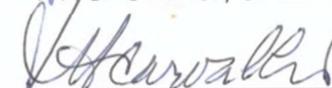
Dr.^a Edcleide Maria Araújo
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



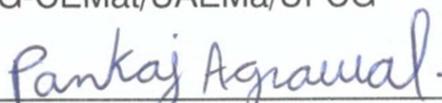
Dr.^a Renate Maria Ramos Wellen
Orientadora Externa
DEMAT/UFPB



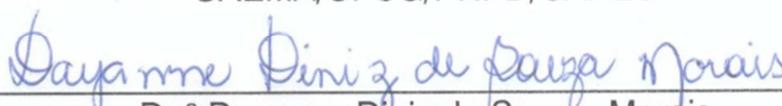
Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr.^a. Laura Hecker de Carvalho
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Pankaj Agrawal
Examinador Externo
UAEMA/UFCG/PNPD/CAPEs



Dr.^a. Dayanne Diniz de Souza Moraes
Examinadora Externa
UAEMA/UFCG/PNPD/CAPEs

*Agradeço ao mundo por mudar as coisas,
por nunca fazê-las serem da mesma forma,
pois assim não teríamos o que pesquisar,
o que descobrir e o que fazer.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois sem a sua vontade, nada nessa vida é possível.

Aos meus pais, Wilson e Océlia, por todo o apoio, amor, dedicação que me foram passados ao longo de todos esses anos.

Aos meus irmãos, Eracliton e Erbertt, pela confiança e pelo carinho.

À minha esposa, Cristina, pelo amor, dedicação, companheirismo e compreensão.

Ao meu filho Bernardo Raphael, fonte de inspiração e alegria em todos os momentos da minha vida.

À toda a minha família, que de uma forma ou de outra, contribuiu para o meu crescimento pessoal e torce por mim.

Às minhas orientadoras, Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo e Profa. Dra. Renate Maria Ramos Wellen, pelo incentivo no trabalho e ajuda nas discussões.

Aos professores e doutores Tomás, Laura, Pankaj, e Dayanne pela contribuição e dedicação como examinadores deste trabalho.

Aos meus amigos Bruno, Caio, Danilo, Eduardo, Rodolfo e aos demais do grupo de pesquisa processamento de polímeros e membranas, por toda a colaboração e apoio nestes anos de pesquisa.

Às minhas amigas e irmãs: Dayanne Diniz e Danyelle Campos (a cooperação de ambas foi fundamental neste trabalho), pelos conselhos, risadas, lições acadêmicas e de vida.

Aos professores do PPG-CEMat, pelos valiosos ensinamentos transmitidos.

Aos funcionários da UAEMA/UFCG, em especial, aos funcionários dos laboratórios.

À coordenação do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. À Márcia e André pela paciência e atenção.

Ao MCTI/CNPq e a UFCG pelo apoio financeiro e pela parceria na realização deste trabalho.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

RESUMO

A utilização de biopolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis é considerada como possível solução para diminuição da poluição ambiental. O biopolietileno (Bio-PE) produzido a partir do etanol da cana-de-açúcar, surge como uma alternativa para o controle da poluição ambiental, desde que o mesmo não seja descartado de forma inadequada no meio ambiente. A policaprolactona (PCL) que se apresenta estável durante sua vida útil, pode ser degradada em um curto período de tempo, resultando na produção do CO₂, água, minerais e matéria orgânica estabilizada. Este trabalho tem como objetivo a obtenção de blendas poliméricas de Bio-PE/PCL com copolímeros funcionalizados: polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA) e polietileno enxertado com anidrido maleico (PEgMA). As blendas foram preparadas em extrusora de rosca dupla corrotacional, moldadas por injeção e caracterizadas por: reometria de torque, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades mecânicas e termomecânicas das blendas também foram avaliadas. Por reometria de torque, verificou-se que o PEgAA e o PEgMA foram reativos com a PCL, confirmadas por FTIR. Por DRX, verificou-se que a adição de diferentes teores de PCL e copolímeros funcionalizados não alteraram os padrões de difração do Bio-PE, bem como, o valor do pico da temperatura de fusão e de cristalização visto por DSC. Por TG, observou-se que as blendas exibiram uma menor estabilidade térmica. O valor da resistência à tração e do módulo de elasticidade das blendas binárias praticamente não foi alterado com o aumento do teor de PCL. Já a resistência ao impacto aumentou significativamente com a presença da PCL e dos copolímeros funcionalizados. Um aumento significativo no alongamento final das blendas ternárias foi observado. Por MEV, observou-se que o tamanho médio das partículas foi significativamente reduzido para as blendas compatibilizadas contendo baixos teores de PCL.

Palavras-chave: Blendas, Biopolímero, Policaprolactona, Compatibilização.

ABSTRACT

The use of biopolymers produced from raw materials from renewable sources is considered as a possible solution to reduce environmental pollution. Biopolyethylene (Bio-PE) produced from ethanol from sugarcane emerges as an alternative to control environmental pollution, provided that it is not disposed of inappropriately in the environment. Polycaprolactone (PCL), which is stable during its useful life, can be degraded in a short period of time, resulting in the production of CO₂, water, minerals and stabilized organic matter. This work aims to obtain polymer blends of Bio-PE/PCL with functionalized copolymers: polyethylene grafted with acrylic acid (PEgAA) and polyethylene grafted with maleic anhydride (PEgMA). The blends were prepared in a co-rotational twin-screw extruder, molded by injection and characterized by: torque rheometry, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The mechanical and thermo-mechanical properties of the blends were also evaluated. By torque rheometry, it was found that PEgAA and PEgMA were reactive with PCL, confirmed by FTIR. FTIR spectra indicated possible chemical reactions between PCL and PEgAA or PEgMA. By XRD, it was found that the addition of different PCL and functionalized copolymer contents did not alter the Bio-PE diffraction patterns, as well as the peak melting temperature and crystallization value seen by DSC. By TG, it was observed that the blends exhibited lower thermal stability. The increase in PCL content practically did not alter the tensile strength and modulus of elasticity of the binary blends. However, there was an increase in the final elongation of the ternary blends in relation to the binary blends. However, the impact resistance increased significantly with the presence of PCL and functionalized copolymers. A significant increase in the final elongation of the ternary blends was observed. By MEV, it was observed that the average particle size was significantly reduced for compatibilized blends containing low levels of PCL.

Keywords: Blends, Biopolymer, Polycaprolactone, Compatibilization.

PUBLICAÇÕES

FRANCA, D. C.; MORAIS, D. D. S.; BEZERRA, E. B.; ARAÚJO, E. M.; WELLEN, R. M. R. Photodegradation Mechanisms on Poly(ϵ -caprolactone) (PCL). **Materials Research**, v. 21, n 5, p. 1-8, 2018.

BEZERRA, E. B.; FRANÇA, DANYELLE C.; MORAIS, D. D. S.; FERREIRA, E. S. B.; ARAÚJO, E. M.; WELLEN, R. M. R. Comportamento reológico do Bio-PE e do PCL na presença do PEGAA e PEGMA. **Revista Matéria**, v. 22, p. 1-12, 2017.

BEZERRA, E. B.; FRANÇA, DANYELLE C.; MORAIS, D. D. S.; SIQUEIRA, D. D.; ARAÚJO, E. M.; WELLEN, R. M. R. **Propriedades Mecânicas de Blendas de Biopolietileno/Policaprolactona**. In: 14^o Congresso Brasileiro de Polímeros (14^o CBPOL). Águas de Lindóia-SP 2017.

FERREIRA, E. S. B.; BEZERRA, E. B.; FRANCA, D. C.; MORAIS, D. D. S.; ARAÚJO, E. M.; WELLEN, R. M. R. **Propriedades mecânicas e termomecânicas de blendas de polietileno verde/poli(ϵ -caprolactona)**. In: 22^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22^o CBECIMAT). Natal-RN 2016.

FERREIRA, E. S. B.; ARAÚJO, E. M.; BEZERRA, E. B.; FRANCA, D. C.; MORAIS, D. D. S.; BEZERRA, E. B.. **COMPORTAMENTO REOLÓGICO E FTIR DE BLENDA POLIETILENO VERDE/POLI(ϵ -CAPROLACTONA)**. In: 3^o **Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros**. Fortaleza-CE 2016.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina do polietileno (Peacock, 2000).	20
Figura 2 - Representações esquemáticas da estrutura do PEAD (Coutinho <i>et al.</i> , 2003).	22
Figura 3 - Cadeia produtiva do biopolietileno (Braskem, 2018).....	23
Figura 4 - Polimerização por abertura do anel da ϵ -caprolactona (Rudnick, 2008).	27
Figura 5 - Morfologias de blendas: (a) miscível, (b) imiscível e (c) parcialmente miscível (Gonella, 2001).	29
Figura 6 - Estrutura química do polietileno de alta densidade (PEAD).....	37
Figura 7 - Estrutura química da Poli (ϵ -caprolactona).	37
Figura 8 - Estrutura química do PEgMA.	38
Figura 9 - Estrutura química do PEgAA.	38
Figura 10 - Perfil de rosca da extrusora dupla rosca corrotacional Coperion ZSK 18mm.	40
Figura 11 - Representação esquemática do processamento do biopolietileno puro e de suas respectivas blendas.	41
Figura 12 - Curvas de torque em função do tempo para os polímeros puros. .	46
Figura 13 - Curvas de temperatura em função do tempo para os polímeros puros.	46
Figura 14 - Curvas de torque em função do tempo do Bio-PE, da PCL e dos sistemas Bio-PE/PCL: 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50 (% em massa).	47
Figura 15 - Curvas de temperatura em função do tempo do Bio-PE, da PCL e dos sistemas Bio-PE/PCL: 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50 (% em massa).....	48
Figura 16 - Curvas de torque em função do tempo do Bio-PE, do PEgAA e dos sistemas Bio-PE/PEgAA: 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50 (% em massa).	49
Figura 17 - Curvas de torque em função do tempo do Bio-PE, do PEgMA e dos sistemas Bio-PE/PEgMA: 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50 (% em massa).	49
Figura 18 - Curvas de temperatura em função do tempo: (a) Bio-PE/PEgAA e (b) Bio-PE/PEgMA.....	50
Figura 19 - Curvas de torque em função do tempo da PCL, do PEgAA e dos sistemas PCL/PEgAA: 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50 (% em massa).	52

Figura 20 - Curvas de torque em função do tempo da PCL, do PEGMA e dos sistemas PCL/PEGMA: 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50 (% em massa).	52
Figura 21 - Reação de poliesterificação entre o grupo terminal hidroxila da PCL e o grupo ácido carboxílico do PEGAA.	53
Figura 22 - Reação de poliesterificação entre o grupo terminal hidroxila da PCL e o grupo anidrido maléico do PEGMA.	53
Figura 23 - Curvas de temperatura em função do tempo: (a) PCL/PEGAA e (b) PCL/PEGMA.	54
Figura 24 - Espectros de FTIR para o Bio-PE, para a PCL e para os sistemas Bio-PE/PCL.	55
Figura 25 - Espectros de FTIR: (a) Bio-PE/PEGAA e (b) Bio-PE/PEGMA.	56
Figura 26 - Espectros de FTIR: (a) PCL/PEGAA e (b) PCL/PEGMA.	57
Figura 27 - Difrátogramas de DRX do Bio-PE, da PCL, das blendas Bio-PE/PCL e das blendas Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados.	59
Figura 28: Curvas TG do Bio-PE, da PCL, das blendas Bio-PE/PCL e das blendas Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados.	62
Figura 29 - Curvas fusão do Bio-PE, da PCL, das blendas Bio-PE/PCL e das blendas Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados.	66
Figura 30 - Curvas cristalização do Bio-PE, da PCL, das blendas Bio-PE/PCL e das blendas Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados.	67
Figura 31 - Módulo de elasticidade do Bio-PE, da PCL, das blendas Bio-PE/PCL e das blendas Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados.	70
Figura 32 - Resistência à Tração do Bio-PE, da PCL, das blendas Bio-PE/PCL e das blendas Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados.	70
Figura 33 - Resistência ao impacto do Bio-PE, da PCL e das blendas Bio-PE/PCL.	72
Figura 34 - Temperaturas de Deflexão Térmica (HDT) do Bio-PE, da PCL e das blendas Bio-PE/PCL.	74
Figura 35 - Fotomicrografias obtidas por MEV para o Bio-PE puro com (a) 100X e (b) 3000x.	75
Figura 36 - Fotomicrografias obtidas por MEV para a PCL pura com (a) 100X e (b) 3000x.	76
Figura 37 - Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL (90/10) com (a) 100X e (b) 3000x.	77

Figura 38 - Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL (80/20) com (a) 100X e (b) 3000x.	77
Figura 39 - Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL (70/30) com (a) 100X e (b) 3000x.	78
Figura 40: Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL/PEgMA (90/10/10 pcr) com (a) 100X e (b) 3000x.....	79
Figura 41: Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL/PEgAA (90/10/10 pcr) com (a) 100X e (b) 3000x.	80
Figura 42: Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL/PEgMA (80/20/10 pcr) com (a) 100X e (b) 3000x.....	80
Figura 43: Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL/PEgAA (80/20/10 pcr) com (a) 100X e (b) 3000x.	81
Figura 44: Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL/PEgMA (70/30/10 pcr) com (a) 100X e (b) 3000x.....	81
Figura 45: Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL/PEgAA (70/30/10 pcr) com (a) 100X e (b) 3000x.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Polímeros ambientalmente degradáveis (PADs).....	26
Tabela 2 - Composições dos sistemas.....	39
Tabela 3 - Composições das Blendas Bio-PE/PCL.....	41
Tabela 4 - Teor do índice de cristalinidade do Bio-PE, da PCL, das blendas Bio-PE/PCL e das blendas Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados.	60
Tabela 5 - Estabilidade térmica do Bio-PE, da PCL, das blendas binárias e ternárias.	63
Tabela 6 - Parâmetros de fusão e de cristalização do Bio-PE, da PCL, das blendas binárias e ternárias.	65
Tabela 7 - Propriedades Mecânicas do Bio-PE, PCL e das blendas Bio-PE/PCL sem adição e com adição dos copolímeros funcionalizados PEgAA e PEgMA.	68
Tabela 8 - Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto do Bio-PE, da PCL e das blendas Bio-PE/PCL sem adição e com adição dos copolímeros funcionalizados PEgAA e PEgMA.....	71
Tabela 9 - Temperaturas de Deflexão Térmica (HDT) do Bio-PE, da PCL e das blendas Bio-PE/PCL.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM - American Society for Testing and Materials

Bio-PE - Biopolietileno de alta densidade

CH₄ - Metano

CO₂ - Dióxido de Carbono

DRX - Difração de raios X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

HDT - Temperatura de Deflexão Térmica

IF - Índice de fluidez

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MPa - Mega Pascal

Pa - Pascal

PADs - Polímeros ambientalmente degradáveis

PCL - Poli (ϵ -caprolactona)

PE - Polietileno

PEAD - Polietileno de alta densidade

PEgMA - Polietileno enxertado com anidrido maleico

PEgAA - Polietileno enxertado com ácido acrílico

T_c - Temperatura de cristalização

T_g - Temperatura de transição vítrea

TG - Termogravimetria

T_m - Temperatura de fusão cristalina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 Polietileno	20
2.1.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	22
2.1.2 Biopolietileno	22
2.2 Polímeros Biodegradáveis	24
2.2.1 Policaprolactona	26
2.3 Blendas Poliméricas.....	27
2.3.1 Miscibilidade e Compatibilidade de Blendas Poliméricas	29
2.3.2 Termodinâmica das Blendas	30
2.3.3 Blendas com Biopolímeros e Polímeros Biodegradáveis.....	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Materiais	37
3.2 Metodologia	38
3.2.1 Avaliação do comportamento reológico e da reatividade entre os materiais	38
3.2.2 Preparação das Blendas por Extrusão	40
3.2.3 Moldagem das Amostras	41
3.4 Caracterização das Amostras	42
3.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	42
3.4.2 Difração de Raios X (DRX)	42
3.4.3 Termogravimetria (TG)	42
3.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	42
3.4.5 Ensaio Mecânico em Tração	43
3.4.6 Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto	43
3.4.7 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	43
3.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1 Reometria de Torque	45

4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	54
4.3 Difração de Raios X (DRX)	58
4.4 Termogravimetria (TG).....	61
4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	64
4.5 Ensaio Mecânico em Tração.....	68
4.6 Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto.....	71
4.7 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	73
4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	75
5 CONCLUSÕES	83
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
APÊNDICES.....	95
ANEXOS	127

1 INTRODUÇÃO

A indústria polimérica constitui um dos pilares do estilo de vida contemporâneo. É enorme a quantidade de bens produzidos a partir de materiais poliméricos, uma vez que os mesmos são utilizados em quase todas as áreas das atividades humanas, principalmente nas indústrias automobilísticas, de embalagens, de revestimentos e de vestuário, e se incorporam de forma permanente ao dia a dia de nossas vidas. Isto se deve também ao fato de que esses materiais vêm conquistando novos mercados através da substituição de alguns insumos, tais como papel, madeira e metais (Hemais *et al.*, 2000).

Diante desse contexto, o polietileno é um dos polímeros que apresenta a maior capacidade de consumo global instalada. Sua produção comercial teve início na década de 1950, originando produtos para diversas aplicações tais como: filmes, artigos soprados, peças injetadas, produtos rotomoldados, chapas, tubos, fios e cabos, etc. Os tipos de polietileno mais comuns são: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) (Coutinho *et al.*, 2003).

Recentemente, a Braskem desenvolveu o biopolietileno ou polietileno verde, um polímero proveniente de uma fonte renovável, a cana-de-açúcar. O polietileno verde apresenta as mesmas características químicas, mecânicas e de processabilidade do polietileno de origem petroquímica, ou seja, ambos possuem a mesma versatilidade de aplicações, são 100% recicláveis e não são biodegradáveis. (Brito *et al.*, 2012; Braskem, 2018; Mores *et al.*, 2018; Spierling *et al.*, 2018).

Outra classe de polímeros de crescente interesse é a dos polímeros biodegradáveis, que são materiais que podem ser degradados no meio ambiente por ação de microrganismos em um curto período de tempo (Swift, 1998; Rosa *et al.*, 2002). Dentre essa classe de polímeros, a policaprolactona (PCL) é um dos polímeros biodegradáveis com maiores aplicações tecnológicas. A PCL tem características de tenacidade, flexibilidade e boa compatibilidade com vários polímeros, sendo utilizada de forma

frequente para melhorar características de processamento e propriedades finais (como por exemplo, a resistência ao impacto). Entretanto, apesar dessas qualidades, a produção deste tipo de polímero tem um custo elevado em relação aos polímeros de uso corrente. É claro que, com o crescimento da utilização destes polímeros, seu custo tende a cair, tornando-o competitivo financeiramente (Swift, 1998; Rosa *et al.*, 2002; Róz e Giesse, 2003; Freitas Junior, 2004; Tavares, 2011).

A mistura de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros pode proporcionar uma combinação racional de propriedades intrínsecas de cada componente, gerando compostos com características próprias não encontradas num único polímero. Muitas vezes o sucesso atingido no desenvolvimento científico de blendas poliméricas é acompanhado de vantagens econômicas para o mercado de materiais poliméricos (Utracki, 2002). Deste modo, o estudo de blendas poliméricas envolvendo estas duas classes de polímeros surge como uma alternativa viável no processo de desenvolvimento de materiais ecologicamente corretos.

Diante desse contexto, a principal motivação desta pesquisa é a produção de uma blenda polimérica a partir de um biopolímero (biopolietileno) e de um polímero biodegradável (policaprolactona), visando melhorar e modificar as propriedades e o desempenho dessa mistura. Para isso a blenda será compatibilizada a partir da adição de dois copolímeros funcionalizados: o polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA) e o polietileno enxertado com anidrido maleico (PEgMA). Também serão avaliadas as propriedades mecânicas, térmicas, termomecânicas, reológicas e a relação estrutura com morfologia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polietileno

O polietileno é um polímero semicristalino, flexível, cujas propriedades são fortemente influenciadas por seu grau de cristalinidade. Quimicamente, a resina de polietileno é constituída de alcanos com fórmula $C_{2n}H_{4n+2}$, onde n é o grau de polimerização. A estrutura cristalina típica do polietileno é a hexagonal ortorrômbica (parâmetros de rede: $a=0,741$ nm, $b= 0,494$ nm e $c=0,255$ nm), porém também pode apresentar estrutura cristalina metaestável monoclinica (parâmetros de rede: $a=0,809$ nm, $b= 0,253$ nm e $c=0,479$ nm) (Peacock, 2000). A estrutura cristalina do polietileno está representada na Figura 1.

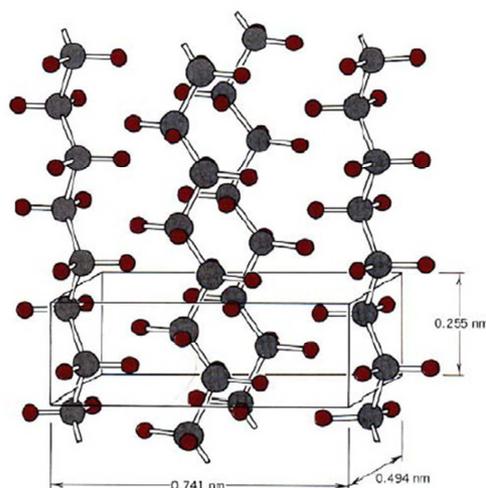


Figura 1 - Estrutura cristalina do polietileno (Peacock, 2000).

Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Em temperaturas abaixo de $60^{\circ}C$, são parcialmente solúveis em todos os solventes. Entretanto, dois fenômenos podem ser observados (Coutinho *et al.*, 2003):

- Interação com solventes, sofrendo inchamento, dissolução parcial, aparecimento de cor ou, com o tempo, completa degradação do material.

- Interação com agentes tensoativos, resultando na redução da resistência mecânica do material por efeito de tenso-fissuramento superficial.

Em condições normais de processamento pode-se dizer que os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo assim ser utilizados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos. Atualmente, os polietilenos são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados e lineares. No passado, o polietileno era classificado pela sua densidade e pelo tipo de processo usado em sua fabricação (Silva, 1999; Coutinho *et al.*, 2003).

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos (Hernandez, 2000; Peacock, 2000; Coutinho *et al.*, 2003):

- Polietileno de baixa densidade (PEBD);
- Polietileno de alta densidade (PEAD);
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD);
- Polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM);
- Polietileno de ultra-baixa densidade (PEUBD).

Considerando-se os materiais polimerizados a partir do monômero de etileno, destacam-se o polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade e o polietileno de baixa densidade linear.

De modo geral, o PEAD é destinado para aplicações que exigem rigidez, resistência a solventes e boas propriedades mecânicas, enquanto que o PEBD e o PELBD atendem às aplicações que demandam flexibilidade e transparência. A soma das classes de polietilenos de alta e baixa densidade, respondem por, aproximadamente, 40% do total desse mercado de poliolefinas no Brasil, enquanto que no cenário mundial estes polietilenos juntos, representam cerca de 60% do total da produção (Coutinho *et al.*, 2003; Richart, 2013).

2.1.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

O PEAD foi introduzido comercialmente na década de 50 e é um dos polímeros mais empregados dentre as resinas termoplásticas, sendo ainda uma das resinas mais recicladas no mundo. O PEAD possui estrutura linear com baixo teor de ramificações, o que o torna um polímero com valores de cristalinidade que variam em torno de 75 a 85 % (Figura 2). A linearidade das cadeias torna a orientação e o empacotamento das lamelas cristalinas mais eficientes (Feldman *et al.*, 1996; Coutinho *et al.*, 2003; Richart, 2013).

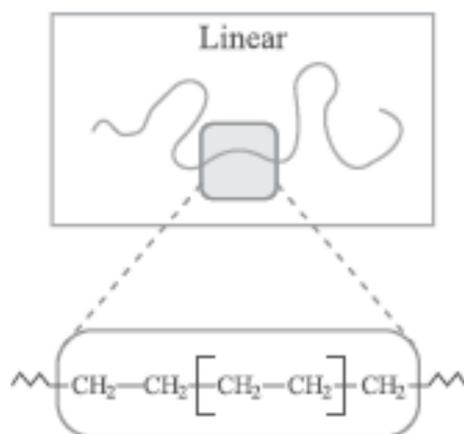


Figura 2 - Representações esquemáticas da estrutura do PEAD (Coutinho *et al.*, 2003).

Essa resina apresenta elevada rigidez, fluência, abrasão e boa resistência a agentes químicos. Seu uso se dá nos mais diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção. (Feldman *et al.*, 1996; Coutinho *et al.*, 2003; Ciulik, 2010).

Os polietilenos de alta densidade servem para inúmeras aplicações dependendo do tipo de processo empregado na fabricação de seus artefatos (Ciulik, 2010). O Anexo I apresenta a tabela de processamento e aplicações do PEAD.

2.1.2 Biopolietileno

O polietileno verde (Bio-PE) ou biopolietileno é um biopolímero que se origina do etanol extraído da cana de açúcar. Os biopolímeros são polímeros

ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, e outras (Brito *et al.*, 2011).

O Bio-PE possui todas as características do polietileno petroquímico, é reciclável, além de remover da atmosfera, 2,15 toneladas de gás carbônico para cada tonelada de PE produzida, considerando o cálculo das perdas e dos ganhos de dióxido de carbono em todas as etapas do processo produtivo (Braskem, 2018).

O processo de fabricação do Bio-PE começa na plantação da cana de açúcar, que quando colhida vai para uma usina, onde passa por processos de moagem, fermentação e destilação a fim de se extrair o etanol da cana. Em seguida o etanol passa por um processo de desidratação, onde a molécula do álcool ao perder uma molécula de água, transforma-se em eteno (Braskem, 2018). A partir disso, o processo segue da mesma forma que o polietileno petroquímico, seguindo para um reator de polimerização, depois o polímero em pó vai para uma extrusora onde é peletizado e temos o biopolietileno pronto para ser comercializado (Braskem, 2018; Mores *et al.*, 2018). A Figura 3 mostra um esquema simplificado da cadeia produtiva do polietileno verde.

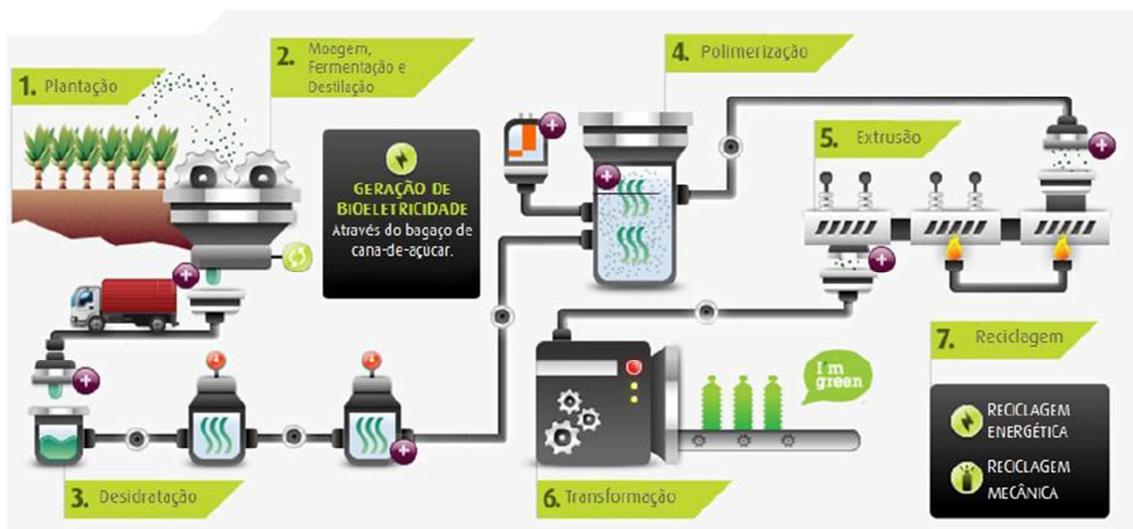


Figura 3 - Cadeia produtiva do biopolietileno (Braskem, 2018).

Como subproduto desse processamento tem-se praticamente água e resíduos orgânicos, que podem ser reutilizados em processos agrícolas ou industriais. Além disso, o bagaço da cana-de-açúcar, que sobra no processo,

possui alto potencial energético e é utilizado para a produção de bioeletricidade (Braskem, 2018).

O biopolietileno mantém as mesmas características do PE obtido do petróleo. Desta forma, não há necessidade de novos investimentos em equipamentos e ajustes técnicos para processar o polímero verde, o que consiste em uma vantagem importante para a indústria de transformação. Outras vantagens são que os produtos obtidos a partir do biopolietileno podem ser reciclados e que o CO₂ capturado durante o cultivo da cana-de-açúcar permanece fixado por todo o período de vida do plástico. Sendo assim, a combustão do biopolietileno promove um balanço entre o consumo e a liberação do carbono, pois o CO₂ liberado veio originalmente da atmosfera e será novamente capturado pela cana-de-açúcar na próxima safra (Brito *et al.*, 2011; Plástico Verde, 2014; Braskem, 2018; Mores *et al.*, 2018; Spierling *et al.*, 2018).

Neste contexto, a demanda do mercado por plásticos de origem vegetal tem crescido, não só por estes atuarem na redução direta das emissões de gás carbônico, como também por se apresentarem como uma alternativa à exploração dos recursos energéticos, contribuindo para a redução do efeito estufa e para o desenvolvimento sustentável (Brito *et al.*, 2011; Braskem, 2018; Mores *et al.*, 2018).

2.2 Polímeros Biodegradáveis

Nos últimos 50 anos os polímeros sintéticos petroquímicos convencionais têm se tornado um dos materiais de maior aplicação, nos mais variados ramos industriais e científicos. Sua grande versatilidade, propriedades mecânicas, seu custo relativamente baixo, facilidade de moldagem e resistência a microrganismos presentes no meio ambiente, causaram seu sucesso (Heyde, 1998; Zinn *et al.*, 2001).

De forma geral, esses polímeros sintéticos convencionais são estáveis e por isso eles dificilmente entram em ciclos de degradação na biosfera, ou seja, os polímeros convencionais são recalcitrantes a degradação microbiana. O aumento no consumo desses polímeros vem despertando a atenção mundial pois como não são biodegradáveis, seu descarte inadequado gera elevado

acúmulo de lixo e poluição proveniente de materiais plásticos no meio ambiente. O aumento descontrolado destes resíduos no ambiente causa a impermeabilização do solo e aumento do volume de lixo. Diante deste contexto vem-se buscando o desenvolvimento da produção e aplicação de polímeros ambientalmente degradáveis (PADs) ou polímeros biodegradáveis (Braunegg *et al.*, 1998; Zuchowska, 1999;).

Os polímeros biodegradáveis são aqueles que sofrem degradação pela ação de microorganismos, tais como algas, bactérias, fungos, insetos ou outros agentes biológicos, gerando biomassa e subprodutos (CO_2 e H_2O em meios aerados e CH_4 em meios anaerados). Esse tipo de polímero é subdividido em duas classes os naturais e os sintéticos (Swift, 1998; Rosa *et al.*, 2002; Franchetti *et al.*, 2006).

Os polímeros biodegradáveis naturais são polímeros formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos, e são denominados polímeros naturais. Sua síntese envolve, geralmente, reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados, que são formados dentro das células por processos metabólicos complexos. Dentre eles é possível citar exemplos os polissacarídeos, como a celulose, o amido; e os poliésteres bacterianos, que são sintetizados por bactérias, como os PHAs os quais incluem o PHB (poli (hidroxibutirato)) e o poli (hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) (Chandra e Rustgi, 1998).

Os polímeros biodegradáveis sintéticos são polímeros derivados da indústria petroquímica. Nesta classe encontram-se o poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico (PGA)) e a poli(ϵ -caprolactona) (PCL), estes apresentam vantagens com relação aos de origem natural. Isto porque esse tipo de material é facilmente manipulado para a obtenção das propriedades e a variação entre lotes é menor (Middleton e Tipton, 2000; Averous *et al.*, 2000). A Tabela 1 cita exemplos de materiais ambientalmente degradáveis (Schroeter, 1998).

Tabela 1 - Polímeros ambientalmente degradáveis (PADs).

PADs baseados em recursos renováveis	PADs baseados nos recursos petroquímicos
Polihidroxialcanoatos (PHAs)	Policaprolactona (PCL)
Amido e blendas contendo amido	Poliesteramidas
Viscose	Poli(álcool vinílico)- (PVAL)
Nitrato celulose (CN)	
Acetato celulose (CA)	
Poli (ácido láctico) (PLA)	
Poli (ácido láctico glicólico)	
Polímeros de caseína	

Referência: Schroeter, 1998.

2.2.1 Policaprolactona

A policaprolactona (PCL) ou poli (ϵ -caprolactona) é um polímero termoplástico biodegradável, derivado do petróleo. Embora não seja produzido a partir de materiais naturais renováveis, é completamente biodegradável, sendo um polímero que possui inúmeras aplicações: sacos biodegradáveis, revestimentos superficiais, adesivos, componentes da suspensão de automóveis, indústria calçadista, suturas, sistemas de liberação controlada de medicamentos, talas ortopédicas e impressões dentárias (Casarin, 2004; Freitas Junior, 2004). É um poliéster alifático e linear com caráter semicristalino, com grau de cristalinidade de aproximadamente 50%, de caráter hidrofóbico (Tavares, 2011; Albin, 2012).

O método de obtenção da PCL se dá através da polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona (Figura 4) utilizando os mecanismos de iniciação radicalar ou iônica, fornecendo assim um polímero com ponto de fusão em torno de 60°C e temperatura de transição vítrea em torno de -60°C (Chiellini e Solaro 1996; Da Silva 2011).

Nas últimas décadas, estudos relacionados à tecnologia de blendas poliméricas tornaram-se uma das áreas de maior interesse de pesquisas e desenvolvimento em ciência de polímeros. O aumento crescente da utilização de materiais poliméricos em aplicações de engenharia requer o desenvolvimento constante de materiais que satisfaçam essas necessidades. Nesse contexto, as blendas apresentam-se como uma alternativa para obtenção de novos sistemas poliméricos.

De forma geral, a utilização de blendas poliméricas, surge como uma opção para obtenção desses novos materiais com propriedades desejadas, não envolvendo tecnologia de polimerização. Essa combinação de polímeros oferece uma oportunidade para desenvolver materiais que podem mostrar sinergismo. Pela variação da composição da blenda, espera-se obter um gradiente nas propriedades que devem ser interligadas para aplicações específicas (Folkes e Hope, 1993; Utracki, 2002).

A metodologia de obtenção de uma blenda polimérica começa com a escolha dos componentes a serem combinados; estes por sua vez, devem possuir pelo menos uma propriedade desejada para a blenda. O segundo passo é selecionar o melhor modificador possível. A seleção está baseada no princípio de compensação de propriedades. Por exemplo, as desvantagens de um polímero podem ser compensadas pelas propriedades vantajosas do outro polímero. Na terceira, e última fase, o método de obtenção da blenda deve ser selecionado, pois o desempenho desta blenda não depende somente das propriedades e das composições de seus ingredientes, mas também da sua morfologia. O principal objetivo desta fase é gerar e manter a morfologia da blenda, podendo-se até utilizar um agente compatibilizante para melhorar a miscibilidade dos componentes (Utracki, 1989).

Existem três métodos principais de obtenção de blendas poliméricas: por solução, onde a mistura dos componentes ocorre através de suas dissoluções em um solvente ou sistema de solventes conveniente, com ou sem aquecimento, seguido da etapa de evaporação do solvente; por reticulado polimérico interpenetrante (IPN), obtidas por uma mistura polimérica onde os constituintes estão na forma de reticulados que se interpenetram e formam dois reticulados interpenetrantes, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles; e por mistura mecânica onde os polímeros são misturados no

estado fundido ou amolecido, envolvendo aquecimento e alto cisalhamento, sendo este o principal método industrial de produção (Coleman *et al.*, 1991; Kumar e Gupta, 2003).

2.3.1 Miscibilidade e Compatibilidade de Blendas Poliméricas

A mistura entre dois polímeros não garante a formação de uma blenda com as propriedades desejadas. Dentre as características a serem consideradas em uma blenda polimérica, a miscibilidade e compatibilidade estão entre as mais importantes.

O termo miscibilidade está diretamente relacionado com a solubilidade. Polímeros miscíveis se dissolvem mutuamente em nível molecular. O termo compatibilidade, por sua vez, está associado a determinadas propriedades desejadas num produto. A blenda é dita compatível, quando as propriedades desejadas são alcançadas, caso contrário tem-se incompatibilidade. Assim, uma blenda miscível ou imiscível pode ou não ser compatível, dependendo se as propriedades procuradas foram alcançadas ou não (Coleman *et al.*, 1991).

Blendas poliméricas podem ser miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis dependendo do grau de interação entre os polímeros componentes como representado esquematicamente na Figura 5.

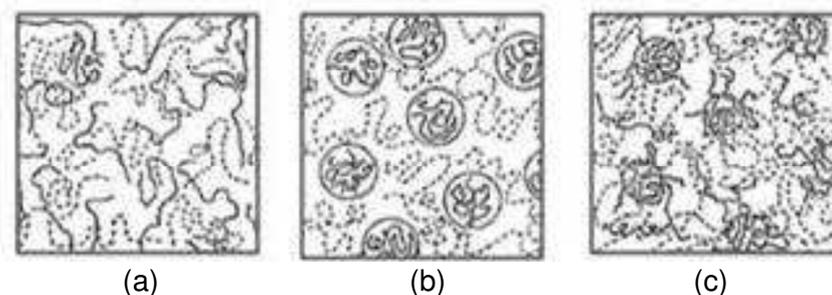


Figura 5 - Morfologias de blendas: (a) miscível, (b) imiscível e (c) parcialmente miscível (Gonella, 2001).

As blendas são miscíveis quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente sem que haja segregação entre as moléculas, ou seja, são homogêneas em escala molecular. Essa miscibilidade de dois componentes poliméricos quaisquer é função de três parâmetros: sua compatibilidade, a proporção relativa em que se encontram, e

as condições de temperatura e pressão a que são submetidos, ao longo de determinados tempos (Utracki, 1989; Minkova *et al.*, 2002).

A blenda polimérica imiscível pode apresentar diversos tipos de morfologia de fases, entre elas, uma fase dispersa numa matriz contínua, ou ambas as fases simultaneamente contínuas, conhecida como morfologia co-contínua. Nas blendas imiscíveis, o sistema pode proporcionar mais de uma fase com incompatibilidade total ou compatibilidade parcial entre os seus componentes. Quando a relação química é muito pequena, a adição de um terceiro componente de ação compatibilizante é fundamental (Utracki, 1989).

Na mistura de dois componentes de natureza química diversa, de qualquer dimensão ou forma, para que ocorra uma interação, é essencial a existência de áreas de contato entre eles. Quanto maior for essa área, tanto maior será a possibilidade de ocorrer uma interação de natureza física, química ou físico-química, logo, em uma mistura polimérica, os componentes podem interagir somente na interface, ocorrendo mais de uma fase imiscível com compatibilidade parcial (Utracki, 2002).

2.3.2 Termodinâmica das Blendas

Em condições de equilíbrio, a mistura de dois polímeros pode existir como uma única fase, apresentando um único valor de temperatura de transição vítrea (blenda miscível), ou separado em duas fases distintas constituindo basicamente dois componentes individuais (blenda imiscível) (Gonella, 2001).

O critério que controla os aspectos de miscibilidade de sistemas poliméricos está fundamentado na equação de energia livre de mistura, também conhecida como Equação de Energia Livre de Gibbs (Equação 1), que é dada por (Utrack, 1989):

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

Onde: ΔG_m = variação molar da energia livre de mistura; ΔH_m = variação molar da entalpia de mistura; ΔS_m = variação molar da entropia de mistura; T= temperatura absoluta.

A Equação 1 permite três possibilidades aos sistemas poliméricos:

- $\Delta G_m > 0$, o sistema é imiscível (duas ou mais fases);
- $\Delta G_m = 0$, o sistema em equilíbrio dinâmico;
- $\Delta G_m < 0$, o sistema é miscível (uma única fase);

Na equação de Energia Livre de Gibbs, verifica-se que o segundo termo ($T \cdot \Delta S_m$) é sempre positivo porque a temperatura absoluta é sempre positiva e a variação da entropia do sistema também, pois a tendência de um processo de mistura é sempre o aumento da desordem, ou seja, aumento da entropia. Como o termo entrópico é unicamente devido aos diferentes números de combinações que as moléculas podem se arranjar no reticulado e tendo os polímeros de elevada massa molar, o número de maneiras com o qual podemos arranjar as moléculas do polímero fica bastante reduzido. Assim, o valor de ΔS_m é muito pequeno e a temperatura não pode ser muito elevada para não haver degradação dos materiais poliméricos. Portanto, o sinal da variação molar da energia livre do sistema (ΔG_m) depende acentuadamente do sinal da variação molar da entalpia do sistema (ΔH_m) (Utracki, 1989).

Para que o sistema seja miscível e estável, a seguinte relação deve ser obedecida (Equação 2) (Paul e Bucknall, 2000).

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

Onde Φ_i é a fração volumétrica do componente i , T é a temperatura constante e P é a pressão constante na expressão. Esta relação assegura estabilidade contra a segregação de fases. Se a Equação 1 resultar em valores negativos, mesmo para $\Delta G_m < 0$, pode haver separação de fases.

2.3.3 Blendas com Biopolímeros e Polímeros Biodegradáveis

Matzinos *et al.* (2002) estudaram o processo de mistura de blendas de polietileno de baixa densidade/amido termoplástico/policaprolactona (PEBD/TPS/PCL). Os autores prepararam uma mistura prévia de PEBD/TPS (70/30 % em peso) e, em seguida, prepararam composições contendo PCL e a mistura prévia nas porcentagens de: 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, e 0:100% em peso. Os materiais foram processados por extrusão convencional, moldagem por injeção e extrusão sopro. As blendas obtidas foram caracterizadas por meio das propriedades mecânicas, calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e índice de fluidez (MFI). Os resultados encontrados mostraram que as blendas injetadas apresentavam propriedades mecânicas inferiores às blendas obtidas pela técnica de extrusão sopro o que foi associado a melhor dispersão da fase PCL nos filmes obtidos pela extrusão sopro. No caso das amostras injetadas, os autores observaram uma dificuldade na dispersão da PCL e propriedades mecânicas inferiores. Além disso, a diferença entre as técnicas de injeção e extrusão sopro e suas diferenças nos parâmetros de processamento (perfil de temperatura, o arrefecimento do material, tipo de fluxo, entre outros) provocaram diferenças morfológicas entre os materiais obtidos. Por fim, os autores afirmaram que em geral quanto maior a viscosidade da matriz, menor será o tamanho da fase dispersa.

Moura *et al.* (2008) investigaram blendas de polietileno de alta densidade (PEAD) com poli (ácido láctico) (PLA) e com policaprolactona (PCL), compatibilizadas com o polietileno enxertado com anidrido maleico (PEgMA). Para todas as misturas, a proporção em peso de PEAD/PLA/PEgMA e PEAD/PCL/PEgMA foi de 100/0/0% e 30/60/10%. Todas as composições foram processadas por extrusão e moldadas por injeção. As blendas foram avaliadas por propriedades mecânicas (ensaio de tração), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e biodegradabilidade. Os resultados indicaram que materiais com maior módulo e menor alongamento na ruptura foram obtidos com a adição do PLA. Por outro lado, a adição da PCL aumentou o alongamento à ruptura e reduziu o módulo de Young. As fotomicrografias de MEV ilustraram uma má adesão entre o PLA e o PEAD, mesmo com a adição do PEgMA.

Entretanto, uma boa adesão pôde ser observada para a mistura PEAD/PCL/PEgMA. Neste caso, não foi possível identificar a fase dispersa na matriz. Os testes de biodegradabilidade realizados mostraram que o PEAD/PCL é mais biodegradável que as misturas PEAD/PLA.

Brito *et al.* (2012) analisaram as propriedades mecânicas de uma blenda poli (ácido láctico)/polietileno verde, a fim de expandir suas aplicações. Os autores afirmaram que esta mistura era incompatível e, assim, se fez necessário a adição de agentes compatibilizantes (EGMA e EMA-GMA) para promover um sinergismo entre as propriedades de PLA e PE. Para todas as misturas, a proporção em peso de PLA/PE era de 80/20%. Nas misturas compatibilizadas, a quantidade de compatibilizante utilizado na composição foi de 5 pcr. Todas as composições foram processadas por extrusão e moldadas por injeção. Para avaliar as propriedades, as misturas foram caracterizadas por testes mecânicos, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e índice de fluidez (MFI). O índice de fluidez das blendas ternárias apresentou uma diminuição significativa quando comparado ao PLA puro e às blendas binárias, o que indica a formação dos copolímeros PLA/EGMA e PLA/EMA-GMA. Além disso, os resultados indicaram que os compatibilizantes desempenharam um papel importante nas misturas, interagindo com os componentes da blenda, modificando a morfologia, melhorando a resistência ao impacto e diminuindo o módulo de elasticidade.

Aontee e Sutapun (2013) estudaram o efeito da taxa de mistura na morfologia de fase e propriedades mecânicas de polietileno de alta densidade (PEAD) e poli (butileno succinato) (PBS). Para todas as misturas, a proporção em peso de PEAD/PBS foi de 20/80, 30/70 e 40/60%. Todas as composições foram preparadas em um misturador interno do tipo Haake e moldadas por injeção. As blendas foram caracterizadas por MEV e suas propriedades mecânicas (tração e impacto) foram determinadas em função da composição. Os resultados de MEV mostraram um sistema imiscível e com a ocorrência de coalescência com o aumento de teor do PEAD. Verificou-se que as propriedades de tração, resistência ao escoamento e a tensão de ruptura diminuíram com o aumento do teor de PEAD. Entretanto, a adição do PEAD na matriz de PBS promoveu um aumento no módulo de Young das blendas. A resistência ao impacto das blendas foi muito menor do que a do PBS puro.

Matta *et al.* (2014) estudaram a mistura de polímeros biodegradáveis, poli (ácido láctico) (PLA) e a policaprolactona (PCL). O PLA e a PCL foram misturados em um misturador interno do tipo Haake, nas proporções de 90/10, 80/20 e 70/30%. As blendas obtidas foram caracterizadas por meio de: propriedades reológicas, térmicas, mecânicas (tração e impacto), viscoelásticas (análise dinâmico-mecânica) e morfológicas. As misturas de PLA/PCL exibiram um aumento no percentual de alongamento, resistência ao impacto e uma diminuição no módulo, quando comparadas com o polímero puro. A blenda 80/20% apresentou maior alongamento e resistência ao impacto. Os resultados reológicos ilustraram que a PCL apresentou deformabilidade e viscosidade mais elevadas do que o PLA e a elasticidade e viscosidade das misturas aumentaram com a concentração de PCL. As micrografias ilustraram a fase de PCL uniformemente dispersa na matriz PLA. Resultados de DMA e DSC indicaram um sistema de duas fases imiscíveis, onde a adição de PCL promoveu uma melhora na absorção de energia e na capacidade de dissipação do PLA, devido à maior mobilidade e baixa temperatura de fusão da PCL dispersa na matriz de PLA.

Madhu *et al.* (2016) investigaram o efeito do compatibilizante (PEgMA) e pró-oxidante (estearato de cobalto - Eco) nas misturas de PEAD/PLA. Os materiais foram misturados em diferentes proporções (5 a 25% de PLA, 2 a 8 pcr de PEgMA e, 0,1 e 0,2% de Eco), em um misturador interno. As misturas obtidas foram caracterizadas por DSC, TG, MEV, FTIR e estudo reológico. Os resultados por FTIR indicaram diferentes posições das bandas de absorção dos polímeros, sugerindo alguma compatibilidade. A análise por DSC indicou um pequeno aumento na temperatura de fusão após a incorporação do PLA. A análise termogravimétrica evidenciou que a estabilidade térmica do PEAD não foi alterada pela presença do PLA, mas a adição do PEgMA e Eco promoveu uma redução no início da temperatura de degradação. As fotomicrografias apresentaram uma fase co-contínua com a adição do PLA. Após a adição do PEgMA, observou-se uma diminuição no tamanho dos domínios de PLA. O estudo reológico do PEAD/PLA apresentou uma redução em sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, confirmando a pseudoplasticidade da mistura. Os resultados evidenciaram que a mistura contendo 80/20% de

PEAD/PLA com 4 pcr de PEgMA e com 0,1 ou 0,2% de Eco, apresentaram boas propriedades mecânicas de tração e impacto.

Navarro-Baena *et al.* (2016) analisaram a mistura de polímeros biodegradáveis PLA/PCL. O PLA e a PCL foram misturados em uma extrusora monorosca nas proporções de 100/0, 70/30, 50/50, 30/70% e 0/100%. As blendas obtidas foram caracterizadas por: espectroscopia de Raman, DSC e propriedades mecânicas e termomecânicas e a morfologia. Os resultados demonstraram separação de fases, evidenciando que as misturas são imiscíveis. Dependendo da composição da mistura, foi possível obter misturas de PCL/PLA com uma vasta gama de propriedades mecânicas de tração. Dentre as composições estudadas somente a composição contendo 30% em peso de PCL apresentou o comportamento de memória de forma, ou seja, a possibilidade de retorno à sua forma original quando o objeto é deformado plasticamente sendo este efeito quantificado através da realização de ciclos termomecânicos.

Amini *et al.* (2018) analisaram a compatibilidade de misturas de polipropileno (PP), poli (ácido láctico) (PLA) e copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH). Os autores estudaram dois diferentes sistemas, o primeiro sistema foi o PP/PLA (75/25) com conteúdos de EVOH, o segundo foi o PP/EVOH (75/25) com conteúdos de PLA. As misturas obtidas foram extrusadas e caracterizadas por MEV, simulação dinâmica molecular (DM), análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA) e propriedades mecânicas (tração e impacto). Para esses sistemas observou-se um aumento no módulo de elasticidade e na resistência à tração com a adição de maiores teores de EVOH e PLA. A simulação DM mostrou um efeito compatibilizante do componente EVOH. Os resultados de MEV mostraram que a adição do EVOH aumentou as interações interfaciais entre os componentes da blenda PP/PLA e diminuiu o tamanho do domínio das fases dispersas. Os valores de DMTA apresentaram mudanças significativas na T_g e confirmaram o papel do EVOH como compatibilizante nestes sistemas. O componente EVOH foi capaz de melhorar a resistência ao impacto devido à sua compatibilidade com o PLA e o PP.

Botlhoko *et al.* (2018) estudaram as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de blendas poliméricas de PLA/PCL. Para todas as misturas, a

proporção em peso das blendas foi de 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90 e 0/100% em peso. Todas as composições foram preparadas em um misturador interno do tipo Haake e moldadas por compressão. As misturas obtidas foram caracterizadas por DRX, TG, DSC, MEV e propriedades mecânicas em tração. A análise por TG e DSC indicou um sistema termodinamicamente imiscível e um aumento na degradação térmica do PLA. Por DRX, observou-se que a presença de uma segunda fase não influenciou na estrutura cristalina do PLA. Os resultados de MEV mostraram a formação de uma morfologia co-contínua de PLA e PCL. Os autores afirmaram que a blenda PLA/PCL (60/40) apresentou uma composição ideal, com rigidez intermediária e um maior alongamento na ruptura, como também uma melhor estabilidade térmica.

Sun e Ge (2018) produziram blendas poliméricas de poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) e polipropileno graftizado (enxertado) com anidrido maleico (PPgMA). As blendas de PHBV/PPgMA foram misturadas em diferentes proporções (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100% em peso) e processadas por extrusão. As misturas foram caracterizadas por reometria, MEV, TG, DSC e DRX. Os resultados demonstram que as misturas exibem uma morfologia típica de sistemas miscíveis e que a adição do PPgMA promoveu uma melhora na estabilidade térmica, na temperatura de decomposição inicial e um aumento na temperatura de cristalização do PHBV. Além disso, os sistemas apresentaram características de fluidos pseudoplásticos, mesmo em baixas taxas de cisalhamento. Os resultados de DRX indicaram que a adição do PPgMA alterou a estrutura cristalina do PHVB.

A revisão realizada para as blendas com biopolímeros e polímeros biodegradáveis evidencia que blendas Bio-PE/PCL e Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados, proposta desta pesquisa, não tem sido explorada. Portanto, é de suma importância o desenvolvimento dessa pesquisa na obtenção desses sistemas, bem como a utilização dos copolímeros PEgMA e PEgAA.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

- Polietileno de alta densidade (Bio-PE), l'm green® SHC7260, Braskem. Polímero produzido a partir da cana-de-açúcar. Conteúdo mínimo de carbono proveniente de fonte renovável de 94%. Densidade de 0,959 g/cm³, IF = 7,2 g/10 min (190°C/2,16kg). Dados técnicos no Anexo B e estrutura química na Figura 6:

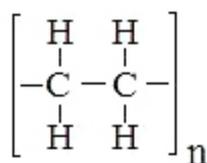


Figura 6 - Estrutura química do polietileno de alta densidade (PEAD).

- Poli (ε-caprolactona) (PCL), de nome comercial Capa® 6500, com IF= 28 g/10min (190°C/2,16kg) e alongamento até 800%, fabricada pela Perstorp Winning Fórmulas. Sua estrutura química está apresentada na Figura 7. Este polímero foi utilizado como fase dispersa nas blendas estudadas. No Anexo C encontra-se a ficha técnica com mais informações do fabricante.

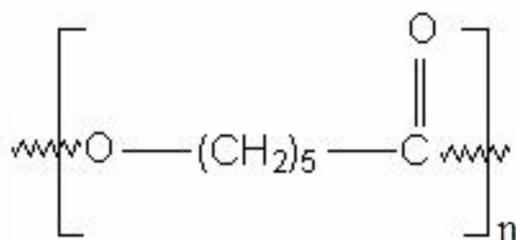


Figura 7 - Estrutura química da Poli (ε-caprolactona).

- Polietileno enxertado com 1,5-1,7% de anidrido maleico (PEgMA) Polybond 3029, IF=4g/10min (190°C/2,16kg), fornecido pela Addivant. Dados técnicos no Anexo D e estrutura química na Figura 8.

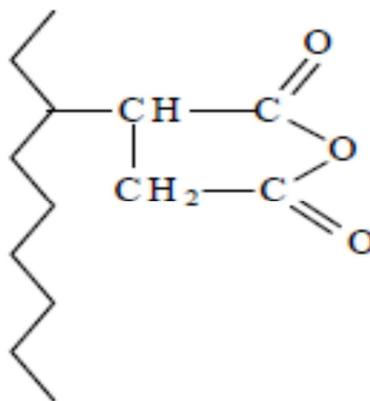


Figura 8 - Estrutura química do PEGMA.

- Polietileno enxertado com 5,5-6,5% de ácido acrílico (PEgAA), Polybond 1009, IF=5g/10min (190°C/2,16kg), fornecido pela Addivant. Dados técnicos no Anexo E e estrutura química na Figura 9.

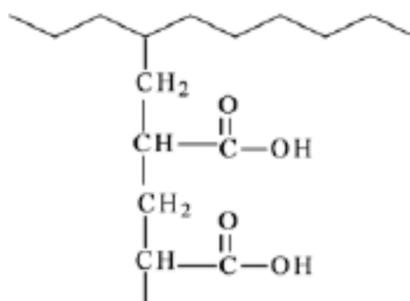


Figura 9 - Estrutura química do PEGAA.

3.2 Metodologia

3.2.1 Avaliação do comportamento reológico e da reatividade entre os materiais

3.2.1.1 Reometria de Torque

Para o estudo reológico por reometria de torque foi utilizado um misturador interno Rheocord 600 acoplado a um equipamento Haake System 90, com rotores do tipo roller operando a uma velocidade de 60 rpm e temperatura de 200°C, sob atmosfera de ar durante 10 minutos. A Tabela 2 ilustra as composições que foram investigadas. A massa total foi calculada

(Apêndice A) para se obter um fator de 75% de enchimento no material fundido.

Tabela 2 - Composições dos sistemas.

Materiais	Bio-PE (%)	PCL (%)	PEgMA (%)	PEgAA (%)
Bio-PE	100	-	-	-
PCL	-	100	-	-
PEgMA	-	-	100	-
PEgAA	-	-	-	100
Bio-PE/PCL	90	10	-	-
Bio-PE/PCL	80	20	-	-
Bio-PE/PCL	70	30	-	-
Bio-PE/PCL	50	50	-	-
Bio-PE/PEgMA	90	-	10	-
Bio-PE/PEgMA	80	-	20	-
Bio-PE/PEgMA	70	-	30	-
Bio-PE/PEgMA	50	-	50	-
Bio-PE/PEgAA	90	-	-	10
Bio-PE/PEgAA	80	-	-	20
Bio-PE/PEgAA	70	-	-	30
Bio-PE/PEgAA	50	-	-	50
PCL/PEgMA	-	90	10	-
PCL/PEgMA	-	80	20	-
PCL/PEgMA	-	70	30	-
PCL/PEgMA	-	50	50	-
PCL/PEgAA	-	90	-	10
PCL/PEgAA	-	80	-	20
PCL/PEgAA	-	70	-	30
PCL/PEgAA	-	50	-	50

3.2.2 Preparação das Blendas por Extrusão

A mistura dos polímeros para produção das blendas foi realizada em uma extrusora dupla rosca corrotacional, interpenetrante, modular, com razão L/D de 40, modelo ZSK 18 mm, Werner-Pfleiderer, Coperion. Antes da mistura por extrusão, os materiais foram misturados a seco (dry blending) manualmente para promover uma maior homogeneização. Para todas as misturas, as seguintes condições de processo foram utilizadas: taxa de alimentação de 5 kg/h; velocidade das roscas de 250 rpm; perfil de temperatura nas zonas da extrusora de 200°C em todas as zonas. O material resultante foi granulado logo após sua extrusão e foi seco em estufa sob vácuo a 40°C por 24h.

Na Figura 10 está ilustrado o perfil da rosca que foi utilizado na extrusão dos materiais. A rosca possui seções de mistura configuradas com elementos dispersivos e distributivos. A zona de alimentação principal dos materiais está indicada na Figura 10 com a seta para baixo. As setas voltadas para cima são de pontos de degasagem (vents).



Figura 10 - Perfil de rosca da extrusora dupla rosca corrotacional Coperion ZSK 18mm.

A composição das blendas extrusadas encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Composições das Blendas Bio-PE/PCL.

Composição	Bio-PE (%)	PCL (%)	PEgMA (pcr)	PEgAA (pcr)
Bio-PE	100	-	-	-
Bio-PE/PCL	90	10	-	-
Bio-PE/PCL/PEgMA	90	10	10	-
Bio-PE/PCL/PEgAA	90	10	-	10
Bio-PE/PCL	80	20	-	-
Bio-PE/PCL/PEgMA	80	20	10	-
Bio-PE/PCL/PEgAA	80	20	-	10
Bio-PE/PCL	70	30	-	-
Bio-PE/PCL/PEgMA	70	30	10	-
Bio-PE/PCL/PEgAA	70	30	-	10
PCL	-	100	-	-

3.2.3 Moldagem das Amostras

O material extrusado foi moldado por injeção na forma de corpos de prova de tração, impacto e HDT segundo as normas ASTM D638 (Tipo I), D256 e D648, respectivamente. Para moldagem dos corpos de prova foi utilizada uma injetora Arburg, Modelo Allrounder 270C Golden Edition, operando a 180°C, com molde a 20°C. As blendas e os polímeros puros foram submetidos às mesmas condições operacionais do processo de injeção.

A Figura 11 apresenta o fluxograma referente às etapas de extrusão e injeção das blendas poliméricas.

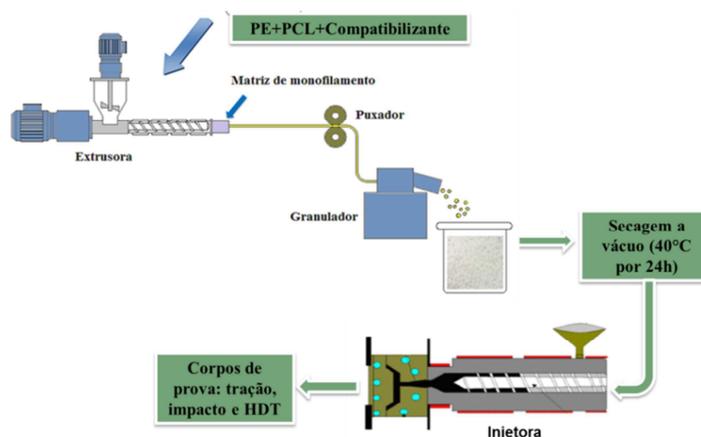


Figura 11 - Representação esquemática do processamento do biopolietileno puro e de suas respectivas blendas.

3.4 Caracterização das Amostras

3.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 400 FT Mid-IR, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . As análises foram feitas no modo reflectância total atenuada (ATR) em amostras coletadas após o estudo reológico por reometria de torque.

3.4.2 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, 2θ de 2° a 30° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. As análises foram realizadas a partir dos corpos de prova moldados por injeção.

3.4.3 Termogravimetria (TG)

As análises de TG foram realizadas em um aparelho TGA 51H, empregando-se cerca de 10 mg de amostra, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e vazão do gás de 50 mL/min da temperatura ambiente até 500°C , cadinho aberto, utilizando-se atmosfera de nitrogênio. As análises foram realizadas a partir de raspas dos corpos de prova moldados por injeção. As curvas TG/DTG obtidas do equipamento se encontram no Apêndice B.

3.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises por DSC foram realizadas em um equipamento DSC-Q20 da TA Instruments. O ensaio foi realizado partindo-se de 20°C a 250°C , com resfriamento até 10°C , submetendo as amostras a um segundo aquecimento até 250°C , visando com isso apagar o histórico térmico anterior. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, vazão do gás de 50 mL/min, atmosfera

de nitrogênio e empregando cerca de 3,5 mg de amostra. As análises foram realizadas a partir de raspas dos corpos de prova moldados por injeção. As curvas DSC obtidas do equipamento se encontram no Apêndice C.

3.4.5 Ensaio Mecânico em Tração

Os ensaios em tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D 638 para determinar as propriedades mecânicas dos corpos de prova: módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento na ruptura. Os ensaios foram realizados em um máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL10000, usando uma célula de carga de 200 kgf, a velocidade de deformação de 50mm/min, operando em temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 10 corpos de prova injetados para cada composição. Os gráficos de tensão x deformação obtidos do ensaio estão apresentados no Apêndice D.

3.4.6 Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em corpos de prova entalhados, utilizando-se um equipamento Resil 5,5 da Ceast e pêndulo de 2,75 J, de acordo com a norma ASTM D 256, em temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 10 corpos de prova injetados para cada composição.

3.4.7 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida, conforme a norma ASTM D 648, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT/N 6921.000, com uma tensão de 455 kPa, taxa de aquecimento de 120 °C/h (método A). A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25 mm. Uma série de cinco amostras injetadas foi ensaiada e a temperatura de deflexão térmica, com seu respectivo desvio-padrão, reportados.

3.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV foram obtidas no equipamento Tescan Vega 3, a uma voltagem de 30 kV, sob alto vácuo, na superfície de fratura dos corpos de prova moldados por injeção e submetidos ao ensaio de impacto. Antes das análises por MEV, as superfícies de fratura das amostras submetidas aos ensaios de resistência ao impacto foram recobertas com ouro usando um Sputter Coater SCDO 50.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Reometria de Torque

A reometria de torque foi a técnica empregada para avaliar a estabilidade térmica, reatividade e a processabilidade das misturas obtidas neste trabalho. O torque é diretamente proporcional à viscosidade e, portanto, à massa molar do sistema polimérico. Aumentos nos valores de torque após atingir o estado estacionário podem ser interpretados como existência de extensão de cadeia, ligações cruzadas e interações entre grupos químicos das espécies presentes. Evidências de reações de degradação podem também ser observadas por curvas de reometria de torque. Nesse caso, tem-se uma diminuição do torque com o tempo. Para que estes processos possam ser determinados com confiabilidade, o processamento deve ocorrer num *plateau* constante de temperatura (Agrawal *et al.*, 2009)

A Figura 12 (a) ilustra as curvas de torque em função do tempo de processamento para o Bio-PE, PCL, PEgAA e PEgMA. A Figura 12 (b) ilustra uma ampliação do intervalo de processamento, 9 - 10 minutos, a fim de melhor visualizar o torque registrado no processamento das resinas. Pode-se observar que no Bio-PE (IF= 7,2g/10 min), o torque em função do tempo é superior ao da PCL (IF= 28g/10min), indicando com isso uma maior viscosidade do Bio-PE. Nota-se que após a completa fusão destes polímeros (após 2 minutos) o torque se mantém constante durante todo o tempo de processamento investigado (10 minutos), o que evidencia a estabilidade térmica (ausência de processos degradativos, de extensão de cadeia ou de reticulação) dos polímeros sob estas condições experimentais.

Em relação aos copolímeros funcionalizados PEgAA e PEgMA, o PEgMA apresentou maior valor de torque, indicativo de elevada viscosidade, o que está de acordo com os resultados de índice de fluidez (IF) desses materiais. O IF do PEgMA é 4,0g/10min e o IF do PEgAA é 5,0g/min (dados do fornecedor). Os Anexos D e E apresentam as fichas técnicas destes materiais.

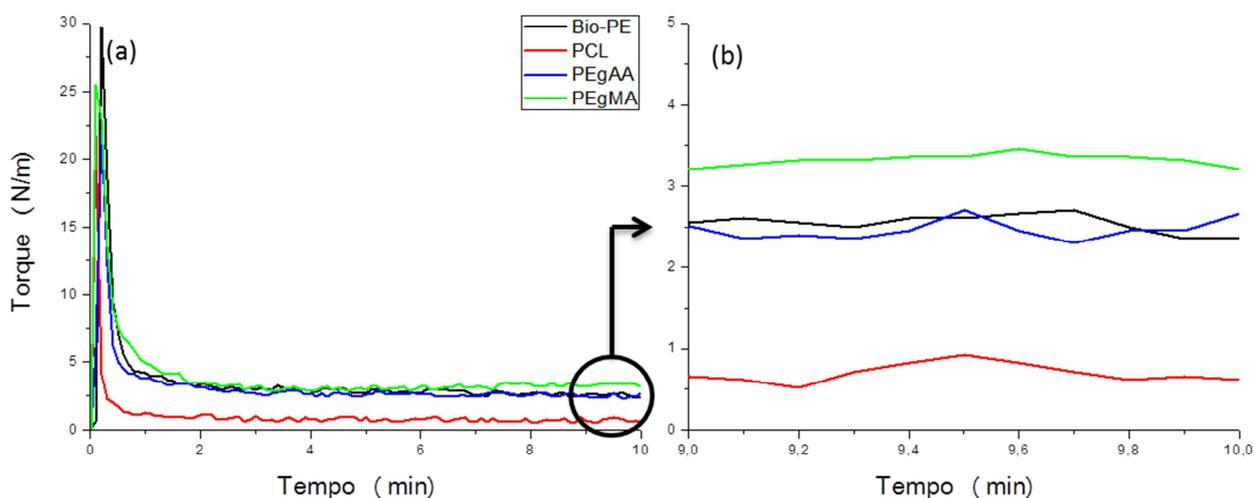


Figura 12 - Curvas de torque em função do tempo para os polímeros puros.

De forma a garantir que as variações da viscosidade sejam resultantes de aumento ou diminuição da massa molecular, a temperatura de processamento deve ser mantida constante. Na Figura 13, são ilustradas as curvas de temperatura versus tempo de processamento dos polímeros puros tempos de até 10 minutos de processamento. A partir destas curvas, observa-se uma queda inicial da temperatura (0 - 1 minuto) relacionada com a alimentação do material no estado sólido na câmara de mistura. Logo após, a temperatura aumenta e se mantém num *plateau* aproximadamente constante, o que assegura que a viscosidade, não varia com a temperatura.

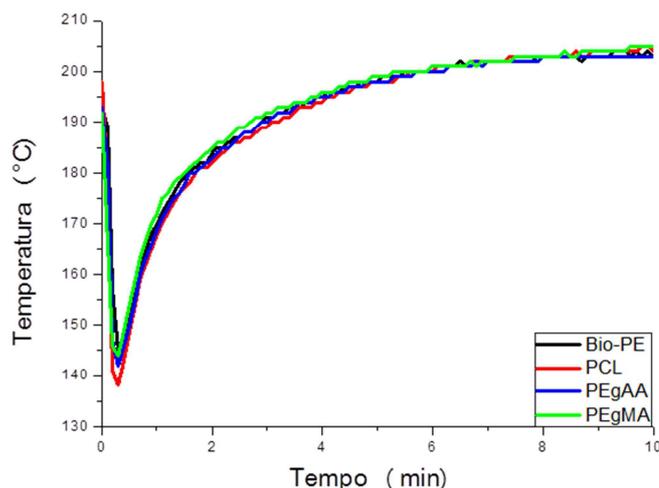


Figura 13 - Curvas de temperatura em função do tempo para os polímeros puros.

A Figura 14 ilustra as curvas de torque das misturas do Bio-PE, da PCL e dos sistemas Bio-PE/PCL (90/10, 80/20, 70/30 e 50/50% em massa). Pode-

se observar que a adição da PCL ao Bio-PE no teor 10% em peso, promoveu um aumento do torque em função do tempo em relação ao Bio-PE. Para as composições de 20 e 30% de PCL, percebe-se que o torque praticamente não foi alterado em relação ao do Bio-PE e que no sistema Bio-PE/PCL (50/50), o torque se manteve em uma faixa intermediária ao do Bio-PE e ao da PCL. O comportamento do sistema Bio-PE/PCL (50/50) foi o esperado uma vez que o índice de fluidez da PCL (28g/10min) é mais elevado do que o do Bio-PE (7,2g/10min) na temperatura de processamento utilizada. Estes dados são tidos como indicativo da não ocorrência de interações químicas específicas entre a matriz Bio-PE e a fase dispersa.

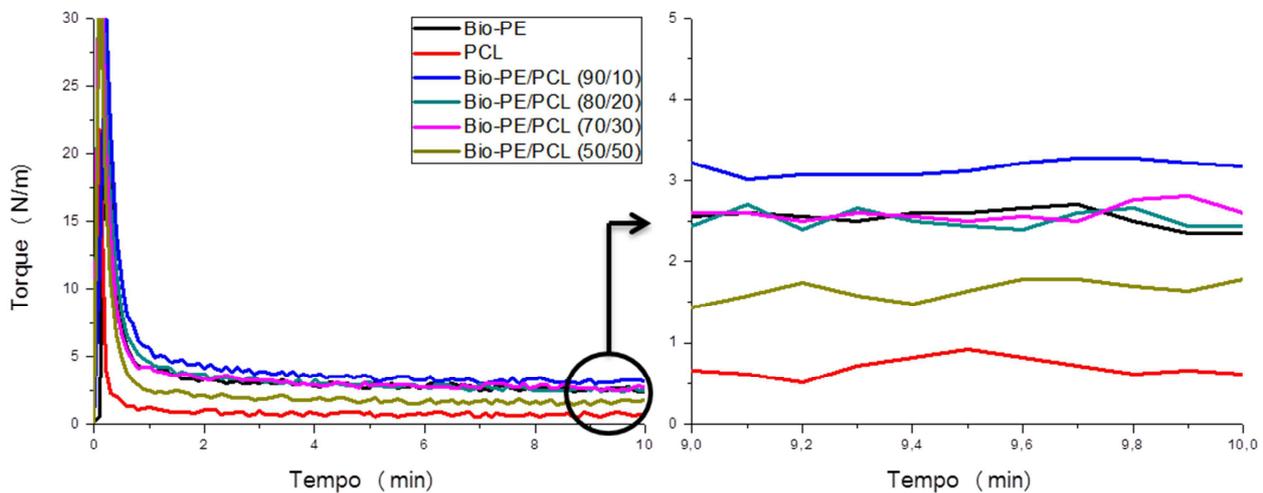


Figura 14 - Curvas de torque em função do tempo do Bio-PE, da PCL e dos sistemas Bio-PE/PCL: 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50 (% em massa).

Na Figura 15 são ilustradas as curvas de temperatura versus tempo para o Bio-PE com os teores de 10, 20, 30 e 50% de PCL, respectivamente. Observam-se pequenas variações da temperatura em relação aos diferentes sistemas estudados. De forma geral, nota-se para os sistemas Bio-PE/PCL inicialmente uma diminuição da temperatura e, em seguida, a temperatura aumenta atingindo aproximadamente um *plateau* constante. Comportamento semelhante ao observado na Figura 13.

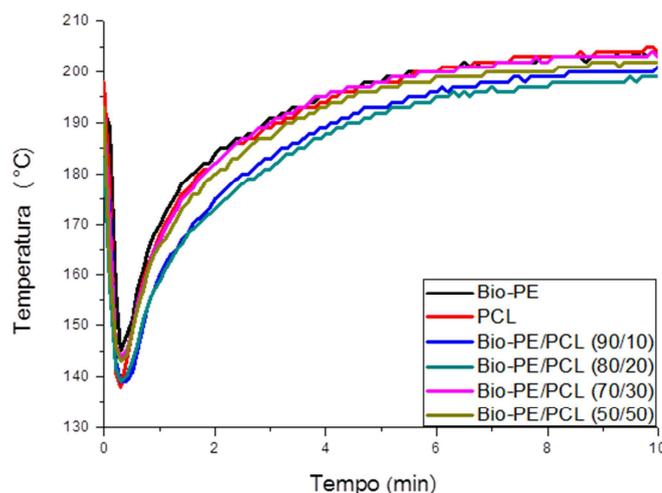


Figura 15 - Curvas de temperatura em função do tempo do Bio-PE, da PCL e dos sistemas Bio-PE/PCL: 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50 (% em massa).

Na Figura 16 pode-se observar o efeito da adição e aumento do teor do copolímero funcionalizado PEGAA no comportamento reológico do Bio-PE. Nota-se que o aumento do teor de PEGAA promoveu um aumento na viscosidade desses sistemas. Esse aumento pode estar relacionado aos seguintes mecanismos: um valor mais baixo do IF do PEGAA o que contribui para um aumento da viscosidade, como também o copolímero funcionalizado ser miscível com o Bio-PE (Al-Malaika e Kong, 2005; Agrawal *et al.*, 2008). A adição de maiores teores do compatibilizante tendeu a promover um maior torque em praticamente todas as composições estudadas, exceto na composição Bio-PE/PEGAA (50/50) que apresentou viscosidade intermediária entre o Bio-PE e os demais sistemas com copolímero funcionalizado.

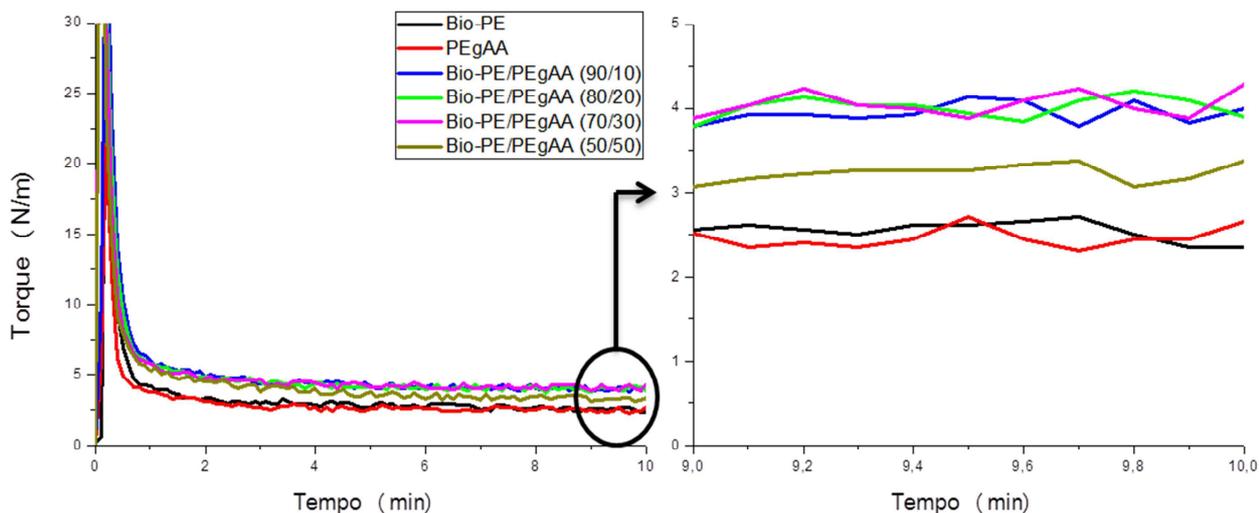


Figura 16 - Curvas de torque em função do tempo do Bio-PE, do PEGAA e dos sistemas Bio-PE/PEGAA: 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50 (% em massa).

A Figura 17 ilustra o efeito da adição do copolímero funcionalizado PEGMA no comportamento de torque do Bio-PE. Verifica-se que os sistemas Bio-PE/PEGMA apresentam maior torque que o Bio-PE e o PEGMA puros. Esse aumento no torque para os sistemas Bio-PE/PEGMA pode estar relacionado ao efeito do índice de fluidez e da concentração do PEGMA.

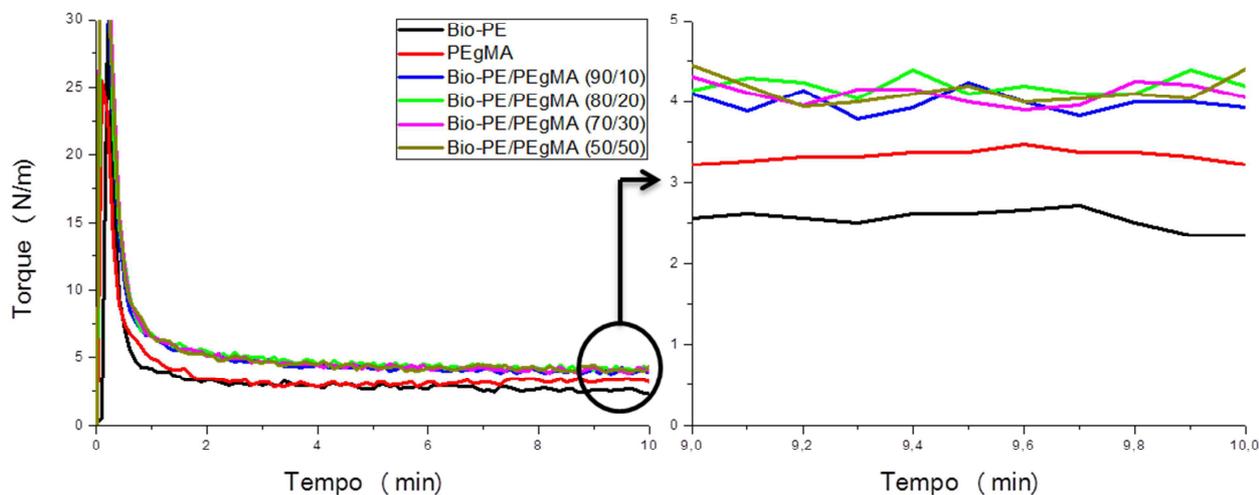


Figura 17 - Curvas de torque em função do tempo do Bio-PE, do PEGMA e dos sistemas Bio-PE/PEGMA: 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50 (% em massa).

Na Figura 18 são ilustradas as curvas de temperatura versus tempo para o Bio-PE com os teores de 10, 20, 30 e 50% de PEGAA e PEGMA, respectivamente. Como já mencionado na discussão das Figuras 13 e 15, observam-se pequenas variações da temperatura em relação aos diferentes sistemas estudados. Além disso, nota-se para os sistemas inicialmente uma diminuição da temperatura e, em seguida, a temperatura aumenta atingindo aproximadamente um *plateau* constante.

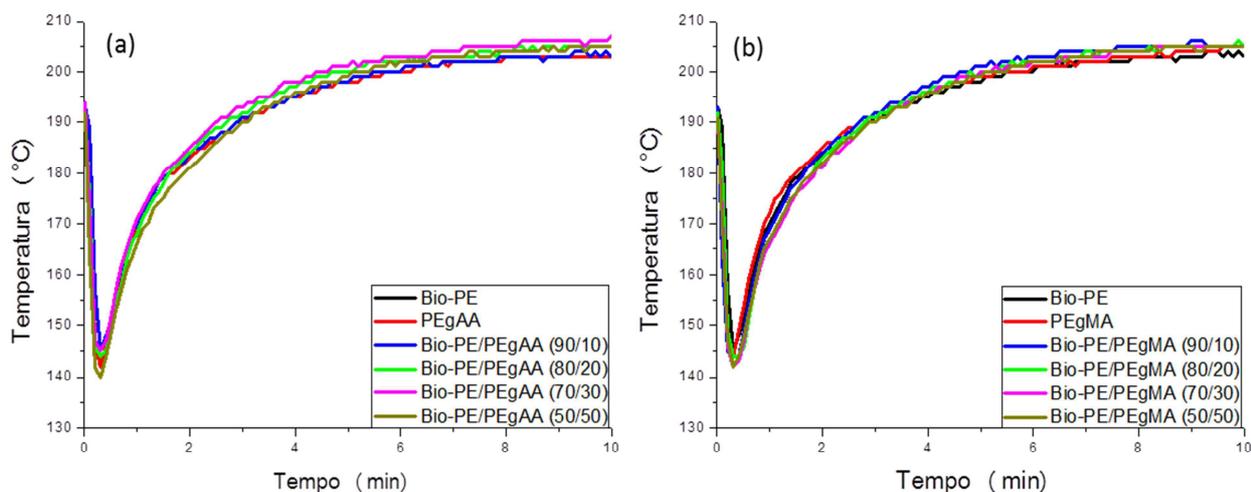


Figura 18 - Curvas de temperatura em função do tempo: (a) Bio-PE/PEGAA e (b) Bio-PE/PEGMA.

Buscando indicativos da solubilidade dos sistemas poliméricos estudados nesse trabalho, cálculos do parâmetro de solubilidade do PEGAA e do PEGMA foram realizados de acordo com as Equações 3 e 4, respectivamente (Hansen, 2007):

$$\delta_{PEGAA} = w_{PE}\delta_{PE} + w_{AA}\delta_{AA} \quad (3)$$

$$\delta_{PEGMA} = w_{PE}\delta_{PE} + w_{MA}\delta_{MA} \quad (4)$$

Onde: w_{PE} , w_{AA} , w_{MA} correspondem às frações mássicas do PE, do ácido acrílico (AA) e do anidrido maleico (MA), respectivamente. De acordo com os fabricantes $w_{AA} = 5,5 - 6,5\%$ e $w_{MA} = 1,5 - 1,7\%$. δ_{PE} , δ_{AA} e δ_{MA} são os parâmetros de solubilidade do PE, AA e do MA. Neste trabalho foram utilizados os valores: $\delta_{PE} = 15,76 MP\alpha^{0,5}$, $\delta_{AA} = 24,6 MP\alpha^{0,5}$ e $\delta_{MA} = 27,8 MP\alpha^{0,5}$ (Brandrup *et al.*, 1999).

Os seguintes valores de parâmetro de solubilidade foram obtidos:

$$\delta_{PEgAA} = 16,29 MPa^{0,5}$$

$$\delta_{PEgMA} = 15,96 MPa^{0,5}$$

Quanto mais próximos forem os parâmetros de solubilidade maior a tendência de solubilização entre as espécies reagentes (Hansen, 2007). Neste trabalho, foi considerado que $\delta_{Bio-PE} = 15,76 MPa^{0,5}$. Desta forma, espera-se que haja maior interação no sistema Bio-PE/PEgMA do que no sistema Bio-PE/PEgAA. Esta consideração está de acordo com as curvas de torque apresentadas nas Figuras 16 e 17.

As Figuras 19 e 20 ilustram as curvas de torque em função do tempo de processamento da PCL e dos sistemas PCL/PEgAA e PCL/PEgMA. Verifica-se que os sistemas estudados apresentaram viscosidade inferior aos copolímeros funcionalizados. Observa-se também que a adição do PEgAA e do PEgMA contribuiu para o aumento da viscosidade da PCL. De forma geral, o sistema PCL/PEgMA apresentou viscosidade um pouco superior à do sistema PCL/PEgAA, provavelmente resultante tanto de uma maior interação molecular e reações químicas entre os grupos do anidrido maleico e a PCL quanto ao seu índice de fluidez (Maurano *et al.*, 1988; Khalaf *et al.*, 2008; Agrawal *et al.*, 2009; Shin *et al.*, 2013).

Acredita-se que tenha havido uma maior interação química no sistema PCL/PEgMA do que no sistema PCL/PEgAA porque o parâmetro de solubilidade da PCL ($\delta_{PCL} = 15,79 MPa^{0,5}$) em temperaturas próximas àquelas do processamento dos sistemas é mais próximo ao do PEgMA ($\delta_{PEgMA} = 15,96 MPa^{0,5}$) do que o apresentado pelo PEgAA ($\delta_{PEgAA} = 16,29 MPa^{0,5}$) (Huang *et al.*, 2006). Reações químicas entre os grupos do ácido acrílico e do anidrido maleico com a PCL são prováveis, uma vez que estes polímeros são polares (diferente do Bio-PE que é apolar) e possuem grupos funcionais que podem reagir com grupos da PCL, as também podem contribuir para o aumento da viscosidade/torque verificados nas Figuras 19 e 20.

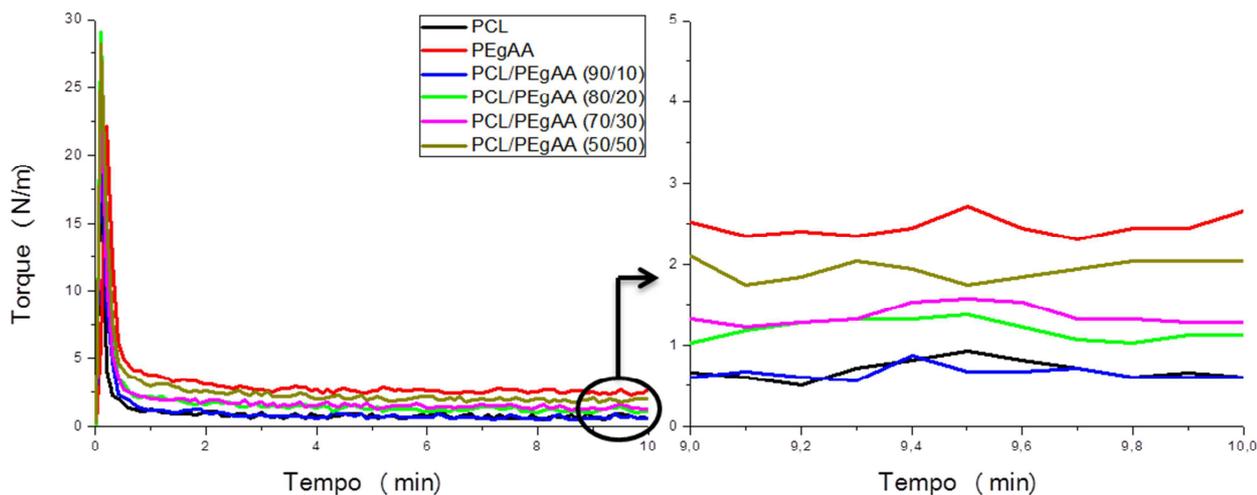


Figura 19 - Curvas de torque em função do tempo da PCL, do PEGAA e dos sistemas PCL/PEGAA: 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50 (% em massa).

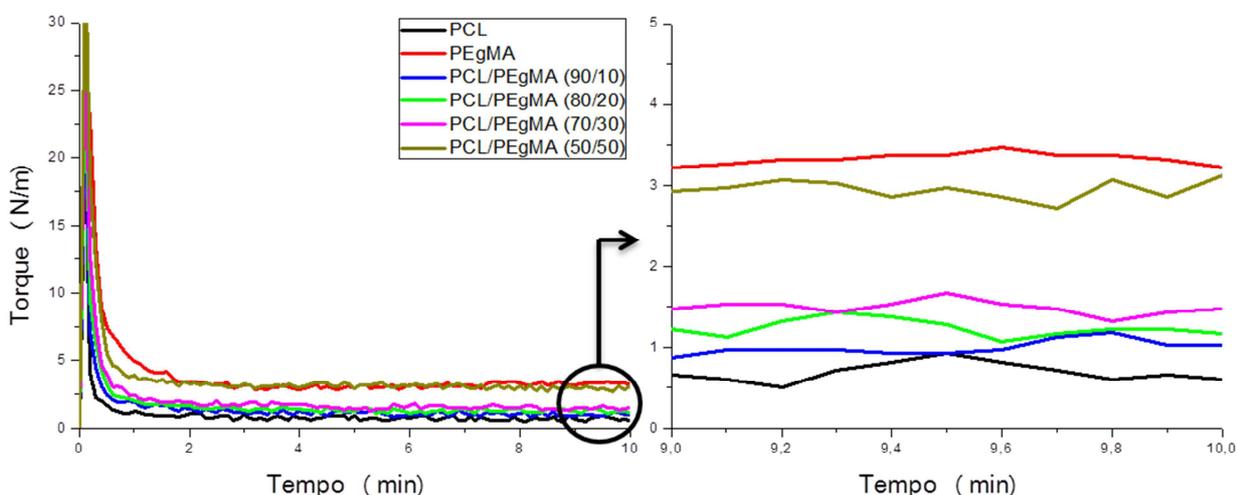


Figura 20 - Curvas de torque em função do tempo da PCL, do PEGMA e dos sistemas PCL/PEGMA: 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50 (% em massa).

Reações de poliesterificação entre o grupo terminal hidroxila da PCL e o grupo ácido carboxílico do PEGAA podem ter ocorrido durante o processamento, como ilustrado na Figura 21. De acordo com Takasu *et al.* (2003), Velmathi *et al.* (2005) e Araújo *et al.*, 2015, grupos hidroxila podem reagir com grupos carboxila, via policondensação, para formar poliésteres. Essa reação é capaz de gerar um grupo éster, onde a carbonila do ácido acrílico passa a compor esse grupo. Estando presente, essa reação contribui para aumento da massa molar e conseqüentemente então do torque dos sistemas PCL/PEGAA.

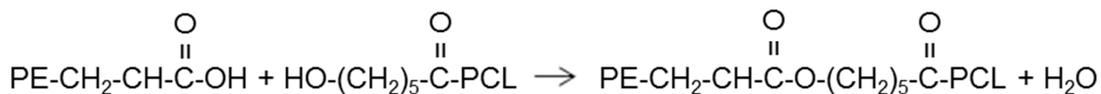


Figura 21 - Reação de poliesterificação entre o grupo terminal hidroxila da PCL e o grupo ácido carboxílico do PEgAA.

No caso do sistema PCL/PEgMA, o aumento no torque pode também ser resultante de reações de poliesterificação entre o anidrido maleico e os grupos hidroxila finais da PCL (Morais, 2016), conforme ilustrado na Figura 22.

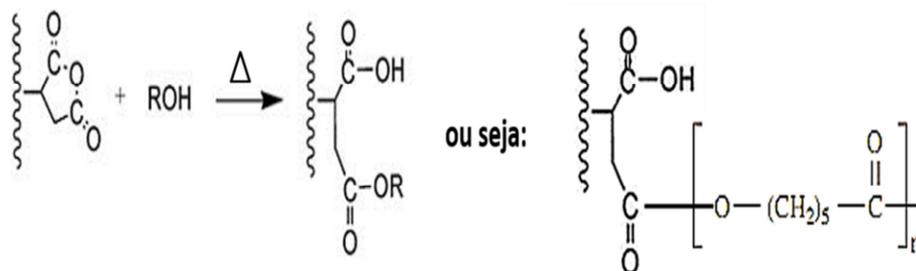


Figura 22 - Reação de poliesterificação entre o grupo terminal hidroxila da PCL e o grupo anidrido maléico do PEgMA.

Aumento significativo do torque foi observado para o sistema PCL/PEgMA (50/50), possivelmente devido a uma maior concentração de anidrido maleico no sistema disponível para reagir com as hidroxilas da PCL. Reações entre os grupos MA e o poliéster foram reportadas por Chevallier *et al.* (2013) e Morais (2016).

Na Figura 23 são ilustradas as curvas da temperatura versus tempo de processamento para a PCL com os teores de 10, 20, 30 e 50% de PEgAA e PEgMA. O mesmo padrão de temperatura é observado, ou seja, pequenas variações da temperatura em relação aos diferentes sistemas estudados, com exceção do sistema PCL/PEgMA (50/50) que apresentou um maior variação de temperatura. De forma geral, nota-se inicialmente, para os sistemas PCL/PEgMA e PCL/PEgAA, uma diminuição da temperatura e, em seguida, a temperatura aumenta atingindo um *plateau* aproximadamente constante.

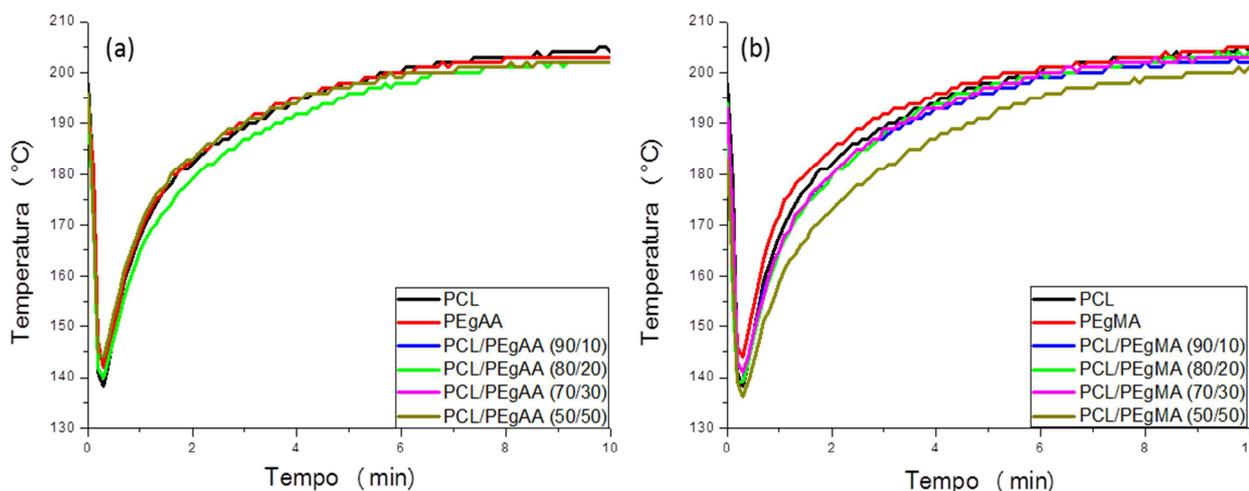


Figura 23 - Curvas de temperatura em função do tempo: (a) PCL/PEgAA e (b) PCL/PEgMA.

4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A partir do material obtido no estudo por reometria de torque foi utilizada a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), para se obter informações sobre possíveis reações entre os grupos funcionais presentes nos polímeros.

Na Figura 24, verifica-se para o Bio-PE bandas de absorvência associadas aos modos de vibração da ligação C-H. Esses valores estão situados nas seguintes regiões espectrais: 2903 e 2838 cm^{-1} (estiramento simétrico e assimétrico), 1470 cm^{-1} (dobramento) e em aproximadamente 715 cm^{-1} (torção) (Snyder, 1980; Torres *et al.*, 2010).

Em relação aos espectros de FTIR da policaprolactona observam-se as seguintes bandas de absorção: 2952 e 2863 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H, respectivamente; em 1724 cm^{-1} , referente ao estiramento da carbonila (C=O) do grupo éster da PCL; as bandas em 1487 e 1364 cm^{-1} representam o estiramento dos grupamentos C-H no CH_2 ; as duas bandas em 1268 e 1160 cm^{-1} são referentes às vibrações de alongamento C-C e C-O das fases amorfa e cristalina, e as três bandas em 1247, 1100 e 1042 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação do C-O-C da PCL (Figura 24), conforme também reportado por Elzein *et al.* (2004); Ciardelli *et al.* (2005) e Abdelrazek (2016).

Observa-se na Figura 24, as bandas características dos sistemas de Bio-PE/PCL (90/10, 80/20, 70/30 e 50/50). Devido à adição da PCL ao Bio-PE em diferentes teores, verificou-se o surgimento de bandas referentes à fase PCL quando comparadas àquelas do Bio-PE puro. Pode-se observar a presença da banda referente à região de estiramento do grupo carbonila (C=O), dos grupamentos C-H e às vibrações de alongamento C-O-C, C-O e C-C referentes à PCL. Observa-se que não ocorreu o surgimento de novas bandas de absorção nos sistemas quando comparadas com o Bio-PE e a PCL, indicativo de ausência de interação química entre esses materiais.

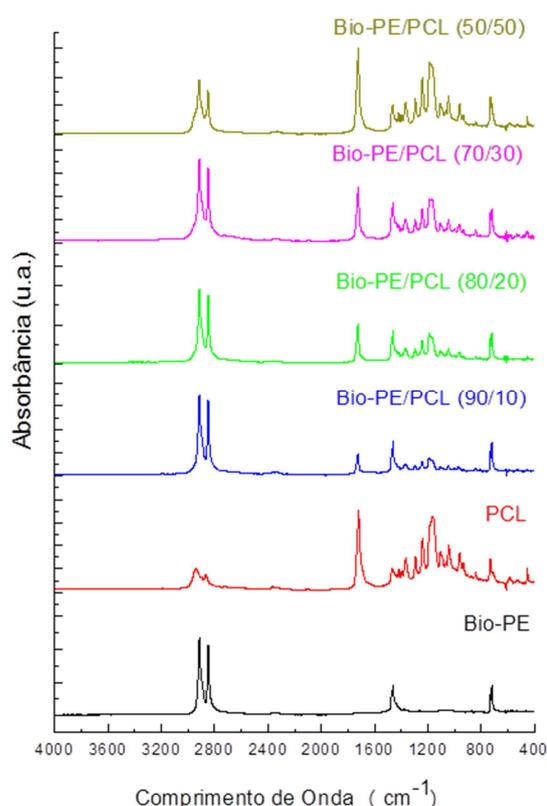


Figura 24 - Espectros de FTIR para o Bio-PE, para a PCL e para os sistemas Bio-PE/PCL.

Na Figura 25 (a) e (b) tem-se os espectros de FTIR do PEGAA e do PEGMA, respectivamente. Para o copolímero PEGAA, observam-se bandas de absorção em 2914, 2850, 1468 e 726 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento e flexão da ligação C-H dos grupos metilenos (CH₂) do copolímero e, em 2350 e 1713 cm⁻¹, referentes às bandas do grupo ácido acrílico (Araújo *et al.*, 2015). O PEGMA possui de forma análoga ao PEGAA, ou seja, bandas de absorção em

2915, 2837, 1468 e 726 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento e flexão da ligação C-H dos grupos metilenos do copolímero funcionalizado e, em 2351 e 1724 cm^{-1} , bandas referentes ao grupo anidrido maleico, conforme visto por Kim *et al.* (2005) e Luna *et al.* (2014).

É possível observar para os sistemas Bio-PE/PEgAA e Bio-PE/PEgMA bandas referentes à fase do Bio-PE e dos copolímeros funcionalizados. Observa-se que os espectros dos sistemas Bio-PE/PEgAA e Bio-PE/PEgMA não apresentaram indícios de interações entre o biopolímero e os copolímeros funcionalizados, corroborando os resultados de reometria de torque apresentados nas Figuras 16 e 17. Além disso, as bandas de absorção referentes ao grupo ácido acrílico e anidrido maleico apresentaram discretas variações, as quais se devem provavelmente a concentração do PEgMA e do PEgAA nestes sistemas, como também ao teor de ácido acrílico e de anidrido maleico presentes nestes copolímeros funcionalizados.

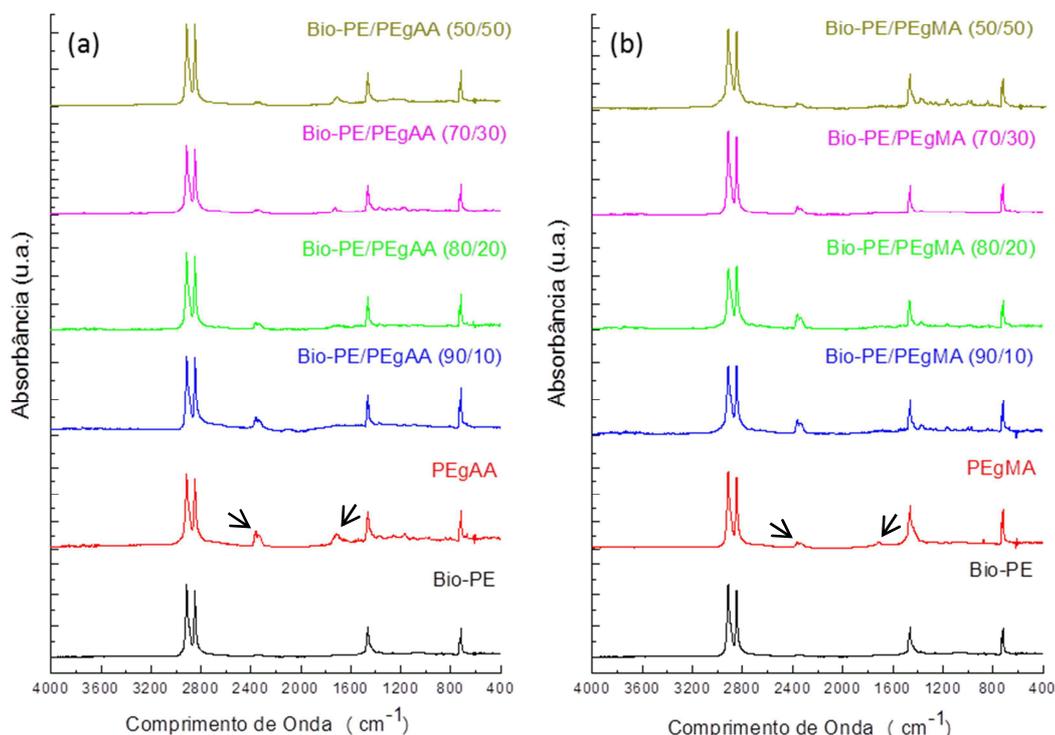


Figura 25 - Espectros de FTIR: (a) Bio-PE/PEgAA e (b) Bio-PE/PEgMA.

Na Figura 26 (a) e (b) tem-se os espectros de FTIR dos sistemas PCL/PEgAA e PCL/PEgMA. É possível observar a partir da Figura 26 (a) que para a adição de diferentes teores de PEgAA não houve o surgimento de novas

bandas de absorção, mas a adição desse copolímero funcionalizado promoveu o desaparecimento e sobreposição das bandas referentes à frequência de estiramento do grupo ácido carboxílico. Para a Figura 26 (b), observou-se um comportamento semelhante ao apresentado para a Figura 26 (a). De forma geral, os espectros dos sistemas PCL/PEgAA e PCL/PEgMA indicaram que pode ter havido reações entre o grupo terminal da PCL e o grupo ácido carboxílico (PEgAA) e do anidrido maleico (PEgMA), conforme apresentado nas Figuras 21 e 22. Os resultados apresentados na Figura 26 corroboram com as curvas de reometria mostradas nas Figuras 19 e 20. Em relação aos sistemas, observam-se também nos espectros de FTIR as principais bandas de absorção da PCL, além das bandas de absorção relacionadas ao grupo metileno do PEgAA e do PEgMA, corroborando com o estudo de Ciardelli *et al.* (2005) para as blendas de policaprolactona.

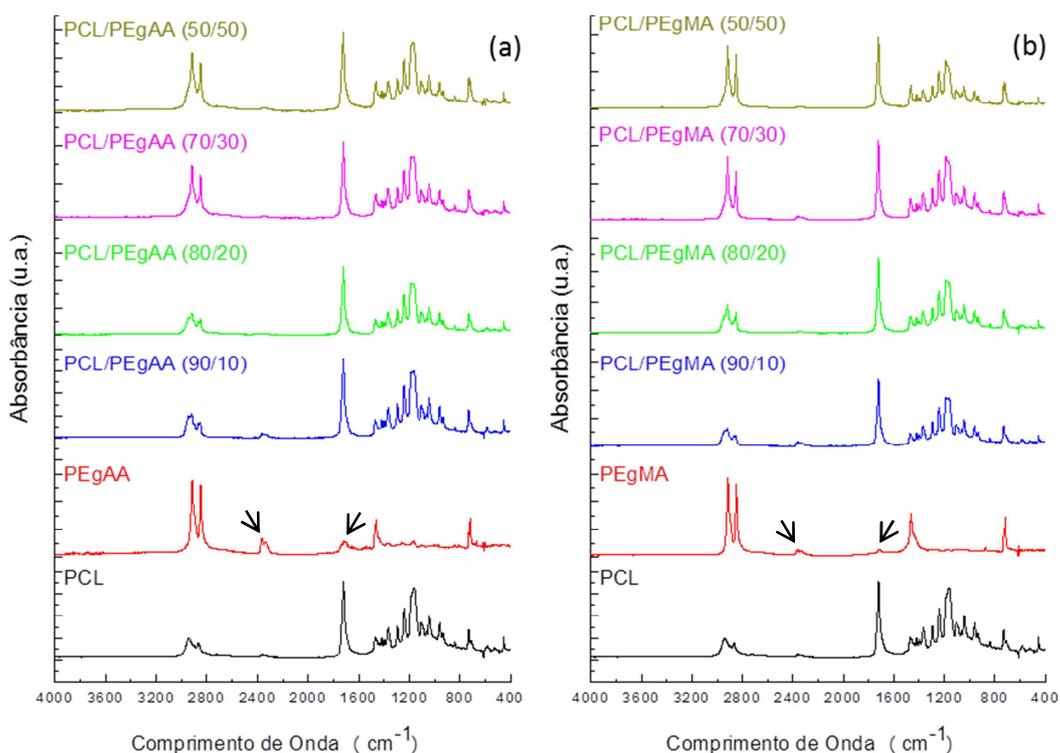


Figura 26 - Espectros de FTIR: (a) PCL/PEgAA e (b) PCL/PEgMA.

4.3 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 27 estão ilustradas os difratogramas de DRX do Bio-PE, da PCL, das blendas binárias (Bio-PE/PCL) e das blendas ternárias (Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados).

Para o difratograma do Bio-PE (Figura 27), verifica-se que os picos em torno de: $2\theta = 21,6^\circ$ e $23,7^\circ$ indicam a presença de uma estrutura ortorrômbica típica do cristal de PE, sendo esses atribuídos aos planos (110) e (200), conforme reportado por Lahor *et al.* (2010) e Stelescu *et al.* (2013).

O difratograma referente à PCL pura apresenta os dois picos característicos da mesma: o primeiro em aproximadamente $21,6^\circ$ e o segundo por volta de $23,7^\circ$, atribuídos aos planos de reflexão (110) e (200), conforme também visto e reportado por Jiang *et al.* (2001) e Kim *et al.* (2004).

A partir do difratograma obtido para as blendas de Bio-PE/PCL e Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados pode-se verificar que, a adição de diferentes teores de PCL (10, 20 e 30% em peso) e dos copolímeros funcionalizados (PEgMA e PEgAA) não alterou os padrões de difração da matriz polimérica (Bio-PE). Contudo, observou-se que para as blendas binárias contendo 20 e 30% de PCL, houve um aumento da intensidade no plano (200), indicando um aumento da cristalinidade deste material. Já para as blendas ternárias, a redução da intensidade nos planos (110) e (200), indica que os copolímeros funcionalizados contribuíram para a redução da formação da fase cristalina. Segundo estudos na literatura, se houver uma certa dispersão dos componentes na fase amorfa devido à compatibilização, é possível notar nos difratogramas uma diminuição na intensidade relativa das reflexões no Bio-PE (Coleman *et al.*, 1991; Folkes e Hope, 1993; Paul e Bucknall, 2000).

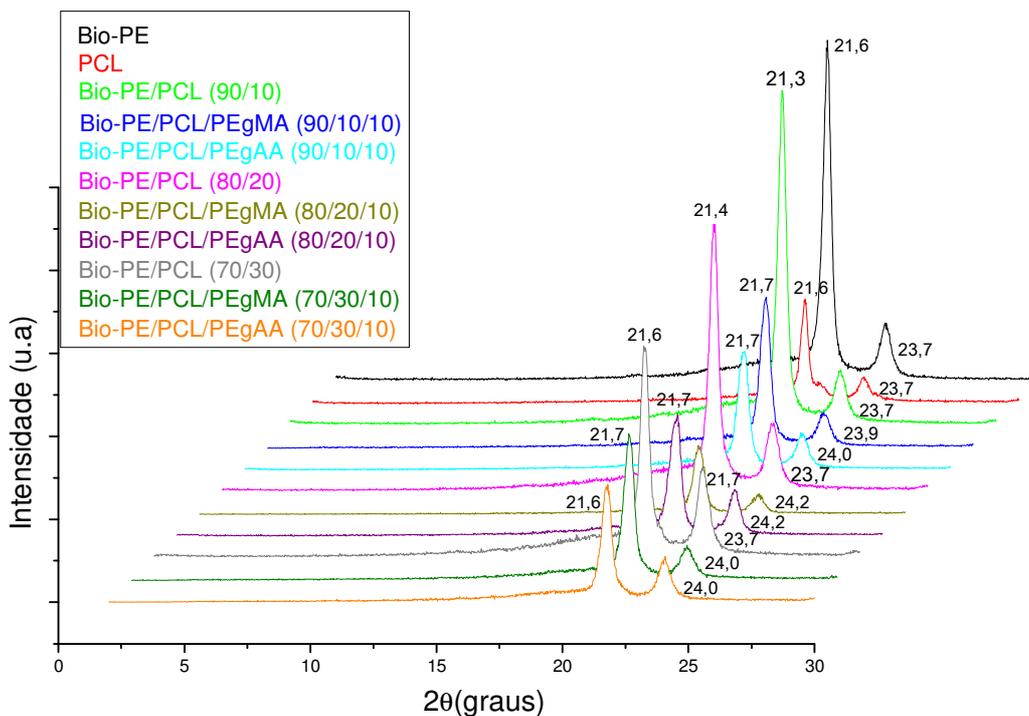


Figura 27 - Difratoigramas de DRX do Bio-PE, da PCL, das blendas Bio-PE/PCL e das blendas Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados.

Por meio dos difratogramas de raios X, pôde-se calcular o índice de cristalinidade de cada amostra. Neste trabalho, utilizou-se a Equação de Ruland (Equação 5), para a obtenção desses percentuais cristalinos (Ruland, 1964).

$$W_C(\%) = \frac{I_c}{(I_c + KI_a)} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

I_c- Integração dos picos de difração

K-Constante característica de cada polímero. Sendo 1,23 para o Polietileno (Wunderlich, 1980).

I_a- Integração do halo amorfo

A partir da Equação de Ruland foram calculados os percentuais de cristalinidade que se encontram na Tabela 4.

Tabela 4 - Teor do índice de cristalinidade do Bio-PE, da PCL, das blendas Bio-PE/PCL e das blendas Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados.

Amostras	Índice de Cristalinidade (%)
Bio-PE	77,3
PCL	81,6
Bio-PE/PCL (90/10)	83,2
Bio-PE/PCL/PEgMA (90/10/10 pcr)	75,2
Bio-PE/PCL/PEgAA (90/10/10 pcr)	75,0
Bio-PE/PCL (80/20)	85,0
Bio-PE/PCL/PEgMA (80/20/10 pcr)	79,1
Bio-PE/PCL/PEgAA (80/20/10 pcr)	79,3
Bio-PE/PCL (70/30)	89,0
Bio-PE/PCL/PEgMA (70/30/10 pcr)	77,3
Bio-PE/PCL/PEgAA (70/30/10 pcr)	76,7

Avaliando-se o índice de cristalinidade dos polímeros puros (Tabela 4), pode-se afirmar que Bio-PE e a PCL apresentam elevados valores de cristalinidade.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4, observa-se que para as blendas binárias o índice de cristalinidade aumenta à medida que a PCL vai sendo adicionada ao Bio-PE. Esse aumento na cristalinidade pode estar relacionado ao fato dessas blendas serem imiscíveis, onde ambos os componentes são cristalizáveis. Embora as fases estejam separadas fisicamente, elas podem influenciar profundamente a cristalização uma da outra (Utracki, 2002). Por conseguinte, podem apresentar co-cristalização, onde o Bio-PE e a PCL formam cristais isomórficos, ou seja, as cadeias de ambos os polímeros participam na formação do mesmo cristalito (Peacock, 2000; Jiang *et al.* 2001; Kumar e Gupta, 2003).

Para as blendas ternárias, verifica-se que o índice de cristalinidade apresenta um perfil muito semelhante ao do Bio-PE (Tabela 4). Presume-se que a presença dos copolímeros funcionalizados não altera a capacidade de formação de cristais desta blenda, o que indica que a interação do copolímero com a PCL não ocorre através de regiões cristalinas (Jiang *et al.* 2001; Utracki, 2002).

4.4 Termogravimetria (TG)

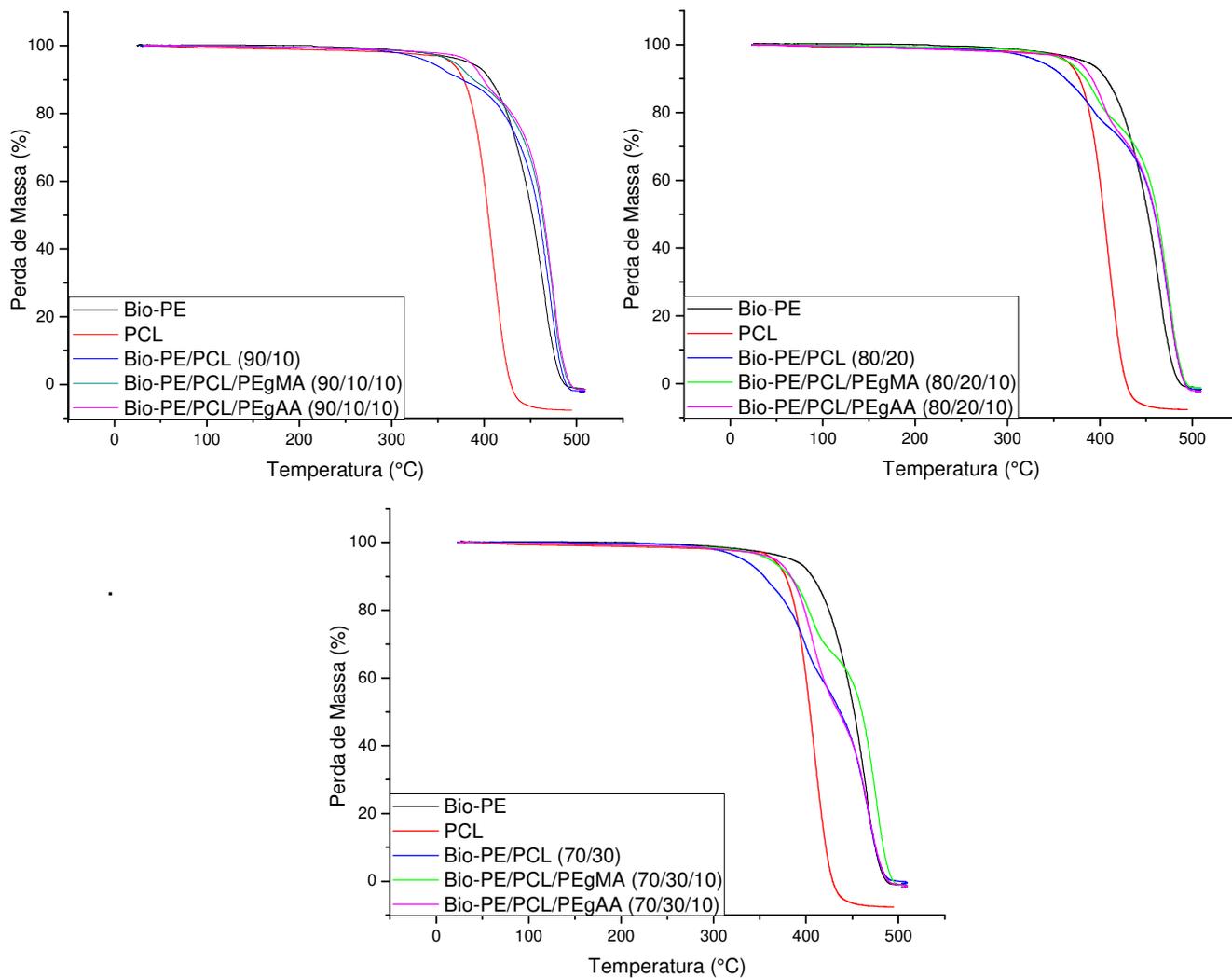
O comportamento térmico do Bio-PE, PCL, blendas binárias (Bio-PE/PCL) e blendas ternárias (Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados) foi estudado por termogravimetria e os resultados estão ilustrados na Figura 28. Com a caracterização por TG foi possível estabelecer relações entre as temperaturas de degradação, o efeito da adição da PCL e dos copolímeros funcionalizados e a estabilidade térmica dos sistemas.

Na Figura 28, observa-se que a degradação do Bio-PE teve início em aproximadamente 270°C. A partir dessa temperatura, uma diminuição acentuada de sua massa inicial pode ser visualizada, até aproximadamente 467°C. Nesse intervalo de temperatura, a amostra perde 99,8% de sua massa inicial, devido à decomposição/degradação do biopolímero. Essa decomposição/degradação está diretamente relacionada à estrutura química das poliolefinas, que são constituídas essencialmente por átomos de carbono e hidrogênio (Contat-Rodrigo *et al.*, 2002; Castro *et al.*, 2013).

Para a PCL, a degradação teve início em aproximadamente 241°C. A partir dessa temperatura, observa-se uma diminuição acentuada da massa inicial, até aproximadamente 500°C. Nesse intervalo de temperatura, a amostra perde 99,4% de sua massa inicial, devido à decomposição/degradação do polímero biodegradável.

Já para as blendas binárias e ternárias foi possível verificar dois eventos de decomposição, os quais foram atribuídos ao conteúdo de Bio-PE, PCL e dos copolímeros funcionalizados na mistura. Nota-se que a presença da PCL induziu a decomposição para temperaturas inferiores, resultando em uma estabilidade térmica desfavorável. Entretanto, a presença dos copolímeros funcionalizados tendeu a promover sistemas mais estáveis quando comparados com as blendas binárias (Vilay *et al.*, 2010).

Figura 28: Curvas TG do Bio-PE, da PCL, das blendas Bio-PE/PCL e das blendas Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados



Visando avaliar a estabilidade térmica relativa às misturas, as temperaturas para 10% de perda de massa ($T_{10\%}$) e a temperatura de degradação máxima ($T_{dmáx}$) desses sistemas foram calculadas e estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Estabilidade térmica do Bio-PE, da PCL, das blendas binárias e ternárias.

Amostras	T _{10%}	T _{dmáx}	Perda de Massa (%)
Bio-PE	406,6	467,1	99,8
PCL	315,6	375,4	99,4
Bio-PE/PCL (90/10)	376,4	472,7	100,0
Bio-PE/PCL/PEgMA (90/10/10 pcr)	388,6	476,5	100,0
Bio-PE/PCL/PEgAA (90/10/10 pcr)	399,1	478,7	100,0
Bio-PE/PCL (80/20)	362,6	478,4	100,0
Bio-PE/PCL/PEgMA (80/20/10 pcr)	384,6	479,1	100,0
Bio-PE/PCL/PEgAA (80/20/10 pcr)	391,5	473,3	100,0
Bio-PE/PCL (70/30)	354,6	469,2	98,9
Bio-PE/PCL/PEgMA (70/30/10 pcr)	383,0	479,3	99,7
Bio-PE/PCL/PEgAA (70/30/10 pcr)	383,4	467,1	99,2

Observa-se que em 10% de perda de massa nos sistemas, Tabela 5, as blendas binárias apresentaram valores inferiores quando comparados ao Bio-PE. Estes valores estão relacionados à ausência de interações entre o Bio-PE e a PCL na mistura, como visto nos resultados de reometria de torque e FTIR apresentados anteriormente, assim como também nas análises morfológicas destas blendas que serão vistas posteriormente. De forma geral, quanto maior a concentração de PCL nas blendas binárias, mais significativa é a diminuição da temperatura, ou seja, a presença da PCL promoveu uma redução da estabilidade térmica desses sistemas, o que era esperado.

Verifica-se para as blendas ternárias, uma temperatura de decomposição superior para esse mesmo percentual, T_{10%}, quando comparada à blenda binária. Estes valores indicam interações entre a PCL e os copolímeros funcionalizados, conforme reportado anteriormente. A melhora das propriedades térmicas de misturas poliméricas reflete a estabilização da morfologia de blendas em que os componentes apresentam interações interfaciais, com uma melhor miscibilidade e compatibilidade (Utracki, 1989; Morais, 2016).

Em relação às temperaturas de degradação máxima (Tabela 5), constatou-se que a adição da PCL e dos copolímeros funcionalizados no Bio-PE não promoveu variações significativas.

4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Entender como a adição da PCL e dos copolímeros funcionalizados (PEgMA e PEGAA) afetam o grau de cristalinidade do Bio-PE é especialmente importante, pois a estrutura cristalina resultante influenciará as propriedades físicas e mecânicas da blenda. Foram realizados ensaios de DSC para determinação das temperaturas de fusão cristalina (T_m) e cristalização (T_c) e, assim, verificar o comportamento de cristalização do Bio-PE e seus sistemas. Os valores da temperatura de fusão cristalina (T_m) e temperatura de cristalização (T_c) são apresentados na Tabela 6.

Para o cálculo do grau de cristalinidade, utilizou-se a razão entre as variações de entalpias de fusão da amostra (ΔH_F) e da substância 100% cristalina ($\Delta H_{F100\%}$), conforme a Equação 6 (Hatakeyama e Quinn, 1999). Nesse cálculo, considera-se que ΔH_F é o mesmo para o PE e para o Bio-PE, pois a diferença entre os dois polímeros consiste somente na rota usada na preparação do monômero (etileno).

$$\%X_C = \left(\frac{\Delta H_F}{w \times \Delta H_{F100\%}} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde:

$\%X_C$ - Percentual de cristalinidade obtido por DSC.

ΔH_F - Variação de entalpia de fusão medida pelo DSC.

w - fração mássica do polímero na mistura.

$\Delta H_{F100\%}$ - Variação de entalpia de fusão de um padrão de polietileno 100% cristalino (293 J/g) e da PCL 100% cristalina (139,5 J/g) (Allen e Bevington, 1989; Eldsäter *et al.*, 2000).

Tabela 6 - Parâmetros de fusão e de cristalização do Bio-PE, da PCL, das blendas binárias e ternárias.

Amostras	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_F (J/g)	X_c (%)
Bio-PE	133,4	115,0	168,5	57,5
PCL	55,6	30,0	66,2	47,4
Bio-PE/PCL (90/10)	132,7	116,0	170,0	64,4
Bio-PE/PCL/PEgMA (90/10/10 pcr)	132,7	116,9	176,5	66,9
Bio-PE/PCL/PEgAA (90/10/10 pcr)	132,7	116,1	176,6	66,9
Bio-PE/PCL (80/20)	132,6	114,4	149,3	63,6
Bio-PE/PCL/PEgMA (80/20/10 pcr)	131,5	117,7	161,1	68,7
Bio-PE/PCL/PEgAA (80/20/10 pcr)	132,1	117,1	157,0	66,9
Bio-PE/PCL (70/30)	131,5	115,5	134,3	65,4
Bio-PE/PCL/PEgMA (70/30/10 pcr)	131,5	115,5	140,8	68,6
Bio-PE/PCL/PEgAA (70/30/10 pcr)	131,5	116,5	136,8	66,7

Para as curvas (Figura 29 e 30), verifica-se que o Bio-PE possui um único pico de temperatura de fusão e de cristalização. Estes resultados estão de acordo com as faixas citadas por Fel *et al.* (2016), onde a T_m do PEAD se situa entre 133,4°C e a T_c entre 115,0°C. Pode-se observar para a PCL valores de 55,6°C para a temperatura de fusão e 30,0°C para a temperatura de cristalização. Valores também reportados por Antunes e Felisberti (2005) e França *et al.* (2018)

Constatou-se que a adição da PCL e dos copolímeros funcionalizados no Bio-PE não promoveu nenhuma alteração nos valores de T_m e T_c da matriz (Tabela 6). A presença de duas transições endotérmicas de fusão e duas transições exotérmicas de cristalização para todas as misturas reflete um comportamento característico de sistemas imiscíveis das fases cristalinas do Bio-PE e da PCL (Figura 29 e 30) (Martuscelli, 1980; Utracki, 2002).

Analisando-se os valores de entalpia de fusão (ΔH_F) das blendas poliméricas em relação à matriz Bio-PE (Tabela 6), observa-se que quanto maior a concentração de PCL menor é o valor de ΔH_F nas blendas binárias. Para as blendas compatibilizadas, nota-se um aumento no ΔH_F destas em

relação às blendas binárias. Sendo assim, os resultados indicam que a presença dos copolímeros funcionalizados e da PCL podem estar interferindo no arranjo cristalino dos cristais (Martuscelli, 1980; Hatakeyama e Quinn, 1999; Utracki, 2002). Segundo Vallim (2007), a entalpia de fusão de blendas poliméricas está diretamente relacionada com o arranjo dos cristais da fase cristalina e o percentual em massa da fase dispersa.

De forma geral, o grau de cristalinidade do Bio-PE apresentou valor inferior ao das blendas poliméricas (Tabela 6), sugerindo que a PCL e os copolímeros funcionalizados atuaram favorecendo a cristalização do Bio-PE, indicando que há uma certa quantidade de interação entre a matriz, a fase dispersa e os copolímeros funcionalizados durante a cristalização (Utracki, 2002).

As diferenças de comportamento entre as amostras analisadas por DSC e por DRX podem estar relacionadas as condições de análises. Por DRX, as amostras utilizadas foram os corpos de prova de impacto moldados por injeção e estas foram analisadas na temperatura ambiente sem alterações térmicas, ou seja, sem aquecimento e, portanto, sem possibilidades de alterações estruturais. Já por DSC, as amostras são aquecidas e sofrem alterações, conforme as temperaturas de transições térmicas são atingidas.

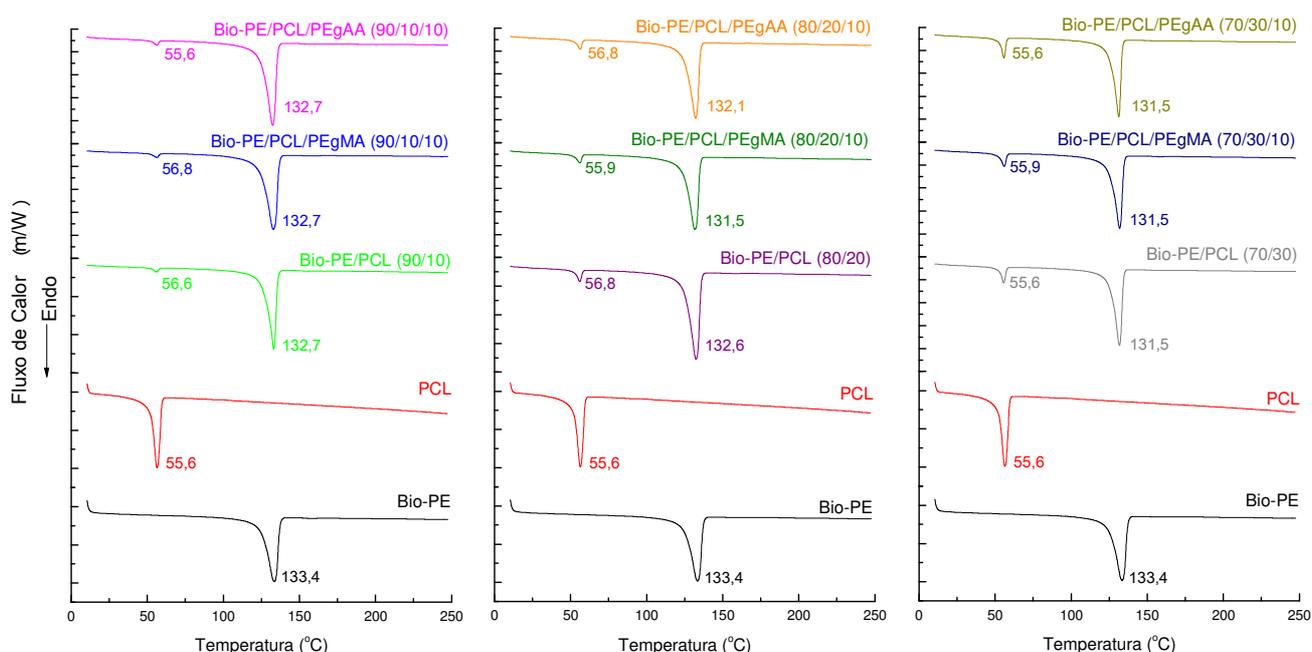


Figura 29 - Curvas fusão do Bio-PE, da PCL, das blendas Bio-PE/PCL e das blendas Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados.

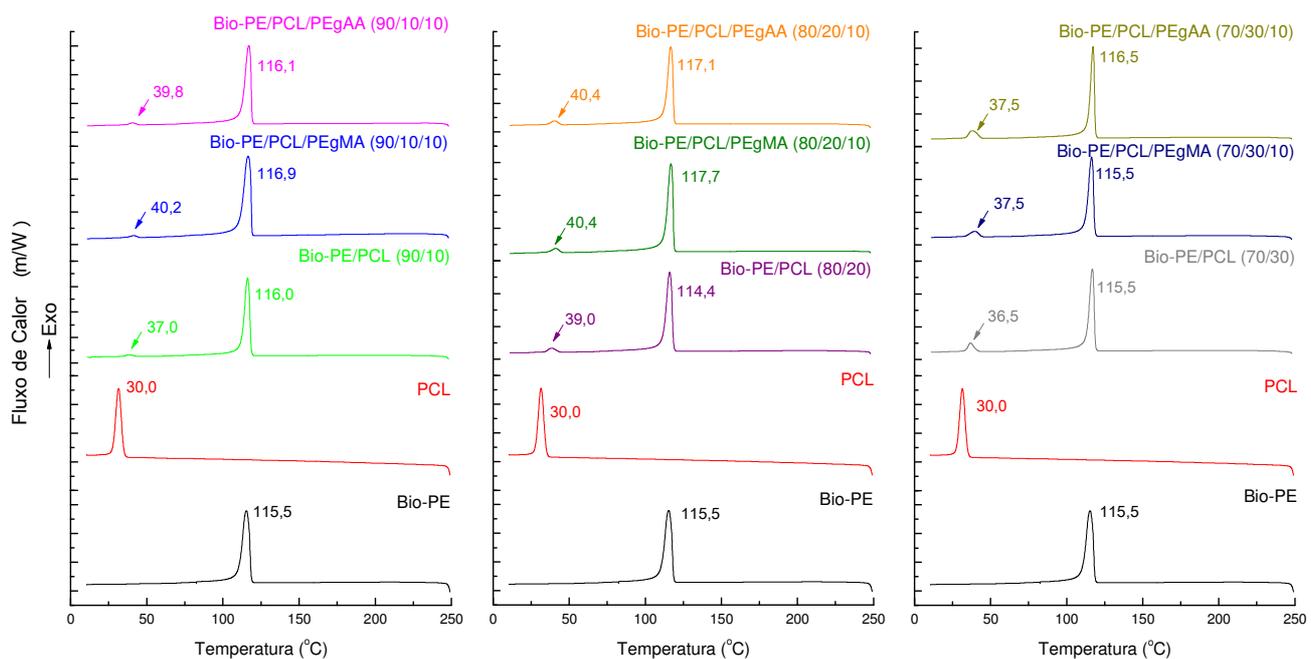


Figura 30 - Curvas cristalização do Bio-PE, da PCL, das blendas Bio-PE/PCL e das blendas Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados.

4.5 Ensaio Mecânico em Tração

A Tabela 7 e as Figuras 31 e 32 apresentam os valores das propriedades mecânicas do Bio-PE, da PCL e das blendas Bio-PE/PCL com e sem adição dos copolímeros funcionalizados PEGAA e PEGMA.

Tabela 7 - Propriedades Mecânicas do Bio-PE, PCL e das blendas Bio-PE/PCL sem adição e com adição dos copolímeros funcionalizados PEGAA e PEGMA.

Material	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
Bio-PE	445,2±20,3	22,9±0,4	531,3±26,6
Bio-PE/PCL (90/10)	467,6±15,9	23,6±0,3	252,5±20,6
Bio-PE/PCL/PEGMA (90/10/10 pcr)	412,8±11,9	23,2±0,4	425,9±34,6
Bio-PE/PCL/PEGAA (90/10/10 pcr)	423,6±5,7	23,1±0,3	358,4±20,1
Bio-PE/PCL (80/20)	465,4±6,9	23,7±0,3	Indeterminado**
Bio-PE/PCL/PEGMA (80/20/10 pcr)	430,8±10,1	23,04±0,5	475,1±15,4
Bio-PE/PCL/PEGAA (80/20/10 pcr)	429,3±6,8	23,3±0,5	509,2±22,7
Bio-PE/PCL (70/30)	426,2±6,6	23,3±0,2	13,8±0,9
Bio-PE/PCL/PEGMA (70/30/10 pcr)	365,3±10,1	21,5±0,2	Indeterminado**
Bio-PE/PCL/PEGAA (70/30/10 pcr)	348,2±13,0	21,2±0,2	15,5±0,7
PCL	238,5±16,5	18,8 ± 0,3	> 580*

*Corpos de prova não romperam durante o ensaio.

**Após o início do estiramento a frio (cold drawing) e a propagação do pescoço, os corpos de prova apresentaram a formação de fibrilas e o equipamento foi incapaz de registrar a ruptura.

A partir dos dados obtidos (Tabela 7), é possível dizer que o Bio-PE e a PCL apresentam um elevado valor de alongamento na ruptura, ou seja, ambos são capazes de sofrer grandes deformações (Boronat *et al.*, 2015; França *et al.*, 2018). No entanto, observa-se que a PCL possui um valor baixo de módulo

de elasticidade, o que impede sua utilização para qualquer aplicação onde uma rigidez maior seja requerida (França *et al.*, 2016).

Analisando o efeito de diferentes teores de PCL nas blendas binárias, observa-se que o aumento do teor de PCL não promoveu uma mudança significativa no módulo de elasticidade e nos valores da resistência à tração para as misturas contendo Bio-PE/PCL (Tabela 7) que apresentaram valores de módulo elástico próximo ao do Bio-PE. Em geral, a rigidez de blendas imiscíveis pode está relacionada ao efeito competitivo entre a qualidade da interface e o teor do polímero que apresenta maior rigidez (módulo), conforme reportam os autores, Machado *et al.* (2007), Rosa *et al.* (2007), Moura *et al.*, (2008) e Silva (2014).

Verifica-se que a adição conjunta dos copolímeros funcionalizados e da PCL ao Bio-PE (Tabela 7), não resultou em variações significativas na grande maioria das composições formadas. As blendas compatibilizadas Bio-PE/PCL/PEgMA (70/30/10 pcr) e Bio-PE/PCL/PEgAA (70/30/10 pcr) foram as que apresentaram menor módulo e resistência (Figuras 31 e 32). Isso provavelmente está relacionado a um conjunto de fatores: teor, elevada elasticidade e efeito plastificante da PCL (Martuscelli, 1980; Utracki, 2002; Semba *et al.*, 2007; Silva, 2014).

A Tabela 7 apresenta os valores de alongamento à ruptura obtidos para os polímeros puros e para as blendas Bio-PE/PCL com e sem compatibilizantes. Pode-se constatar que a adição da PCL promoveu uma diminuição significativa na deformação na ruptura do Bio-PE para as concentrações de 10, 20 e 30% em massa. Sabendo-se que a propriedade de alongamento na ruptura é um indicador de ductilidade sob tração, a diminuição nesta propriedade pode estar relacionada com a presença das partículas de PCL que atuam como defeitos ou pontos de descontinuidades do Bio-PE, diminuindo o alongamento. Este efeito foi apresentado por Machado *et al.* (2007) em seu estudo com PEAD.

O alongamento até a ruptura das blendas ternárias teve seu valor aumentado, em praticamente todas as composições, em relação às blendas binárias (Tabela 7). Isto pode ser atribuído à composição dos dois copolímeros funcionalizados, uma vez que pode ter ocorrido a reação do anidrido maleico e do ácido acrílico com os grupos terminais hidroxila da PCL, e aos mecanismos

de tenacificação desencadeados por cada um deles (Kryszewski *et al.*, 1984; Utracki, 2002; Takasu *et al.*, 2003; Chevallier *et al.*, 2013; Araújo *et al.*, 2015; Morais, 2016).

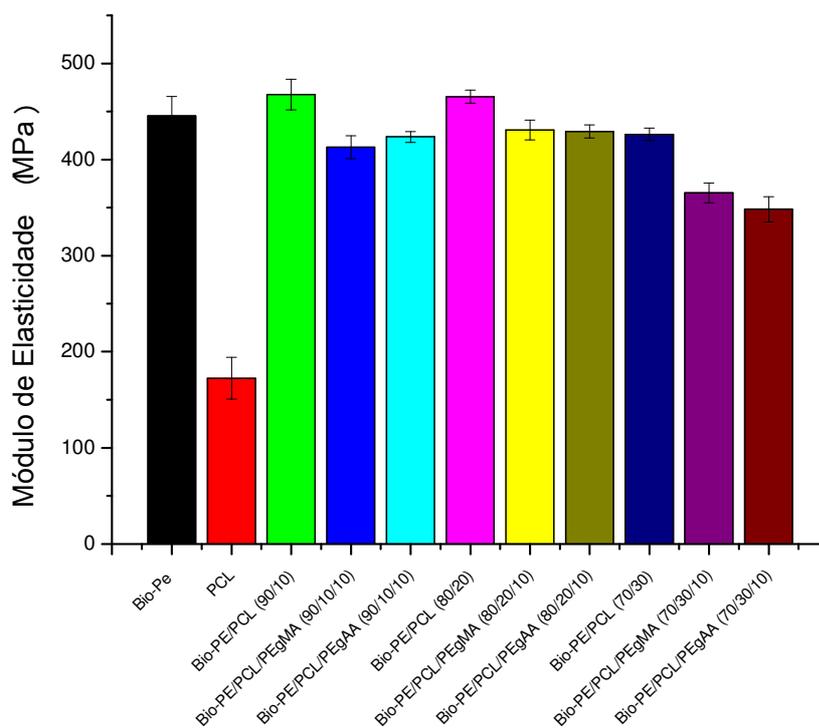


Figura 31 - Módulo de elasticidade do Bio-PE, da PCL, das blendas Bio-PE/PCL e das blendas Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados.

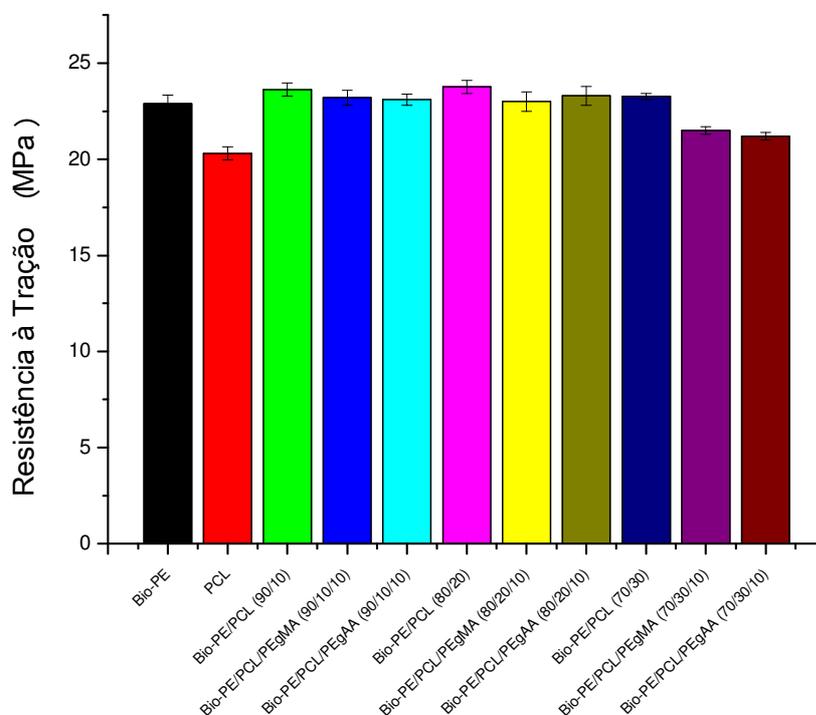


Figura 32 - Resistência à Tração do Bio-PE, da PCL, das blendas Bio-PE/PCL e das blendas Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados.

4.6 Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto

A Tabela 8 e a Figura 33 ilustram os resultados das propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de resistência ao impacto do Bio-PE, da PCL e das blendas Bio-PE/PCL com e sem adição dos copolímeros funcionalizados PEgAA e PEgMA.

Tabela 8 - Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto do Bio-PE, da PCL e das blendas Bio-PE/PCL sem adição e com adição dos copolímeros funcionalizados PEgAA e PEgMA.

Material	Resistência ao Impacto (J/m)
Bio-PE	34,0±1,0
PCL	178,5±4,4
Bio-PE/PCL (90/10)	36,5±3,1
Bio-PE/PCL/PEgMA (90/10/10 pcr)	36,0±1,9
Bio-PE/PCL/PEgAA (90/10/10 pcr)	33,1±2,0
Bio-PE/PCL (80/20)	64,0±2,9
Bio-PE/PCL/PEgMA (80/20/10 pcr)	79,3±2,8
Bio-PE/PCL/PEgAA (80/20/10 pcr)	62,4±2,4
Bio-PE/PCL (70/30)	62,3±3,8
Bio-PE/PCL/PEgMA (70/30/10 pcr)	68,1±5,0
Bio-PE/PCL/PEgAA (70/30/10 pcr)	54,6±2,4

Analisando os dados da Tabela 8, verifica-se que a mistura de 10% de PCL não promoveu uma variação significativa no valor da resistência ao impacto em relação ao Bio-PE. As misturas com proporção de 20 e 30% de PCL apresentaram-se mais dúcteis, promovendo assim um aumento nessa propriedade de aproximadamente 88,2% para a blenda Bio-PE/PCL (80/20) e 83,2% para a blenda Bio-PE/PCL (70/30). Este aumento pode estar relacionado com o aumento da concentração de PCL na mistura, uma vez que a mesma apresenta características elastoméricas, podendo ser capaz de atuar como modificador de impacto, promovendo assim uma melhora do sistema quando solicitado por impacto (Deblieck *et al.*, 2011; Silva, 2014; Morais, 2016).

Na Figura 33 observa-se um comportamento semelhante das blendas Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados ao apresentado pelas blendas

binárias (Bio-PE/PCL). As blendas compatibilizadas com o PEgMA (80/20/10 pcr e 70/30/10 pcr) foram as que apresentaram maior resistência ao impacto. Sendo este aumento de aproximadamente 133,2% para a blenda Bio-PE/PCL/PEgMA (80/20/10 pcr) e 100,3% para a blenda Bio-PE/PCL/PEgMA (70/30/10 pcr). Isto pode ser atribuído a maior adesão entre as fases Bio-PE/PCL, promovida pela reação entre os grupos anidrido maleico e os grupos hidroxila da PCL, bem como a miscibilidade do PEgMA com o Bio-PE, o que faz com que a tensão seja transferida de forma mais eficiente de uma fase para a outra (Kryszewski *et al.*, 1984; Deblieck *et al.*, 2011; Silva, 2014; Morais, 2016).

Posteriormente, será estudada a morfologia da blenda por MEV, onde esses mecanismos poderão ser mais bem explicados.

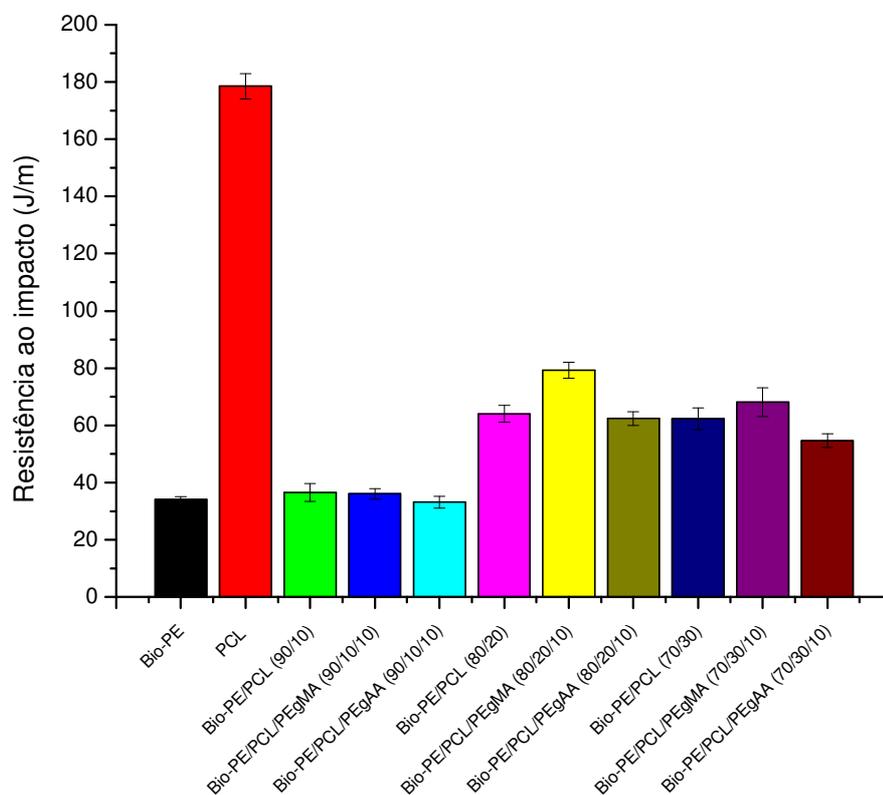


Figura 33 - Resistência ao impacto do Bio-PE, da PCL e das blendas Bio-PE/PCL.

4.7 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A Tabela 9 e a Figura 34 apresentam as temperaturas de deflexão térmica do Bio-PE, da PCL e das blendas Bio-PE/PCL sem adição e com adição dos copolímeros funcionalizados PEgAA e PEgMA.

Tabela 9 - Temperaturas de Deflexão Térmica (HDT) do Bio-PE, da PCL e das blendas Bio-PE/PCL.

Material	Temperatura (°C)
Bio-PE	66,8±1,5
PCL	51,3±0,7
Bio-PE/PCL (90/10)	64,2±0,7
Bio-PE/PCL/PEgMA (90/10/10 pcr)	64,5±0,4
Bio-PE/PCL/PEgAA (90/10/10 pcr)	65,9±0,9
Bio-PE/PCL (80/20)	60,6±1,0
Bio-PE/PCL/PEgMA (80/20/10 pcr)	69,1±0,2
Bio-PE/PCL/PEgAA (80/20/10 pcr)	70,1±0,7
Bio-PE/PCL (70/30)	58,4±0,5
Bio-PE/PCL/PEgMA (70/30/10 pcr)	58,9±0,8
Bio-PE/PCL/PEgAA (70/30/10 pcr)	59,8±0,7

Analisando os dados da Tabela 9, verifica-se que a adição da PCL no Bio-PE promoveu uma diminuição da HDT das blendas binárias, sendo esta redução de aproximadamente 3,9% para a blenda Bio-PE/PCL (90/10); 9,3% para a blenda Bio-PE/PCL (80/20) e 12,6% para a blenda Bio-PE/PCL (70/30). Essa diminuição se deve possivelmente à adição da PCL à mistura, uma vez que a mesma apresenta alta flexibilidade, devido a sua baixa temperatura de transição vítrea ($\approx -60^{\circ}\text{C}$) e de fusão ($\approx 60^{\circ}\text{C}$), ou seja, a presença da PCL promoveu um efeito plastificante no Bio-PE, tornando-o mais flexível e gerando com isso uma perda no comportamento avaliado por HDT.

A adição dos copolímeros funcionalizados promoveu resultados distintos para as diferentes concentrações de PCL na blenda compatibilizada (Figura 34). Nota-se que para as composições Bio-PE/PCL/copolímero funcionalizado (90/10/10 pcr e 70/30/10 pcr) um comportamento semelhante ao apresentado

pelas suas respectivas blendas binárias. Para as composições contendo o percentual de 80/20/10 pcr constata-se um aumento de suas respectivas temperaturas de deflexão térmica em comparação ao Bio-PE, sendo este aumento de aproximadamente 3,4% para a blenda Bio-PE/PCL/PEgMA (80/20/10 pcr) e 4,9% para a blenda Bio-PE/PCL/PEgAA (80/20/10 pcr).

De forma geral, a contribuição individual dos componentes e a morfologia gerada pelas fases nas blendas poliméricas são as características mais importantes no desempenho de uma blenda sob temperatura de deflexão térmica (HDT). Geralmente, a fase contínua numa morfologia de fases proporciona maior contribuição para a HDT da blenda polimérica, pois esta é a própria matriz da blenda, conforme reportado também por Ferreira *et al.* (1997) e Luna *et al.* (2014).

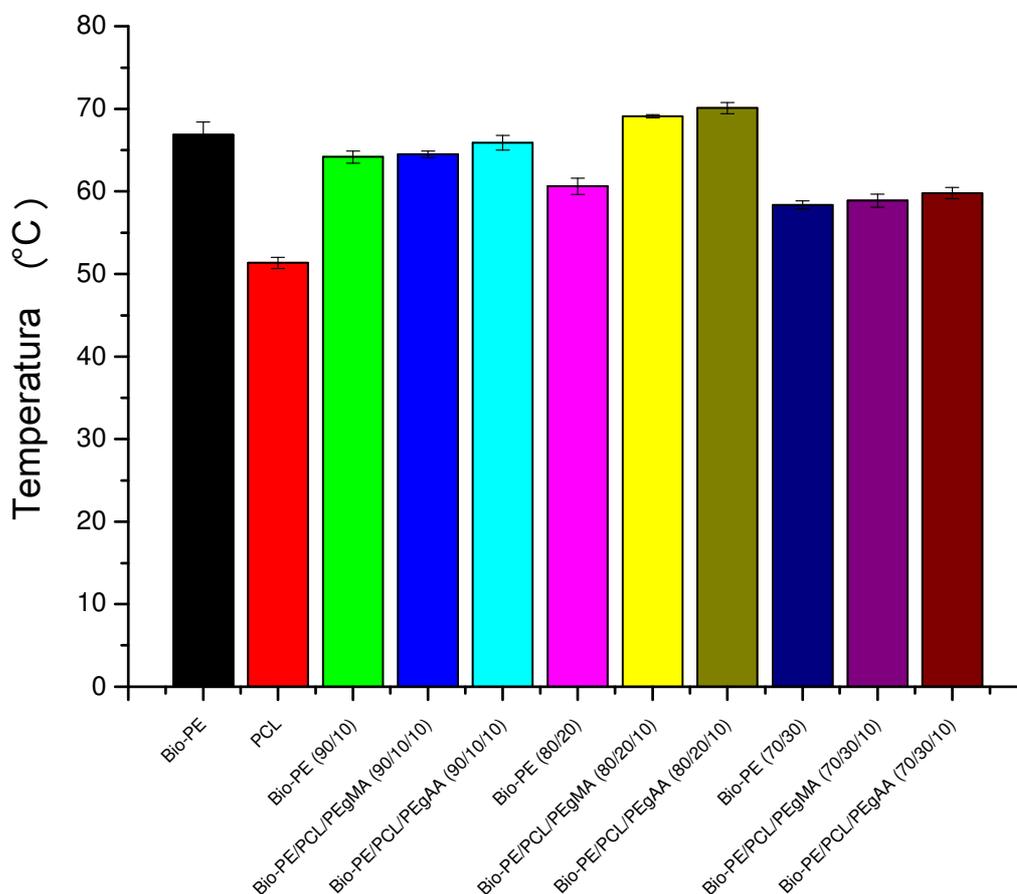


Figura 34 - Temperaturas de Deflexão Térmica (HDT) do Bio-PE, da PCL e das blendas Bio-PE/PCL.

4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 35 a 45 apresentam as fotomicrografias do Bio-PE puro, da PCL pura e das blends Bio-PE/PCL sem adição e com adição dos copolímeros funcionalizados PEGAA e PEGMA, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Nas Figuras 35 e 36, observa-se na superfície do biopolietileno e da policaprolactona o aspecto característico de fratura dúctil que evidencia a deformação plástica.

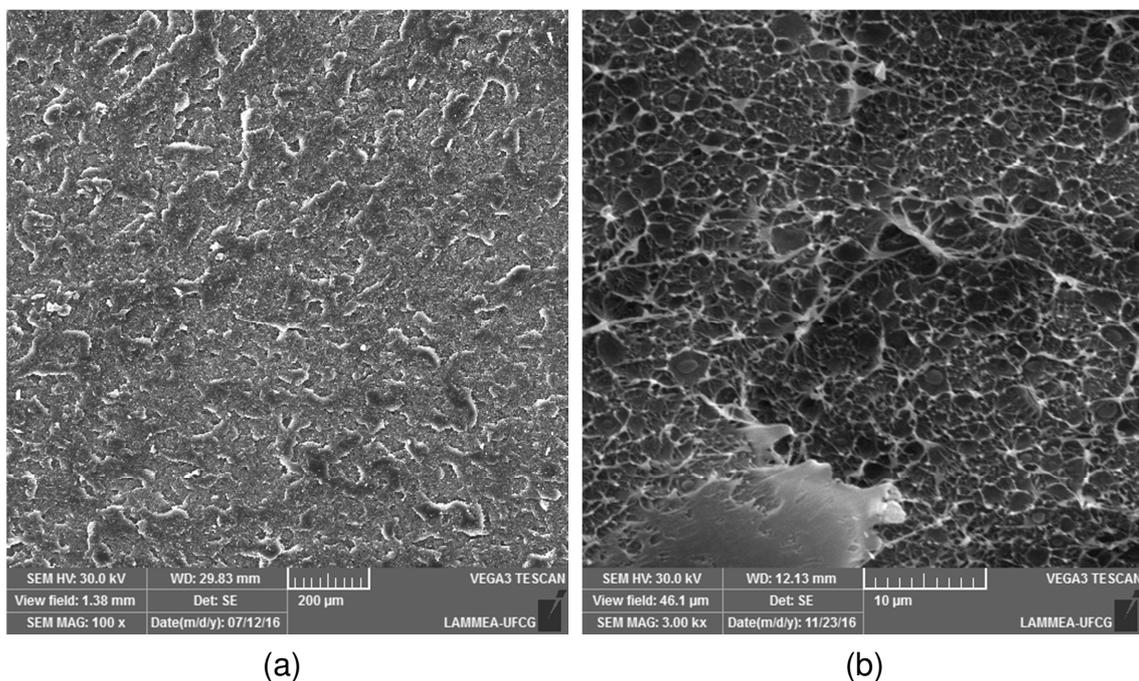


Figura 35 - Fotomicrografias obtidas por MEV para o Bio-PE puro com (a) 100X e (b) 3000x.

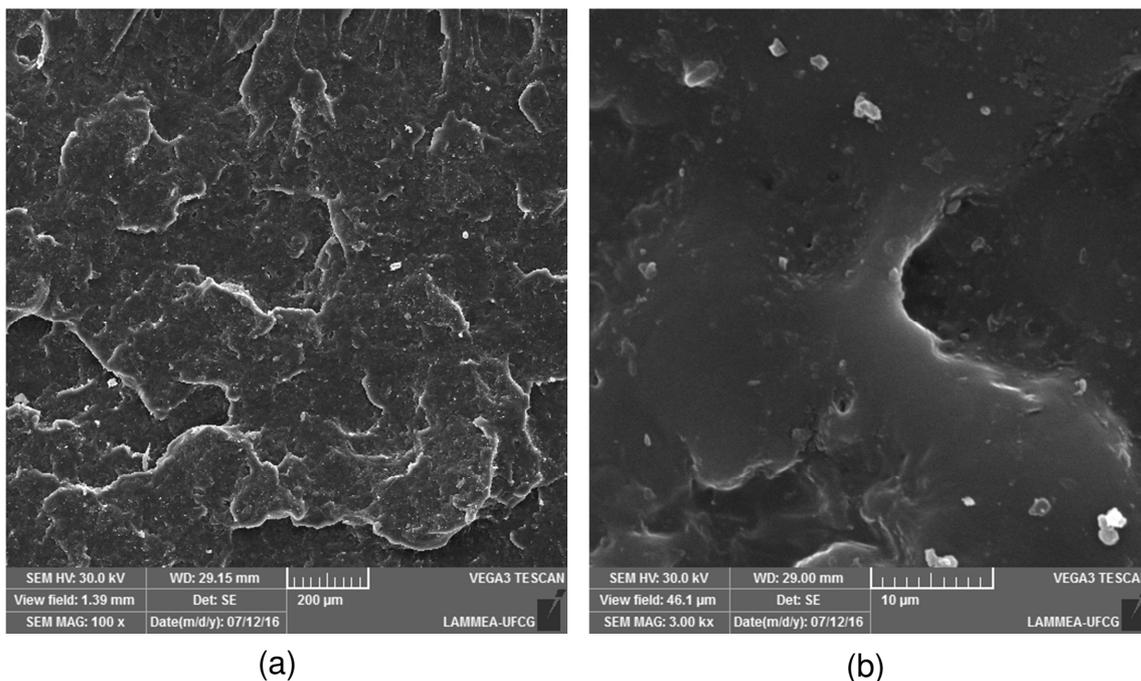


Figura 36 - Fotomicrografias obtidas por MEV para a PCL pura com (a) 100X e (b) 3000x.

Nas Figuras 37, 38 e 39 (a) e (b) são apresentadas as fotomicrografias das blendas Bio-PE/PCL (90/10, 80/20 e 70/30), respectivamente. As fotomicrografias apresentam morfologia típica de blendas imiscíveis, onde as fases Bio-PE e PCL não possuem afinidade entre si, apresentando baixa adesão interfacial e fronteiras bem definidas. Além disso, apresentam uma morfologia do tipo favo de mel (honeycomb) (Kryszewski *et al.*, 1984).

Por meio das fotomicrografias pode-se constatar que o aumento do teor de PCL na blenda binária (Bio-PE/PCL) promoveu um aumento na quantidade e no diâmetro médio da fase dispersa, ou seja, coalescência entre as partículas de PCL, as quais estão indicadas nas setas. Além disso, pode-se constatar um maior número de partículas sacadas para a composição contendo 30% de PCL. Este tipo de morfologia desenvolvida na blenda de Bio-PE/PCL pode estar relacionada com os resultados de resistência ao impacto que foram superiores para concentrações maiores de PCL na blenda.

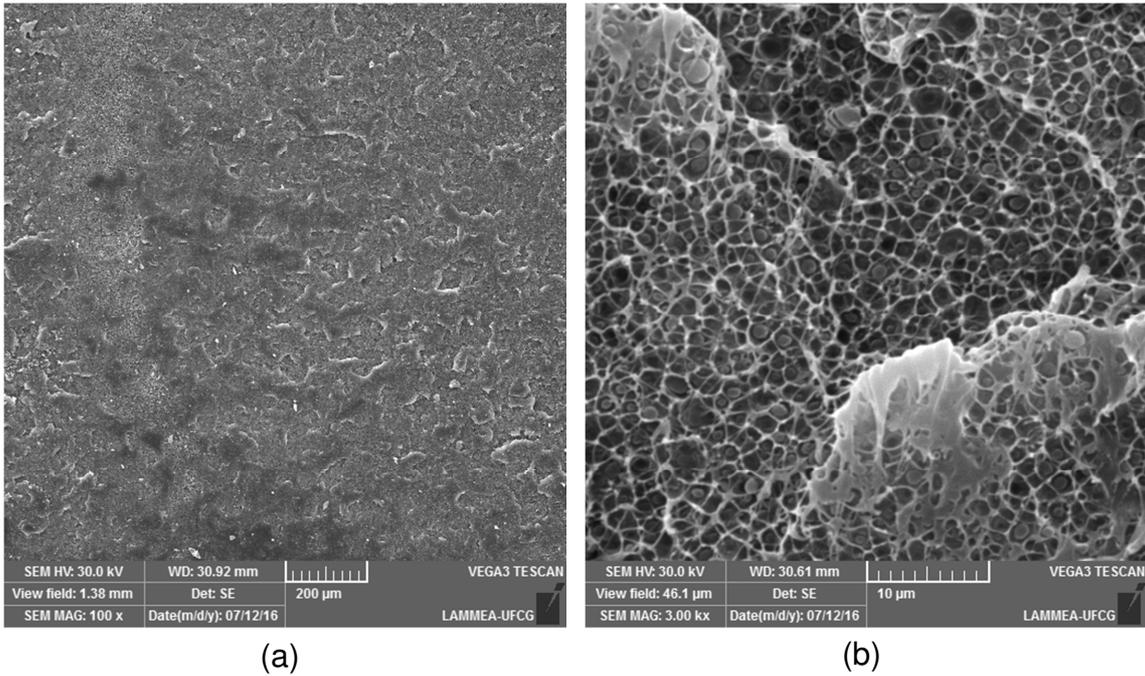


Figura 37 - Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL (90/10) com (a) 100X e (b) 3000x.

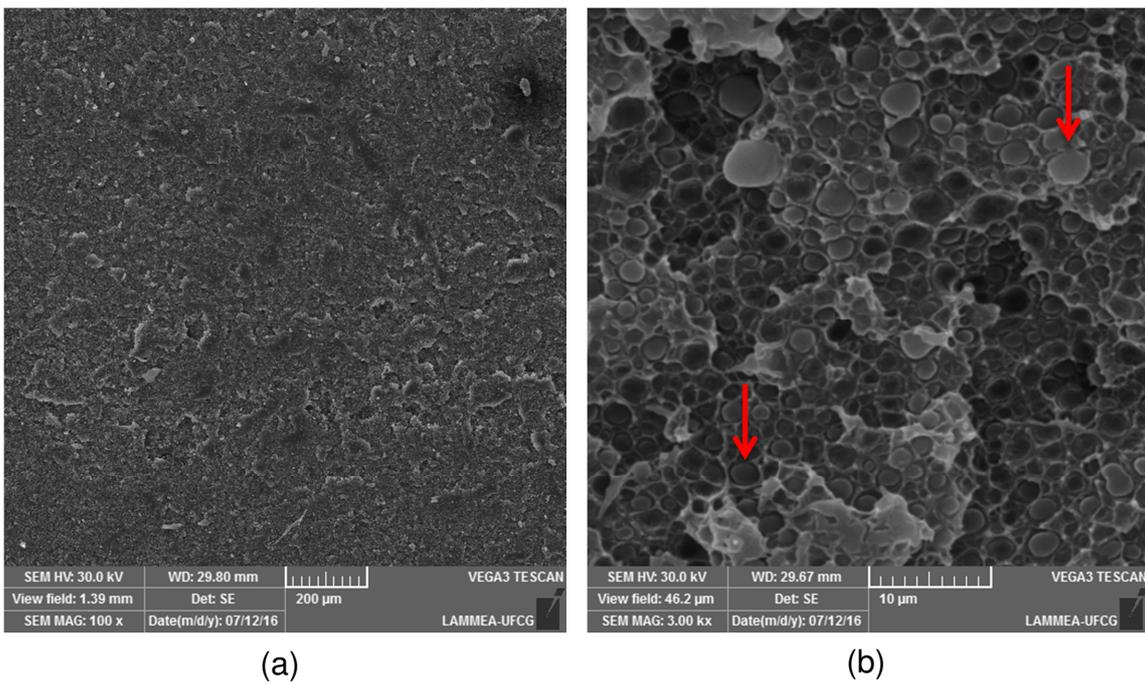


Figura 38 - Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL (80/20) com (a) 100X e (b) 3000x.

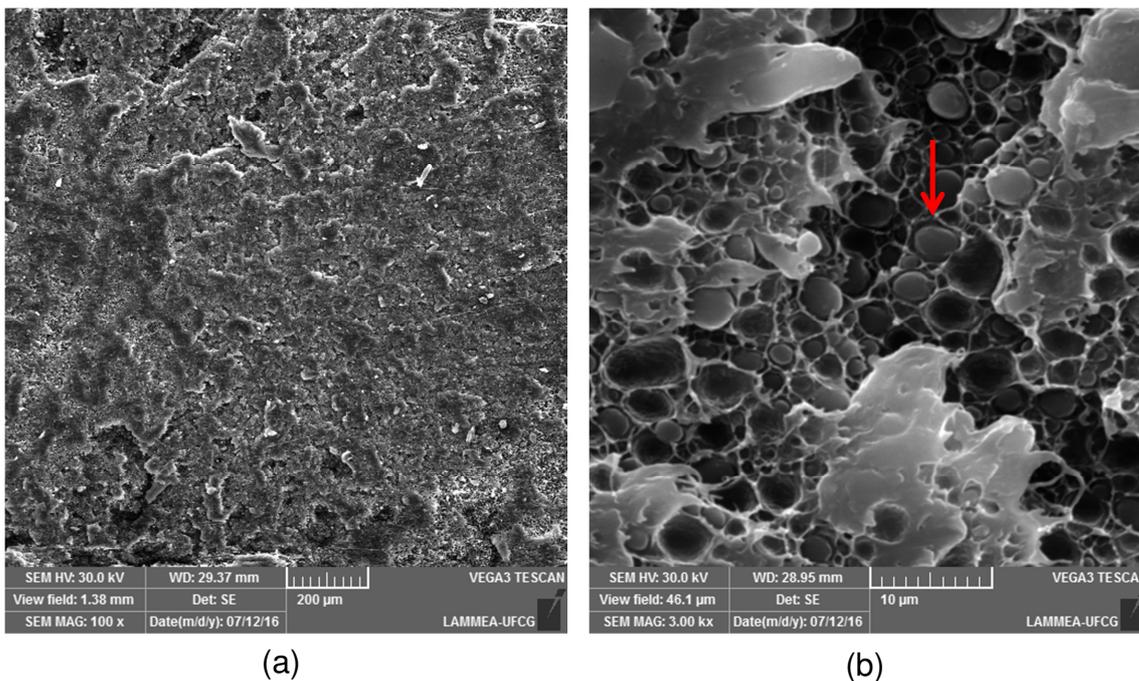


Figura 39 - Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL (70/30) com (a) 100X e (b) 3000x.

O efeito dos copolímeros funcionalizados na estrutura de fase das misturas Bio-PE/ PCL com matriz Bio-PE é mostrado nas Figuras 40 a 45.

Para as composições Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados (90/10/10 pcr e 80/20/10 pcr) (Figuras 40 a 43), observa-se uma morfologia bastante semelhante a apresentada para o Bio-PE puro. Nota-se nestas fotomicrografias uma morfologia bastante homogênea para esses sistemas, sendo difícil distinguir a fase dispersa PCL na matriz de Bio-PE. Esse efeito pode ser atribuído à difusão e habilidade do compatibilizante em permanecer na interface entre as fases dos constituintes, promovendo uma redução da energia interfacial e evitando o coalescimento das partículas (Pracella, 2016).

Já para os sistemas Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados (70/30/10 pcr), Figuras 44 e 45, nota-se uma morfologia similar a encontrada no sistema Bio-PE/PCL (70/30). Entretanto, observa-se uma menor quantidade de partículas sacadas na superfície de fratura dos corpos de prova em relação à blenda binária. Nesta concentração, o compatibilizante mostrou-se menos eficaz em relação às composições Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados (90/10/10 pcr e 80/20/10 pcr), como pode ser verificado através dos valores do módulo de elasticidade e alongamento na ruptura.

De forma geral, a incorporação dos copolímeros funcionalizados promoveu uma melhor adesão entre as fases, contribuindo para uma homogeneidade de mistura em relação às blendas não compatibilizadas, ou seja, a presença dos copolímeros funcionalizados está relacionada com a estabilização da morfologia da blenda polimérica. Portanto, sugere-se que a adição dos compatibilizantes PEgMA e do PEgAA aumentou a adesão interfacial, devido à interação química entre o grupo hidroxila da PCL e os grupos anidrido maleico e ácido acrílico, respectivamente (Martuscelli, 1980; Pracella, 2016).

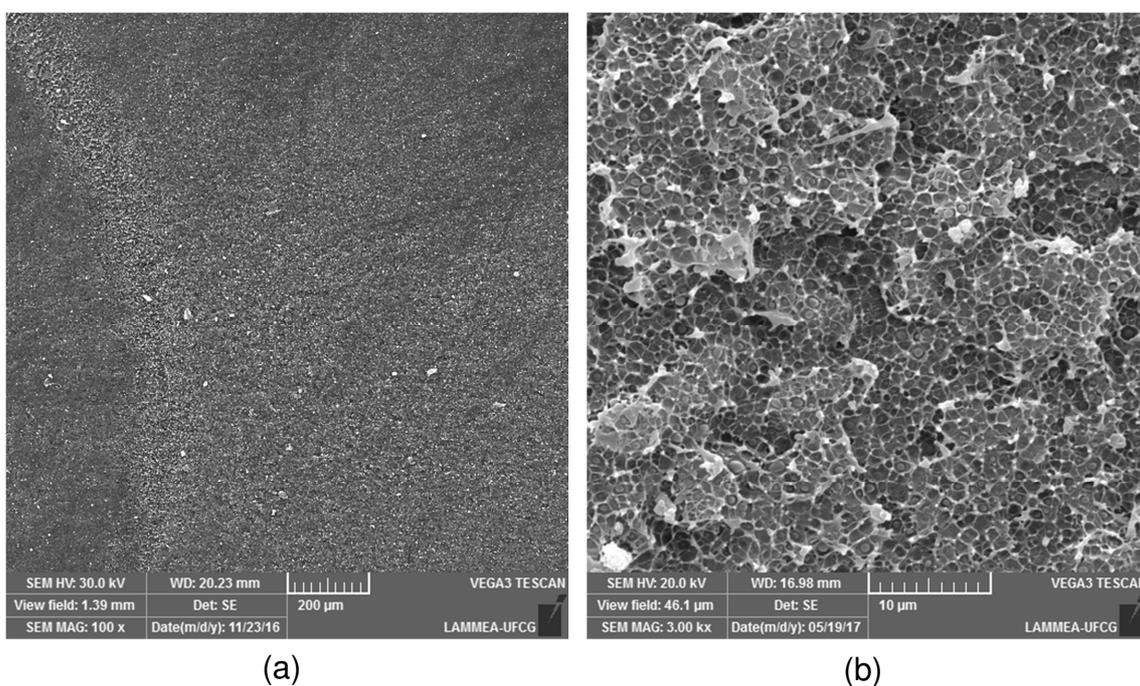


Figura 40: Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL/PEgMA (90/10/10 pcr) com (a) 100X e (b) 3000x.

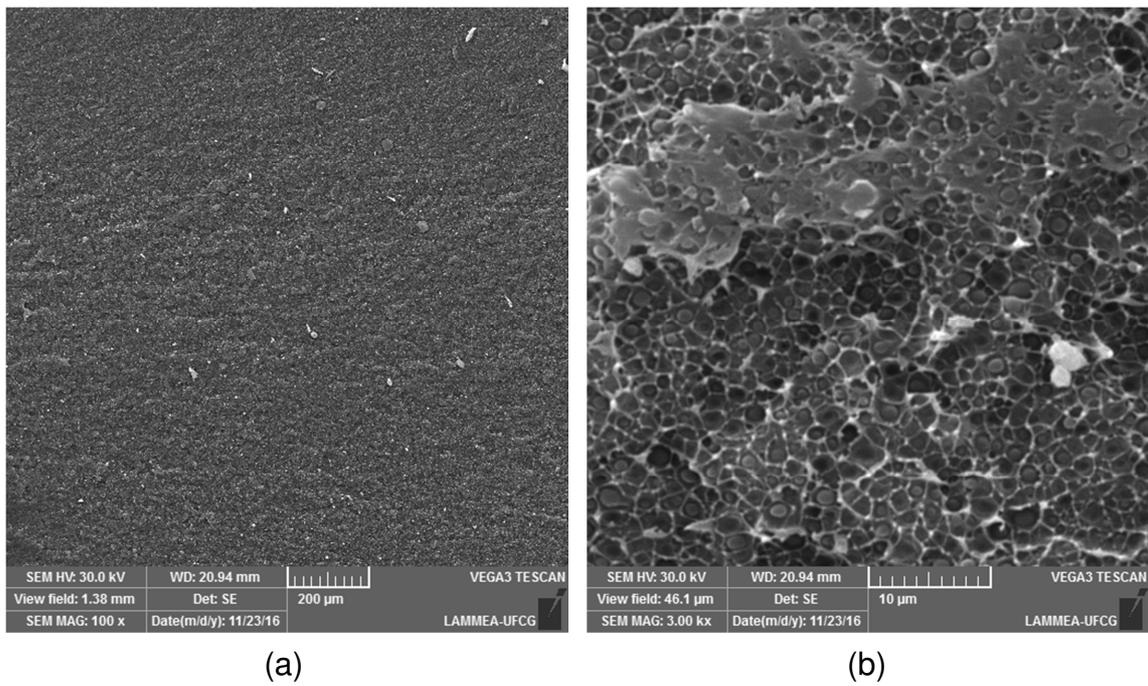


Figura 41: Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL/PEgAA (90/10/10 pcr) com (a) 100X e (b) 3000x.

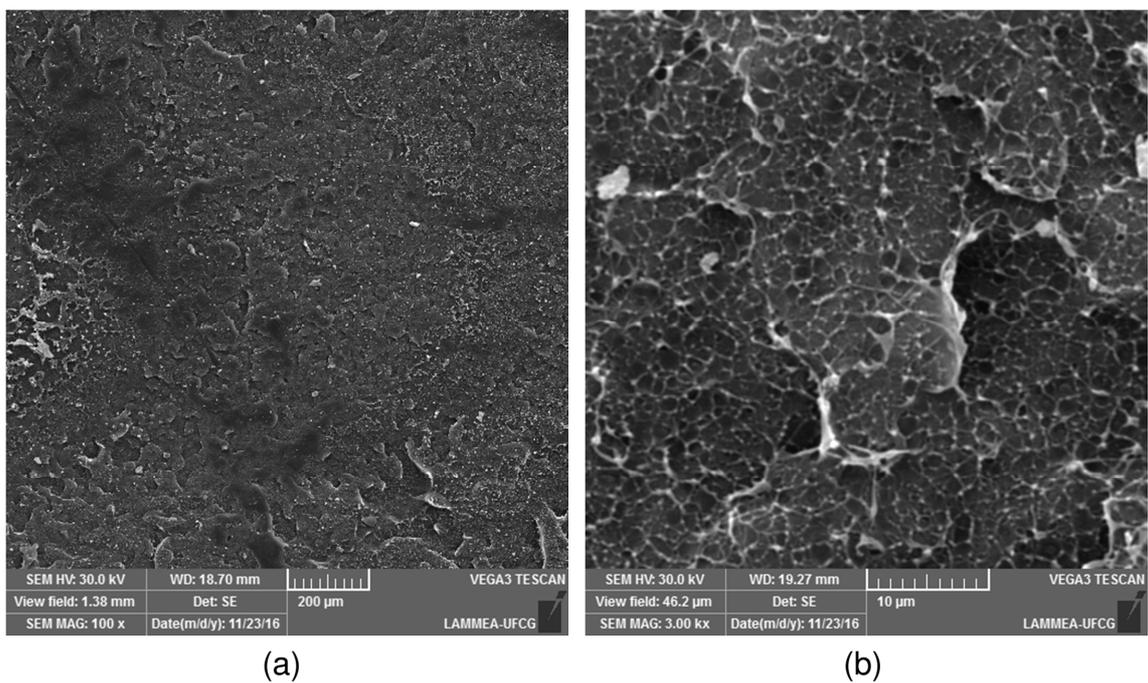


Figura 42: Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL/PEgMA (80/20/10 pcr) com (a) 100X e (b) 3000x.

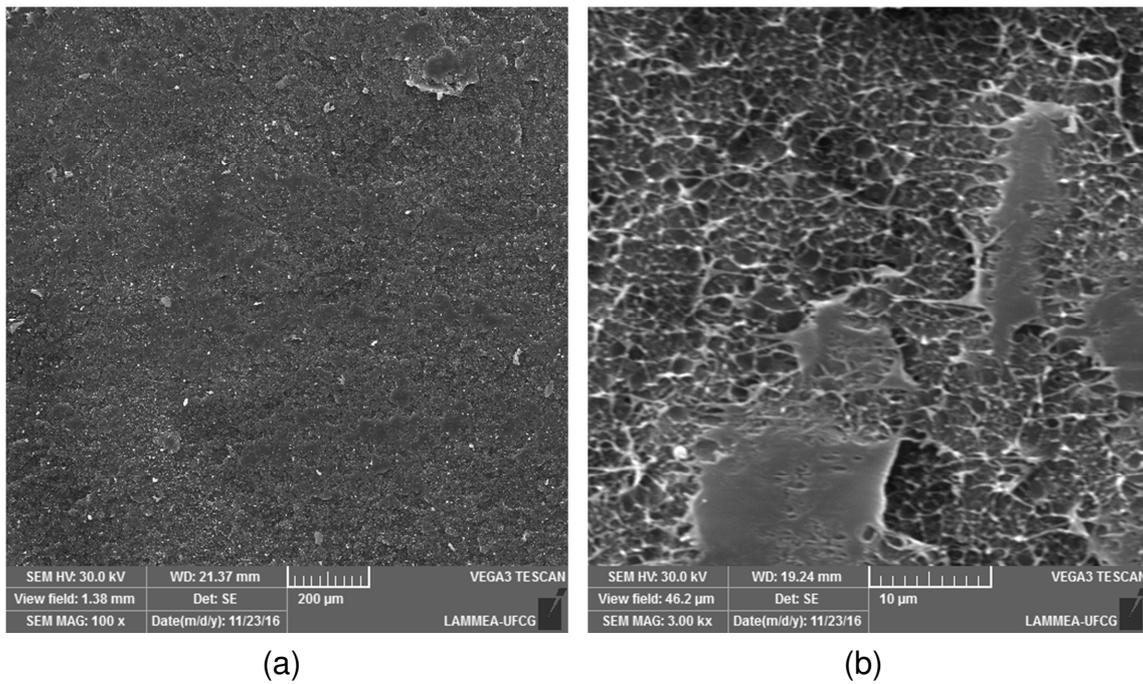


Figura 43: Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL/PEgAA (80/20/10 pcr) com (a) 100X e (b) 3000x.

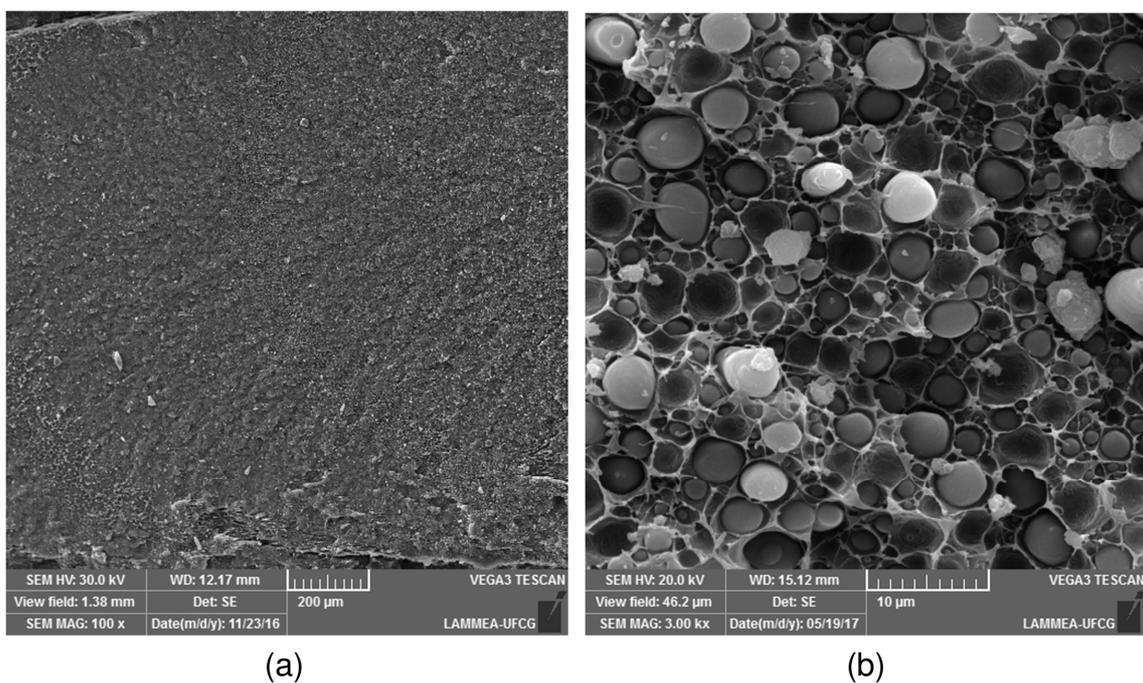


Figura 44: Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL/PEgMA (70/30/10 pcr) com (a) 100X e (b) 3000x.

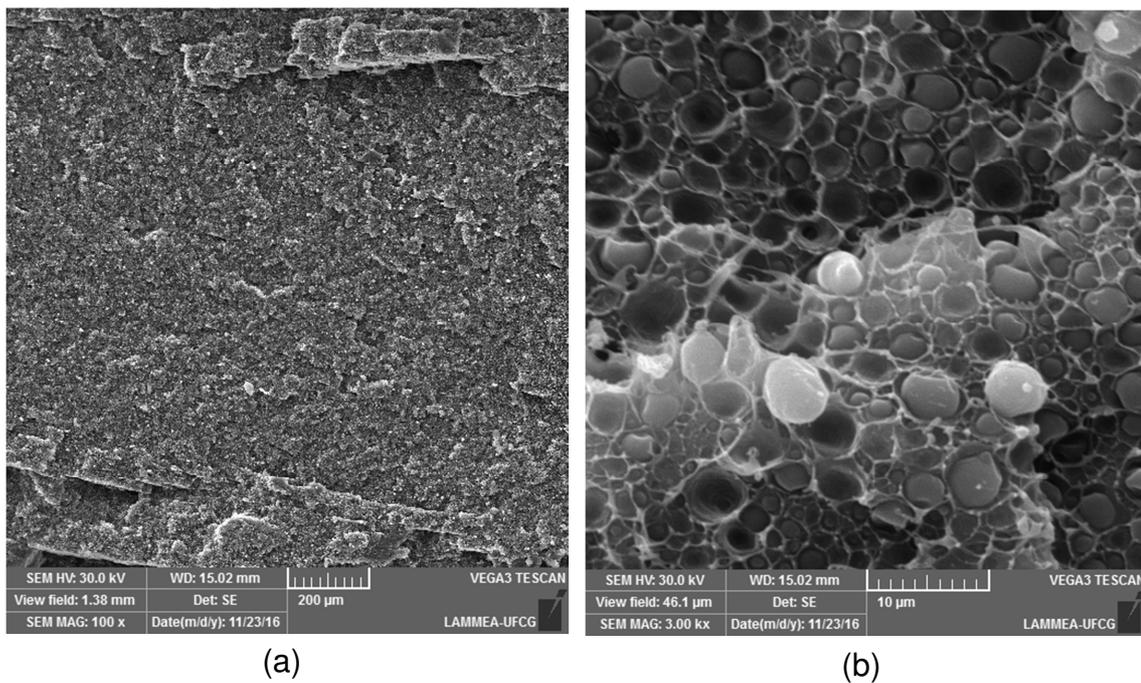


Figura 45: Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda Bio-PE/PCL/PEgAA (70/30/10 pcr) com (a) 100X e (b) 3000x.

5 CONCLUSÕES

Blendas poliméricas de Bio-PE/PCL/copolímeros funcionalizados foram obtidas e, a partir dos resultados, pôde-se concluir:

- Possíveis interações e reações químicas entre os grupos funcionais dos compatibilizantes, PE-g-MA e PE-g-AA, com os grupos terminais da PCL foram observadas por reometria de torque e por FTIR.
- A adição de diferentes teores de PCL e copolímeros funcionalizados não alterou os padrões de difração de raios-X do Bio-PE. As blendas Bio-PE/PCL apresentaram um aumento no grau de cristalinidade obtido por DRX.
- As blendas analisadas por TG apresentaram uma diminuição na estabilidade térmica e por DSC não foram visualizadas alterações no valor do pico da temperatura de fusão e de cristalização da matriz polimérica.
- As propriedades mecânicas das blendas Bio-PE/PCL praticamente não foram alteradas com a adição da PCL. Entretanto, o alongamento na ruptura reduziu quando comparado ao do Bio-PE puro e aumentou para as blendas ternárias em relação às blendas binárias. Já a resistência ao impacto da blenda aumentou significativamente.
- A adição da PCL na blenda binária ocasionou uma leve diminuição na HDT. Entretanto, um aumento na HDT para a composição 80/20/10 pcr foi observada.
- A adição dos copolímeros funcionalizados nas blendas poliméricas reduziu significativamente o tamanho médio das partículas e a aglomeração destas, conforme visualizadas nas imagens de MEV.

Portanto, as blendas binárias e ternárias apresentaram um aumento na resistência ao impacto e as composições 80/20 e 80/20/10 pcr apresentaram melhores propriedades mecânicas, termomecânicas e morfológicas. A aditividade entre os componentes promovida pela atuação tensoativa dos copolímeros funcionalizados facilitou a transferência de tensão entre as fases e com isso, uma maior compatibilidade da blenda. Além disso, a inserção do copolímero funcionalizado PEgMA na blenda Bio-PE/PCL favoreceu uma melhora na propriedade de resistência ao impacto e uma morfologia com tamanho reduzido das partículas da fase dispersa na blenda. De forma geral, a adição de um polímero biodegradável com características elastoméricas, a PCL, tornou possível tanto à melhoria no desempenho mecânico do Bio-PE, como também poderá favorecer, em estudos posteriores, ao aumento na degradabilidade do mesmo por processos biológicos, reduzindo assim o tempo de vida deste material no ambiente de descarte.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando contribuir com pesquisas futuras que permitam a extensão deste trabalho de tese, podem ser sugeridos os seguintes pontos:

- Investigar a morfologia dos sistemas por MET e confrontar com as propriedades mecânicas e termomecânicas.
- Realizar um estudo reológico mais detalhado.
- Estudar por RMN as possíveis interações entre os copolímeros e a PCL.
- Submeter as blendas binárias e ternárias a ensaios de degradação, biodegradação, absorção de água e estudar as propriedades mecânicas, térmicas, reológicas, mudanças visuais e a morfologia destas misturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELRAZEK, E. M.; HEZMA, A. M.; EL-KHODARY, A.; ELZAYAT, A. M. Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 3, p. 10-15, 2016.

AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A., Reometria de Torque, Propriedades Mecânicas e Morfologia de Blendas Compatibilizadas de PA6/PEAD. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n 2, p. 152-157, 2008.

AGRAWAL, P.; RODRIGUES, A. W. B.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; Blendas de PA6/PE: avaliação da reatividade de diferentes compatibilizantes com a PA6 por reometria de torque. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4.3, p. 1-10, 2009.

ALBINI, L. T. **Solubilidade do Biopolímero PCL em Solventes para Aplicação no Processo de Microencapsulação**. 2012. 24-25f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná-UFPR, Curitiba-Paraná.

ALLEN, G.; BEVINGTON J. C., **Comprehensive Polymer Science: the synthesis, characterization, reactions & applications of polymers, vol. 2**. Oxford: Pergamon Press, 1989. ISBN: 0080325157.

AL-MALAIKA, S.; KONG, W. Reactive processing of polymers : effect of in situ compatibilisation on characteristics of blends of polyethylene terephthalate and ethylene-propylene rubber. **Polymer**, v. 46, n 1, p. 209-228, 2005.

AMINI, M.; MOBLI, M.; KHALILI, M.; EBADI-DEHAGHANI, H. Assessment of Compatibility in Polypropylene/Poly(lactic acid)/Ethylene Vinyl Alcohol Ternary Blends: Relating Experiments and Molecular Dynamics Simulation Results. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 57, n 4, p. 1-18, 2018.

ANTUNES, M. C. M.; FELISBERTI, M. I. Blends of Poly(hydroxybutyrate) and Poly (ϵ -caprolactone) Obtained from Melting Mixture. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n 2, p. 134-138, 2005.

AONTEE, A.; SUTAPUN, W. Effect of Blend Ratio on Phase Morphology and Mechanical Properties of High Density Polyethylene and Poly (Butylene Succinate) Blend. **Advanced Materials Research**, v.747, p. 555-559, 2013.

ARAÚJO, E. M.; **Tenacificação da poliamida 6 com ABS por meio da técnica de compatibilização in situ com o uso de copolímeros acrílicos reativos**. 2001. 25f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, São Carlos-São Paulo.

ARAÚJO, J. P.; AGRAWAL, P. A.; MÉLO, T. J. A. Blendas PLA/PEgAA: Avaliação da reatividade entre os polímeros e da concentração de PEgAA nas propriedades e na morfologia. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n 3, p. 118-127, 2015.

AVEROUS, L.; MORO, L.; DOLE, P.; FRINGANT, C. Properties of thermoplastic blends: starch - polycaprolactone. **Polymer**, v. 41, p. 4157-4167, 2000.

BORONAT, T.; FOMBUENA, V.; GARCIA-SANOQUERA, D.; SANCHEZ-NACHER, L.; BALART, R. Development of a biocomposite based on green polyethylene biopolymer and eggshell. **Materials and Design**, v. 68, p. 177-185, 2015.

BOTLHOKO, O. J.; RAMONTJA, J.; RAY, S. S. A new insight into morphological, thermal, and mechanical properties of melt-processed polylactide/poly(ϵ -caprolactone) blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 154, p. 84-95, 2018.

BRASKEM PRODUTOS VERDES. 2018. <Disponível em <http://plasticoverde.braskem.com.br/site.aspx/PE-Verde-Produtos-e-Inovacao>>.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook, vol. 2, Fourth Edition**. United States of America: Wiley Interscience, 1999. ISBN 978-0-471-47936-9.

BRAUNEGG, G.; LEFEBVRE, G.; GENSER, K. F. Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: physiological and engineering aspects. **Journal of Biotechnology**, v. 65, n 2-3, p. 27-61, 1998.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, p. 127-139, 2011.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; Polylactide/Biopolyethylene Bioblends. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, n 5, p. 427-429, 2012.

CASARIN, S. A. **Desenvolvimento e Caracterização de Blendas e de Compostos Empregando Polímeros Biodegradáveis**. 2004. 11f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos- UFSCar, São Carlos-São Paulo.

CASARIN, S. A. **Blendas de PHBV e PCL para uso em Dispositivos de Osteossíntese**. 2010. 13f Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos-UFSCAR, São Carlos-São Paulo.

CASTRO, D. O.; FROLLINI, E.; MARINI, J.; RUVOLO-FILHO, A. Preparação e Caracterização de Biocompósitos Baseados em Fibra de Curauá, Biopolietileno de Alta Densidade (BPEAD) e Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBHL). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n 1, p. 65-73, 2013.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 1273-1335, 1998.

CHEVALLIER, C.; BECQUART, F.; MAJESTE, J-C.; TAHA, M. Solvent-free preparation, characterization, and properties of SEBS-g-polycarbonate copolymers. **Designed Monomers and Polymers**, v. 6, n 16, p. 564-577, 2013.

CHIELLINI, E.; SOLARO, R. Biodegradable Polymeric Materials. **Advanced Materials**, v. 8, n 4, p. 305-313, 1996.

CIARDELLI, G.; CHIONO, V.; VOZZI, G.; PRACELLA, M.; AHLUWALIA, A.; BARBANI, N.; CRISTALLINI, C.; GIUSTI, P. Blends of Poly-(ϵ -caprolactone) and Polysaccharides in Tissue Engineering Applications. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 1961-1976, 2005.

CIULIK, C. B. **Modificação Química de Celulose para Utilização em Misturas com Polietileno de Alta Densidade**. 2010. 11f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Universidade Federal do Paraná-UFPR, Curitiba-Paraná.

COLEMAN, M. M.; GRAF, J. F.; PAINTER, P. **Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends**, Technomic, 1991.

CONTAT-RODRIGO, L.; RIBES-GREUS, A.; IMRIE, C. T. Thermal analysis of high-density polyethylene and low-density polyethylene with enhanced biodegradability. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, n 17, p. 764-772, 2002.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n 1, p. 1-13, 2003.

DA SILVA, FABIANA MEDEIROS. **Desenvolvimento, caracterização e estudo pré-clínico de dispositivos implantáveis biocompatíveis baseados no polímero poli(ϵ -caprolactona)**. 2011. 5f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares-IPEN, São Paulo-São Paulo.

DEBLIECK, R. A. C.; VAN BEEK, D. J. M.; REMERIE, K.; WARD, I. M. Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network. **Polymer**, v. 52, p. 2979-2990, 2011.

ELDSÄTER, C.; ERLANDSSON, B.; RENSTAD, R.; ALBERTSSON, A. C.; KARLSSON, S. The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly (ϵ -caprolactone). **Polymer**, v. 41, n 4, p. 1297-1304, 2000.

ELZEIN, T.; NASSER-EDDINE, M.; DELAITE, C.; BISTAC, S.; DUMAS, P. FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, p. 381–387, 2004.

FEL, E.; KHROUZ, L.; MASSARDIER, V.; CASSAGNAU, P.; BONNEVIOT, L. Comparative study of gamma-irradiated PP and PE polyolefins part 2: Properties of PP/PE blends obtained by reactive processing with radicals obtained by high shear or gamma-irradiation. **Polymer**, v. 82, p. 217-227, 2016.

FELDMAN, D.; BARBALATA, A. **Synthetic polymers-technology, properties, applications**. Londres: Ed. Chapman & Hhall, 1996. ISBN 0-412-71040-4.

FERREIRA, L. A. S; PESSAN, L. A, HAGE JUNIOR, E. Comportamento Mecânico e Termo-Mecânico de Blendas Poliméricas PBT/ABS. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 7, n 1, p. 67-72, 1997.

FOLKES, M. J.; HOPE, P. S. **Polymer blends and alloys**. London: Chapman and Hall, 1993. ISBN 0-7514-0081-5.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros Biodegradáveis – Uma Solução Parcial para Diminuir a Quantidade dos Resíduos PLÁSTICOS. **Química Nova**, v. 29, n 4, p. 811-816, 2006.

FRANÇA, D. C.; BEZERRA, E. B.; Morais, D. D. S.; Araújo, E. M.; Wellen, R. M. R. Effect of Hydrolytic Degradation on Mechanical Properties of PCL. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 342-345, 2016.

FRANÇA, D. C.; MORAIS, D. D.; BEZERRA, E. B.; ARAÚJO, E. M.; WELLEN, R. M. R. Photodegradation Mechanisms on Poly(ϵ -caprolactone) (PCL). **Materials Research**, v. 21, n 5, p. 1-8, 2018.

FREITAS JUNIOR, N. F. **Estudo das Propriedades Termomecânicas e Morfológicas de Blendas Biodegradáveis de Poli (ϵ -Caprolactona) (Pcl) com Amido de Milho Natural e Modificado**. 2004. 34 e 78f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP, Campinas-São Paulo.

GONELLA, L. B. **Compatibilização de Blendas de Polipropileno/Nylons**. 2001. 5f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, Porto Alegre-Rio Grande do Sul.

HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters, Second Edition**, Boca Raton: CRC Press, 2007. ISBN 9780849372483

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science, 2nd Edition**, Nova Jersey: Wiley, 1999. ISBN 9780471983620

HEMAIS, C. A.; ROSA, E. O. R.; BARROS, H. M. Observações sobre o Desenvolvimento Tecnológico e os Ciclos da Indústria de Polímeros no Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n 3, p. 149-154, 2000.

HERNANDEZ, R. J.; SELKE, S. E. M.; CULTER, J. D. **Plastics Packaging: properties, processing, applications, and regulations**. Munich: Hanser Gardner, 2000. ISBN-13: 978-1569903728.

HEYDE, M. Ecological considerations on the use and production of biosynthetic and synthetic biodegradable polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 3-6, 1998.

HUANG, J-C.; LIN, K-T.; DEANIN, R. D. Three-dimensional solubility parameters of poly(ϵ -caprolactone). **Journal of Applied Polymer**, v. 100, n 3, p. 2002-2009, 2006.

JIANG, S.; JI, X.; AN, L.; JIANG, B. Crystallization behavior of PCL in hybrid confined environment. **Polymer**, v. 42, n 8, p. 3901-3907, 2001.

KHALAF, M. N.; AL-MOWALI, A. H.; ADAM G. A. Rheological Studie of Modified Maleated Polyethylene/Medium Density Polyethylene Blends. **Malaysian Polymer Journal**, v. 3, n 2, p. 54-64, 2008.

KIM, H-W.; KNOWLES, J. C.; KIM, H-E. Hydroxyapatite/poly(ϵ -caprolactone) composite coatings on hydroxyapatite porous bone scaffold for drug delivery. **Biomaterials**, v. 25, p. 1279-1287, 2004.

KIM, Y. C.; LEE, S. J.; KIM, J. C.; CHO, H. Effect of Maleated Polyethylene on the Rheological Properties of LLDPE/Clay Nanocomposites. **Polymer Journal**, v. 37, n 3, p. 206-213, 2005.

KRYSZEWSKI, M.; GALESKI, A.; MARTUSCELLI, E. **Polymer Blends Volume 2: Processing, Morphology, and Properties**, 1° ed. New York: Springer US, 1984. ISBN: 978-1489918338.

KUMAR, A.; GUPTA, R. K. **Fundamentals of polymer engineering**. 2° ed. New York: Marcel Dekker, 2003. ISBN: 0-8247-0867-9.

LAHOR, A.; NITHITANAKUL, M.; GRADY, B. P. Blends of low-density polyethylene with nylon compatibilized with sodium-neutralized carboxylate ionomer. **European Polymer Journal**, v. 40, n 11, p. 2409-2420, 2004.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M. Estudo do Comportamento de Blendas de Poliamida 6/Resíduo de Borracha da Indústria de Calçados. **Revista Univap**, v. 20, n 36, p. 98-110, 2014.

MACHADO, A. V.; MOURA, I.; DUARTE, F. M.; BOTELHO, G.; NOGUEIRA, R.; BRITO, A. G. Evaluation of Properties and Biodeterioration Potential of Polyethylene and Aliphatic Polyester Blends. **International Polymer Processing December**, v. 22, n 5, p. 512-518, 2007.

MADHU, G.; BHUNIA, H.; BAJPAI, P. K.; NANDO, G. B. Physico-Mechanical Properties and Biodegradation of Oxo-degradable HDPE/PLA Blends. **Polymer Science**, vol. 58, n 1, p. 57-75, 2016.

MARTUSCELLI, E. **Polymer Blends: Processing, Morphology, and Properties**. New York: Springer US, 1980. ISBN 978-1-4613-3177-3.

MATSUI, M. **Correlações Entre Estrutura Química, Super-Estrutura Macromolecular e Morfologia das Blendas e Redes Poliméricas à Base de Quitina e Poliuretano**. 2007. 9f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná- UFPR, Curitiba-Paraná.

MATTA, A. K.; RAO, R. U.; SUMAN, K. N. S.; RAMBABU, V. Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends. **Procedia Materials Science**, v. 6, p. 1266-1270, 2014.

MATZINOS, P.; TSERKI, V.; GIANIKOURIS, C.; PAVLIDOU, E.; PANAYIOTOU. Processing and characterization of LDPE/starch/PCL blends. **European Polymer Journal**, v. 38, n 9, p. 1713-1720, 2002.

MAURANO, C. H. F.; GALLAND, G. B.; MAULER, R.S. Influência da Estrutura de Diferentes Copolímeros de Etileno e α -Olefinas na Funcionalização com Anidrido Maleico. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 8, n 3, p. 79-88, 1998.

MIDDLETON, J. C.; TIPTON, A. J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. **Biomaterials**, v. 21, n 23, p. 2335-2346, 2000.

MINKOVA, L.; YORDANOV, H.; FILIPPI, S. Characterization of blends of LDPE and PA6 with funcionalized polyethylenes. **Polymer**, v. 43, p. 6195-6204, 2002.

MOURA, I.; MACHADO, A. V.; DUARTE, F. M.; BOTELHO, G.; NOGUEIRA, R. Preparation of Biodegradable Materials by Reactive Extrusion. **Materials Science Forum**, v. 587-588, p. 520-524, 2008.

MORAIS, D. D. S. **Desenvolvimento de Blendas de Poliestireno/Poli(ϵ -caprolactona)**. 2016. 63 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

MORES, G. V.; FINOCCHIO, C. P. S.; BARICHELLO, R.; PEDROZO, E. A. Sustainability and innovation in the Brazilian supply chain of green plastic. **Journal of Cleaner Production**, v. 177, p. 12-18, 2018.

NAVARRO-BAENA, I.; SESSINI, V.; DOMINICI, F.; TORRE, L.; KENNY, J. M.; PEPONI, L. Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behavior. **Polymer Degradation and Stability**, p.1-12, 2016.

PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer blends**. Volume 1: formulation. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2000. ISBN 0-471-24825-8.

PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications**. Marcel Dekker, Inc., 2000. ISBN: 0-8247-9546-6.

PLÁSTICO VERDE. 2014. <Disponível em http://www.oeco.com.br/ana-claudia-nioac/18308-oeco_27218>.

PRACELLA, M. **Modification of Polymer Properties**. Oxford: Elsevier Science, 2016. ISBN 978-0-323-44353-1.

RICHART, F. S. **Influência do Processamento na Preparação de Compósito Pead/Pebdl/Argila Organofílica para Utilização em Equipamentos para o Setor Elétrico**. 2013. 29f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná-UFPR, Curitiba-Paraná.

ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; FILHO, R. P.; AGNELLI, J. A. M. Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- ϵ -(caprolactona) em Solo Compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n 4, p. 311-317, 2002.

ROSA, D. C.; GUEDES, C. G. F.; BARDI, M. A. G. Evaluation of thermal, mechanical and morphological properties of PCL/CA and PCL/CA/PE-g-GMA blends. **Polymer Testing**, v. 26, n 2, p. 209-215, 2007.

RÓZ, A. L.; GIESSE, R. O Futuro dos Plásticos: Biodegradáveis e Fotodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n 4, p. 4-6, 2003.

RUDNICK, E. **Compostable Polymer Materials**. 1^a ed. Oxford: Elsevier, 2008. ISBN: 0080453716.

RULAND, W. Crystallinity and disorder parameters in nylon 6 and nylon 7. **Polymer**, v. 5, p. 89-102, 1964.

SCHROETER, J. Creating the framework for a widespread use of biodegradable polymers (standardization, labeling, legislation, biowaste management). **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, n 1-3, p. 377-381, 1998.

SEMBA, T.; KITAGAWA, K.; ISHIAKU, U. S.; KOTAKI, M.; HAMADA, H. Effect of Compounding Procedure on Mechanical Properties and Dispersed Phase Morphology of Poly(lactic acid)/Polycaprolactone Blends Containing Peroxide. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 103, n 2, p. 1066-1074, 2007.

SHIN, B. Y.; HAN, D. H. Compatibilization of immiscible poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blend through electron-beam irradiation with the addition of a

compatibilizing agent. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 83, p. 98-104, 2013.

SILVA, A. L. N. **Preparação e Avaliação de Propriedades Térmicas, Morfológicas, Mecânicas e Reológicas de Misturas à Base de Polipropileno e Poli(etileno-co-1-octeno)**. 1999. 276f, Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros), Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Rio de Janeiro-Rio de Janeiro.

SILVA, T. R. G. **Influência da Poli (ϵ -Caprolactona) e de Copolímeros Funcionalizados no Desempenho de Blendas com Matriz de Poli (Ácido-Lático)**. 2014. 30-35, 38f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

SNYDER, R. G. **Spectroscopic methods, infrared and raman spectra of polymers, in: Methods of experimental physics, Part A: molecular structure and dynamics**, v. 16. New York: Academic Press, 1980. ISBN 9780080859989.

SPIERLING, S.; KNÜPFER, E.; BEHNSEN, H.; MUDERSBACH, M.; KRIEG, H.; SPRINGER, S.; ALBRECHT, S.; HERRMANN, C.; ENDRES, H-J. Bio-based plastics - A review of environmental, social and economic impact assessments. **Journal of Cleaner Production**, v. 185, p. 476-491, 2018.

STELESCU, D. M.; AIRINEI, A.; HOMOCIANU, M.; FIFERE, N.; TIMPU, D.; AFLORI, M. Structural characteristics of some high density polyethylene/EPDM blends. **Polymer Testing**, v. 32, n 2, p.187-196, 2013.

SUN, X.; GE, Y. Preparation and Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and Polypropylene Grafting Maleic Anhydride Two-Component Materials. **FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe**, v. 26, n 3, p. 17-22, 2018.

SWIFT, G. Requirements for biodegradable water-soluble polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, n 1-3, p. 19-24, 1998.

TAKASU, A.; OISHI, Y.; LIO, Y.; INAI, Y.; HIRABAYASHI, T. Synthesis of aliphatic polyesters by direct polyesterification of dicarboxylic acids with diols under mild conditions catalyzed by reusable rare-earth triflate. **Macromolecules**, v. 36, n 6, p. 1772-1774, 2003.

TAVARES, V. A. C. D. B. **Matrizes de Policaprolactona e Quitosano para aplicação em Engenharia de Tecidos**. 2011. 5-6f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica), Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) e a Universidade Nova de Lisboa (UNL), Campolide-Lisboa.

TORRES, A. U. A.; ALMEIDA, J. R. M.; HABAS, J-P. Avaliação do Efeito de um Óleo Parafínico sobre o Comportamento Físico-Químico de Tubulações de

Polietileno de Alta Densidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, p. 331-338, 2010

UTRACKI, L. A. **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology**. Munich: Hanser, 1989. ISBN 3446142002.

UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook vol. 1**, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002. ISBN 1-4020-111-8.

VALLIM, M. R. **Efeito Compatibilizante do Polietileno de Alta Densidade Pós-Consumo em Blendas com Poliamida-6**. 2007. 70-71f. Tese (Doutorado em Ciências Físico-Química). Programa de Pós-Graduação em Físico-Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas-São Paulo.

VAN KREVELEN, D. W.; NIJENHUIS, K. **Properties of Polymers, Fourth Edition: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions**. Oxford: Elsevier Science, 2009. ISBN 978-0-08-054819-7.

VELMATHI, S.; NAGAHATA, R.; SUGIYAMA, J-I.; TAKEUCHI, K. A Rapid Eco-Friendly Synthesis of Poly (butylene succinate) by a Direct Polyesterification under Microwave Irradiation. **Macro-molecular Rapid Communications**, v. 26, n 14, p. 1163-1167, 2005.

VILAY, V.; MARIATTI, M.; AHMADA, Z.; PASOMSOUKB, K.; TODO, M. Improvement of microstructures and properties of biodegradable PLLA and PCL blends compatibilized with a triblock copolymer. **Materials Science and Engineering A**, v.527, n 26, p.6930-6937, 2010.

WUNDERLICH, B. **Macromolecular Physics: Crystal Melting vol. 3**, New York: Academic Press, 1980. ISBN: 0127656030.

ZINN, M.; WITHOLT, B.; EGLI, T. Occurrence, synthesis and medical application of bacterial polyhydroxyalkanoate. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 53, n 1, p. 5-21, 2001.

ZUCHOWSKA, O.; HLAVATA, D.; STELLER, R.; ADAMIAK, W.; MEISSNER, W. Physical structure of polyolefin-starch blends after ageing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 64, n 2, p. 339-346, 1999.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Determinação da massa para processamento descontínuo no Reômetro de Torque Haake Rheomix 600.

Foi utilizada a equação do volume específico (Equação 7) para se obter a densidade, ρ , do polímero à temperatura de processamento.

Polímero a ser processado é a poli (ϵ -caprolactona) (PCL)

Temperatura de processamento: $T = 200^\circ\text{C}$

Tempo de processamento: $t = 10 \text{ min}$

Velocidade de rotação (rotores tipo *roller*): $N = 60 \text{ rpm}$

Volume livre da câmara (rotores tipo *roller*): $V_F = 69 \text{ cm}^3$

Para o polímero:

$$V_T = V_{T_0} [1 + \alpha (T - T_0)] \quad (7)$$

Dados:

α = coeficiente de expansão térmica

$$\alpha_{\text{amorfo}} = 0.62 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{cristalino}} = 0.31 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

(estes são valores genéricos de α , apropriados para a maioria dos polímeros)

(Van Krevelen e Nijanhuis, 2008).

$$T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Assumindo uma cristalinidade de 50%, o coeficiente de expansão térmica é a média dos valores para a fração amorfa e a fração cristalina:

$$\alpha \approx (\alpha_{\text{amorfo}} + \alpha_{\text{cristalino}}) / 2 = 0.46 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

Sabendo que a densidade da PCL a 25°C é $\rho = 1.146 \text{ g/cm}^3$ (Sigma Aldrich, 2013).

$$V_{T_0} = 1/\rho = 1/1.146 = 0.8734 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_T = 0.8734 * [1 + 0.46 * 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} (200^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C})] = 0.9457 \text{ cm}^3/\text{g}$$

A densidade ρ à 200°C é:

$$\rho = 1/V_T = 1/0.9457 \rightarrow \rho = 1.0574 \text{ g/cm}^3$$

Cálculo da massa a ser inserida no mixer

$$m = \rho * V_F * f \quad (\text{Equação 8})$$

onde: ρ é a densidade

V_F é o volume livre da câmara do mixer (com rotores tipo *roller*)

f é o fator de preenchimento

Dados:

$$V_F = 69 \text{ cm}^3$$

$$f = 0.75$$

$$\rho_{200^\circ\text{C}} = 1.0574 \text{ g/cm}^3$$

$$m = (1.0574 \text{ g/cm}^3) * (69 \text{ cm}^3) * (0.75) \rightarrow m_{\text{PCL}} = 54.72 \text{ g}$$

Este é o cálculo para a massa no teste da poli (ϵ -caprolactona) pura.

Para o Bio-PE, PEgMA e PEgAA, dados:

$$V_F = 69 \text{ cm}^3$$

$$f = 0.75$$

$\rho_{200^\circ\text{C}} = 0.750 \text{ g/cm}^3 \rightarrow$ Admitindo-se que a densidade é igual para os três materiais (Bio-PE, PEgMA e PEgAA) a uma temperatura de 200°C .

$$m = (0.750 \text{ g/cm}^3) * (69 \text{ cm}^3) * (0.75) \rightarrow m_{\text{Bio-PE}} = 38.8125 \text{ g}$$

Este é o cálculo para a massa no teste dos polímeros puros: Bio-PE, PEgMA e PEgAA.

Calculando para as composições Bio-PE/PCL, Bio-PE/PEgMA, Bio-Pe/PEgAA, PCL/ PEGMA e PCL/ PEGAA.

Assumindo que a blenda é imiscível, tem-se as seguintes propriedades calculadas para $T = 200^{\circ}\text{C}$ e $T_0 = 25^{\circ}\text{C}$:

$$\rho_{\text{PCL}(25^{\circ}\text{C})} = 1.146 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{PCL}(200^{\circ}\text{C})} = 1.0574 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{BIO-PE}(25^{\circ}\text{C})} = 0.959 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{BIO-PE}(200^{\circ}\text{C})} = 0.75 \text{ g/cm}^3$$

O volume específico da blenda (inverso da densidade) pode ser estimado a partir da “regra das misturas”:

$$V = V_P W_P + V_S W_S \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

V_P é o volume específico do polímero “P”

W_P é a fração mássica do polímero “P”

V_S é o volume específico do polímero “S”

W_S é fração mássica do polímero “S”

Logo:

$$V = W_P/\rho_P + W_S/\rho_S$$

Onde:

W_P é a fração mássica do polímero “P”

ρ_P é a densidade do polímero “P”

W_S é fração mássica do polímero “S”

ρ_S é a densidade do polímero “S”

Blenda Bio-PE/PCL:

- Bio-PE/PCL (50/50):

$$V = W_P/\rho_P + W_S/\rho_S \rightarrow$$

$$V_{25^\circ\text{C}} = 0.5/0.959 \text{ g/cm}^3 + 0.5/1.146 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{25^\circ\text{C}} = 0.9577 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{200^\circ\text{C}} = 0.5/0.75 \text{ g/cm}^3 + 0.5/1.0574 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{200^\circ\text{C}} = 0.8775 \text{ cm}^3/\text{g}$$

ou seja, as densidades:

$$\rho_{(25^\circ\text{C})} = 1.044 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(200^\circ\text{C})} = 0.8775 \text{ g/cm}^3$$

$$f' = 0.75 * 1.044 / 0.8775$$

$$f' = 0.8923$$

$$m = (1.044 \text{ g/cm}^3) * (69 \text{ cm}^3) * (0.75)$$

$$m = 54.027\text{g}$$

$$m_{\text{Bio-PE}} = 0.5 * 54.027$$

$$m_{\text{Bio-PE}} = 27.0135\text{g}$$

$$m_{\text{PCL}} = 0.5 * 54.027$$

$$m_{\text{PCL}} = 27.0135\text{g}$$

- Bio-PE/PCL (70/30):

$$V = W_P/\rho_P + W_S/\rho_S \rightarrow$$

$$V_{25^\circ\text{C}} = 0.7/0.959 \text{ g/cm}^3 + 0.3/1.146 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{25^\circ\text{C}} = 0.992 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{200^{\circ}\text{C}} = 0.7/0.75 \text{ g/cm}^3 + 0.3/1.0574 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{200^{\circ}\text{C}} = 1.217 \text{ cm}^3/\text{g}$$

ou seja, as densidades:

$$\rho_{(25^{\circ}\text{C})} = 1.008 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(200^{\circ}\text{C})} = 0.8217 \text{ g/cm}^3$$

$$f' = 0.75 * 1.008 / 0.8217$$

$$f' = 0.92$$

$$m = (1.008 \text{ g/cm}^3) * (69 \text{ cm}^3) * (0.75)$$

$$m = 52.164\text{g}$$

$$m_{\text{Bio-PE}} = 0.7 * 52.164$$

$$m_{\text{Bio-PE}} = 36.515\text{g}$$

$$m_{\text{PCL}} = 0.3 * 52.164$$

$$m_{\text{PCL}} = 15.649\text{g}$$

- Bio-PE/PCL (80/20):

$$V = W_P/\rho_P + W_S/\rho_S \rightarrow$$

$$V_{25^{\circ}\text{C}} = 0.8/0.959 \text{ g/cm}^3 + 0.2/1.146 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{25^{\circ}\text{C}} = 1.008 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{200^{\circ}\text{C}} = 0.8/0.75 \text{ g/cm}^3 + 0.2/1.0574 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{200^{\circ}\text{C}} = 1.256 \text{ cm}^3/\text{g}$$

ou seja, as densidades:

$$\rho_{(25^{\circ}\text{C})} = 0.9920 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(200^{\circ}\text{C})} = 0.7961 \text{ g/cm}^3$$

$$f' = 0.75 * 0.992 / 0.7921$$

$$f' = 0.9345$$

$$m = (0.992 \text{ g/cm}^3) * (69 \text{ cm}^3) * (0.75)$$

$$m = 51.336 \text{ g}$$

$$m_{\text{Bio-PE}} = 0.8 * 51.336$$

$$m_{\text{Bio-PE}} = 41.068 \text{ g}$$

$$m_{\text{PCL}} = 0.2 * 51.336$$

$$m_{\text{PCL}} = 10.267 \text{ g}$$

- Bio-PE/PCL (90/10):

$$V = W_P / \rho_P + W_S / \rho_S \rightarrow$$

$$V_{25^{\circ}\text{C}} = 0.9 / 0.959 \text{ g/cm}^3 + 0.1 / 1.146 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{25^{\circ}\text{C}} = 1.0257 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{200^{\circ}\text{C}} = 0.9 / 0.75 \text{ g/cm}^3 + 0.1 / 1.0574 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{200^{\circ}\text{C}} = 1.2945 \text{ cm}^3/\text{g}$$

ou seja, as densidades:

$$\rho_{(25^{\circ}\text{C})} = 0.9749 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(200^{\circ}\text{C})} = 0.7725 \text{ g/cm}^3$$

$$f' = 0.75 * 0.9749 / 0.7725$$

$$f' = 0.9465$$

$$m = (0.9749 \text{ g/cm}^3) * (69 \text{ cm}^3) * (0.75)$$

$$m = 50.451 \text{ g}$$

$$m_{\text{Bio-PE}} = 0.9 \cdot 50.451$$

$$m_{\text{Bio-PE}} = 45.406\text{g}$$

$$m_{\text{PCL}} = 0.1 \cdot 50.451$$

$$m_{\text{PCL}} = 5.045\text{g}$$

Blenda Bio-PE/PEgAA e Bio-PE/PEgMA :

- Bio-PE/PEgAA e Bio-PE/PEgMA (50/50):

$$V = W_P/\rho_P + W_S/\rho_S \rightarrow$$

$$V_{25^\circ\text{C}} = 0.5/0.959 \text{ g/cm}^3 + 0.5/0.95 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{25^\circ\text{C}} = 1.04769 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{200^\circ\text{C}} = 0.5/0.75 \text{ g/cm}^3 + 0.5/0.75 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{200^\circ\text{C}} = 1.3333 \text{ cm}^3/\text{g}$$

ou seja, as densidades:

$$\rho_{(25^\circ\text{C})} = 0.9544 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(200^\circ\text{C})} = 0.75 \text{ g/cm}^3$$

$$f' = 0.75 \cdot 0.9544 / 0.75$$

$$f' = 0.9544$$

$$m = (0.9544 \text{ g/cm}^3) \cdot (69 \text{ cm}^3) \cdot (0.75)$$

$$m = 49.3902\text{g}$$

$$m_{\text{Bio-PE}} = 0.5 \cdot 49.3902$$

$$m_{\text{Bio-PE}} = 24.6951\text{g}$$

$$m_{\text{PEgAA}} = 0.5 \cdot 49.3902$$

$$m_{\text{PEgAA}} = 24.6951\text{g}$$

$$m_{\text{PEgMA}} = 0.5 \cdot 49.3902$$

$$m_{\text{PEgMA}} = 24.6951\text{g}$$

- Bio-PE/PEgAA e Bio-PE/PEgMA (70/30):

$$V = W_P/\rho_P + W_S/\rho_S \rightarrow$$

$$V_{25^\circ\text{C}} = 0.7/0.959 \text{ g/cm}^3 + 0.3/0.95 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{25^\circ\text{C}} = 1.0457 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{200^\circ\text{C}} = 0.7/0.75 \text{ g/cm}^3 + 0.3/0.75 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{200^\circ\text{C}} = 1.3333 \text{ cm}^3/\text{g}$$

ou seja, as densidades:

$$\rho_{(25^\circ\text{C})} = 0.9563 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(200^\circ\text{C})} = 0.75 \text{ g/cm}^3$$

$$f' = 0.75 \cdot 0.9563 / 0.75$$

$$f' = 0.9563$$

$$m = (0.9563 \text{ g/cm}^3) \cdot (69 \text{ cm}^3) \cdot (0.75)$$

$$m = 49.48\text{g}$$

$$m_{\text{Bio-PE}} = 0.7 \cdot 49.48$$

$$m_{\text{Bio-PE}} = 34.636\text{g}$$

$$m_{\text{PEgAA}} = 0.3 \cdot 49.48$$

$$m_{\text{PEgAA}} = 14.844\text{g}$$

$$m_{\text{PEgMA}} = 0.3 \cdot 49.48$$

$$m_{\text{PEgMA}} = 14.844\text{g}$$

- Bio-PE/PEgAA e Bio-PE/PEgMA (80/20):

$$V = W_P/\rho_P + W_S/\rho_S \rightarrow$$

$$V_{25^\circ\text{C}} = 0.8/0.959 \text{ g/cm}^3 + 0.2/0.95 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{25^\circ\text{C}} = 1.044 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{200^\circ\text{C}} = 0.8/0.75 \text{ g/cm}^3 + 0.2/0.75 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{200^\circ\text{C}} = 1.3333 \text{ cm}^3/\text{g}$$

ou seja, as densidades:

$$\rho_{(25^\circ\text{C})} = 0.9578 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(200^\circ\text{C})} = 0.75 \text{ g/cm}^3$$

$$f' = 0.75 * 0.9578 / 0.75$$

$$f' = 0.9578$$

$$m = (0.9578 \text{ g/cm}^3) * (69 \text{ cm}^3) * (0.75)$$

$$m = 49.56\text{g}$$

$$m_{\text{Bio-PE}} = 0.8 * 49.56$$

$$m_{\text{Bio-PE}} = 39.648\text{g}$$

$$m_{\text{PEgAA}} = 0.2 * 49.56$$

$$m_{\text{PEgAA}} = 9.912\text{g}$$

$$m_{\text{PEgMA}} = 0.2 * 49.56$$

$$m_{\text{PEgMA}} = 9.912\text{g}$$

- Bio-PE/PEgAA e Bio-PE/PEgMA (90/10):

$$V = W_P/\rho_P + W_S/\rho_S \rightarrow$$

$$V_{25^{\circ}\text{C}} = 0.9/0.959 \text{ g/cm}^3 + 0.1/0.95 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{25^{\circ}\text{C}} = 1.04374 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{200^{\circ}\text{C}} = 0.9/0.75 \text{ g/cm}^3 + 0.1/0.75 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{200^{\circ}\text{C}} = 1.3333 \text{ cm}^3/\text{g}$$

ou seja, as densidades:

$$\rho_{(25^{\circ}\text{C})} = 0.958 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(200^{\circ}\text{C})} = 0.75 \text{ g/cm}^3$$

$$f' = 0.75 * 0.958 / 0.75$$

$$f' = 0.9578$$

$$m = (0.958 \text{ g/cm}^3) * (69 \text{ cm}^3) * (0.75)$$

$$m = 49.57\text{g}$$

$$m_{\text{Bio-PE}} = 0.9 * 49.57$$

$$m_{\text{Bio-PE}} = 44.613\text{g}$$

$$m_{\text{PEgAA}} = 0.1 * 49.57$$

$$m_{\text{PEgAA}} = 4.957\text{g}$$

$$m_{\text{PEgMA}} = 0.1 * 49.57$$

$$m_{\text{PEgMA}} = 4.957\text{g}$$

Blenda PCL/PEgAA e PCL/PEgMA :

- PCL/PEgAA e PCL/PEgMA (50/50):

$$V = W_P/\rho_P + W_S/\rho_S \rightarrow$$

$$V_{25^{\circ}\text{C}} = 0.5/1.146 \text{ g/cm}^3 + 0.5/0.95 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{25^{\circ}\text{C}} = 0.9626 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{200^{\circ}\text{C}} = 0.5/1.0574 \text{ g/cm}^3 + 0.5/0.75 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{200^{\circ}\text{C}} = 1.1395 \text{ cm}^3/\text{g}$$

ou seja, as densidades:

$$\rho_{(25^{\circ}\text{C})} = 1.0388 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(200^{\circ}\text{C})} = 0.8775 \text{ g/cm}^3$$

$$f' = 0.75 * 1.0388 / 0.8775$$

$$f' = 0.8878$$

$$m = (1.0388 \text{ g/cm}^3) * (69 \text{ cm}^3) * (0.75)$$

$$m = 53.76\text{g}$$

$$m_{\text{PCL}} = 0.5 * 53.76$$

$$m_{\text{PCL}} = 26.88\text{g}$$

$$m_{\text{PEgAA}} = 0.5 * 53.76$$

$$m_{\text{PEgAA}} = 26.88\text{g}$$

$$m_{\text{PEgMA}} = 0.5 * 53.76$$

$$m_{\text{PEgMA}} = 26.88\text{g}$$

- PCL/PEgAA e PCL/PEgMA (70/30):

$$V = W_P/\rho_P + W_S/\rho_S \rightarrow$$

$$V_{25^{\circ}\text{C}} = 0.7/1.146 \text{ g/cm}^3 + 0.3/0.95 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{25^{\circ}\text{C}} = 0.9266 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{200^{\circ}\text{C}} = 0.7/1.0574 \text{ g/cm}^3 + 0.3/0.75 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{200^{\circ}\text{C}} = 1.062 \text{ cm}^3/\text{g}$$

ou seja, as densidades:

$$\rho_{(25^{\circ}\text{C})} = 1.0792 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(200^{\circ}\text{C})} = 0.9416 \text{ g/cm}^3$$

$$f' = 0.75 \cdot 1.0792 / 0.9416$$

$$f' = 0.86$$

$$m = (1.0792 \text{ g/cm}^3) \cdot (69 \text{ cm}^3) \cdot (0.75)$$

$$m = 55.8486 \text{ g}$$

$$m_{\text{PCL}} = 0.7 \cdot 55.8486$$

$$m_{\text{PCL}} = 39.09 \text{ g}$$

$$m_{\text{PEgAA}} = 0.3 \cdot 55.8486$$

$$m_{\text{PEgAA}} = 16.7546 \text{ g}$$

$$m_{\text{PEgMA}} = 0.3 \cdot 55.8486$$

$$m_{\text{PEgMA}} = 16.7546 \text{ g}$$

- PCL/PEgAA e PCL/PEgMA (80/20):

$$V = W_P / \rho_P + W_S / \rho_S \rightarrow$$

$$V_{25^{\circ}\text{C}} = 0.8 / 1.146 \text{ g/cm}^3 + 0.2 / 0.95 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{25^{\circ}\text{C}} = 0.9086 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{200^{\circ}\text{C}} = 0.8 / 1.0574 \text{ g/cm}^3 + 0.2 / 0.75 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{200^{\circ}\text{C}} = 1.02323 \text{ cm}^3/\text{g}$$

ou seja, as densidades:

$$\rho_{(25^{\circ}\text{C})} = 1.1005 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(200^{\circ}\text{C})} = 0.9773 \text{ g/cm}^3$$

$$f' = 0.75 * 1.1005 / 0.9773$$

$$f' = 0.8445$$

$$m = (1.1005 \text{ g/cm}^3) * (69 \text{ cm}^3) * (0.75)$$

$$m = 56.95\text{g}$$

$$m_{\text{PCL}} = 0.8 * 56.95$$

$$m_{\text{PCL}} = 45.56\text{g}$$

$$m_{\text{PEgAA}} = 0.2 * 56.95$$

$$m_{\text{PEgAA}} = 11.39\text{g}$$

$$m_{\text{PEgMA}} = 0.2 * 56.95$$

$$m_{\text{PEgMA}} = 11.39\text{g}$$

- PCL/PEgAA e PCL/PEgMA (90/10):

$$V = W_P / \rho_P + W_S / \rho_S \rightarrow$$

$$V_{25^\circ\text{C}} = 0.9 / 1.146 \text{ g/cm}^3 + 0.1 / 0.95 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{25^\circ\text{C}} = 0.8906 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{200^\circ\text{C}} = 0.9 / 1.0574 \text{ g/cm}^3 + 0.1 / 0.75 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{200^\circ\text{C}} = 0.9844 \text{ cm}^3/\text{g}$$

ou seja, as densidades:

$$\rho_{(25^\circ\text{C})} = 1.1228 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(200^\circ\text{C})} = 1.0158 \text{ g/cm}^3$$

$$f' = 0.75 * 1.1228 / 1.0158$$

$$f' = 0.82941$$

$$m = (1.1228 \text{ g/cm}^3) * (69 \text{ cm}^3) * (0.75)$$

$$m = 58.1049\text{g}$$

$$m_{\text{PCL}} = 0.9 * 58.1049$$

$$m_{\text{PCL}} = 52.29441\text{g}$$

$$m_{\text{PEgAA}} = 0.1 * 58.1049$$

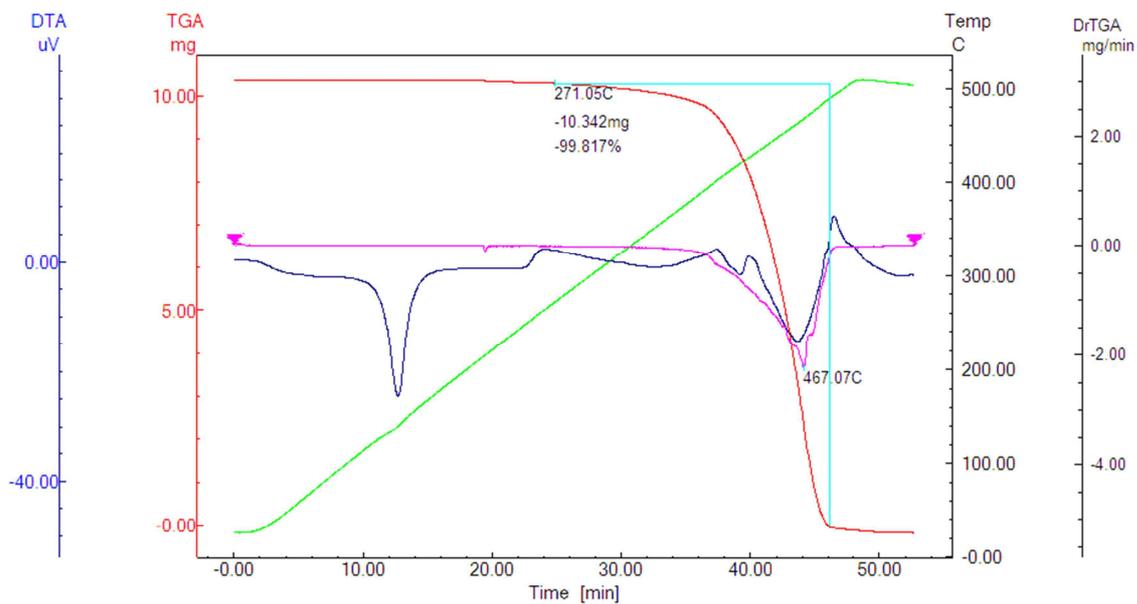
$$m_{\text{PEgAA}} = 5.81049\text{g}$$

$$m_{\text{PEgMA}} = 0.1 * 58.1049$$

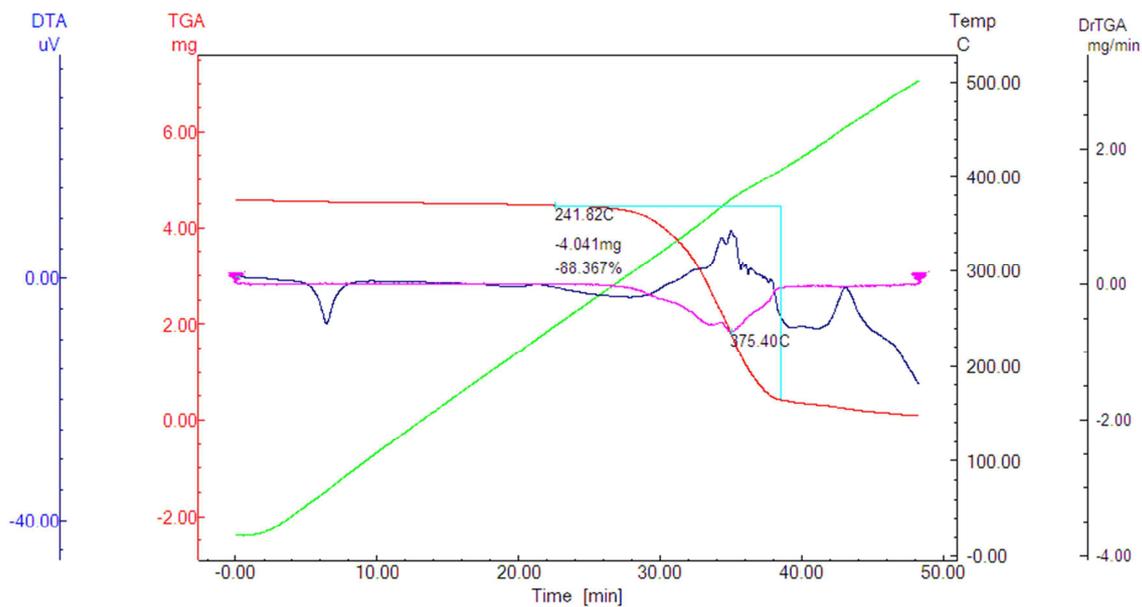
$$m_{\text{PEgMA}} = 5.81049\text{g}$$

APÊNDICE B: Termogravimetria (TG) dos polímeros puros, blenda binária e blendas ternárias.

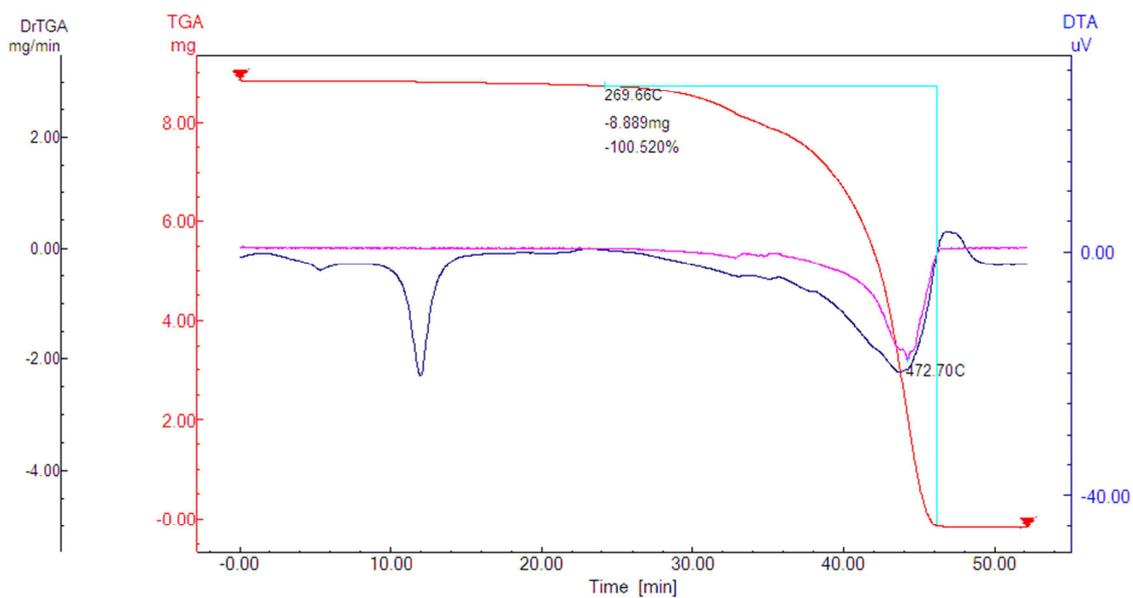
AMOSTRA – Bio-PE:



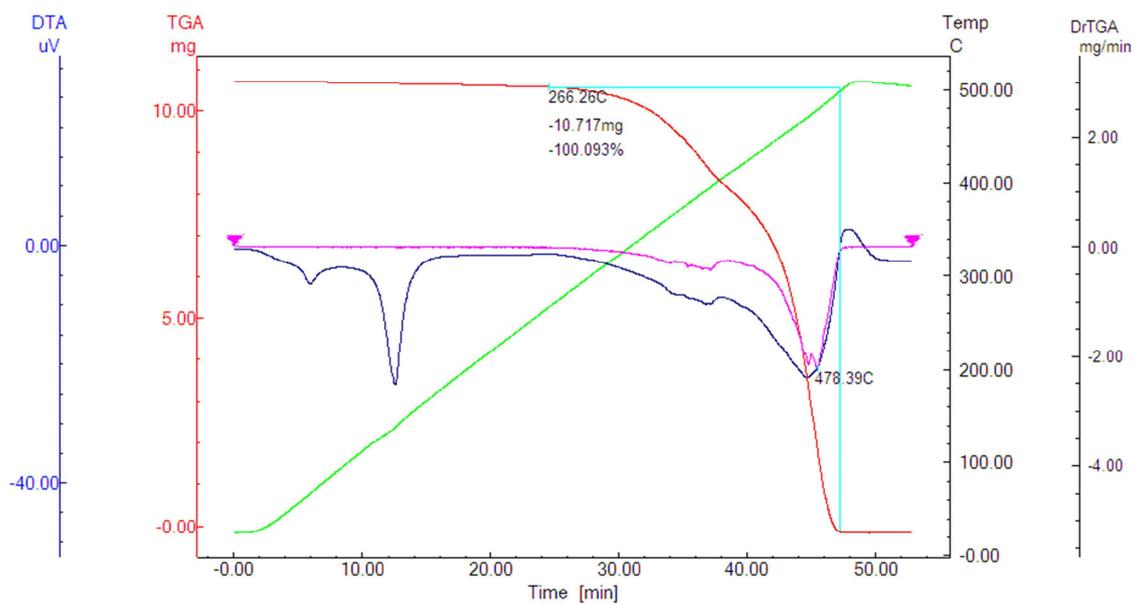
AMOSTRA – PCL:



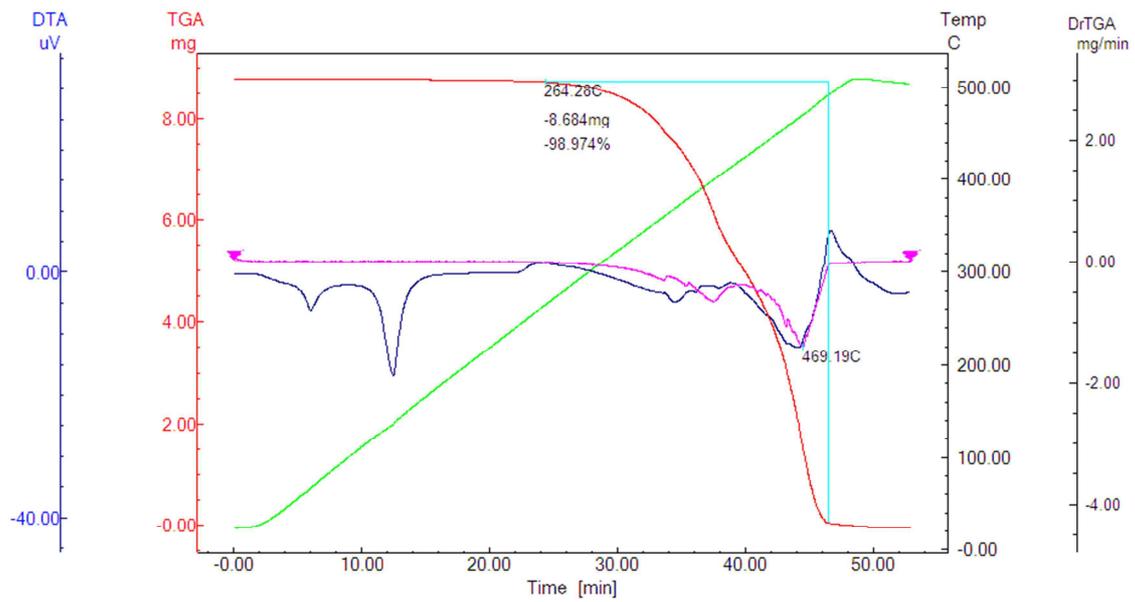
AMOSTRA – Bio-PE/PCL (90/10):



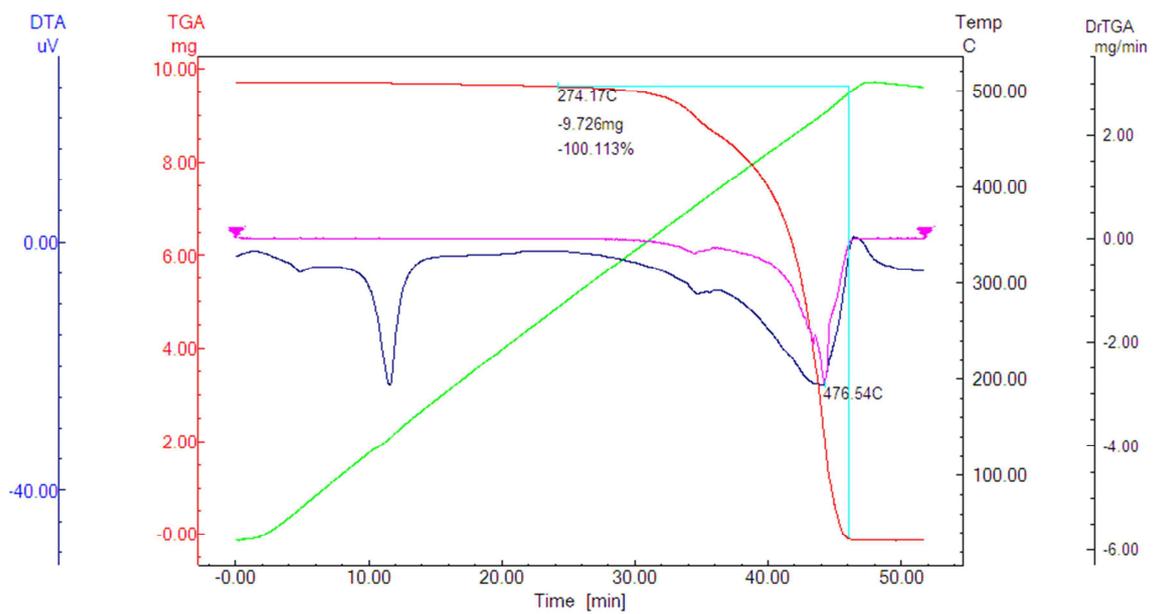
AMOSTRA – Bio-PE/PCL (80/20):



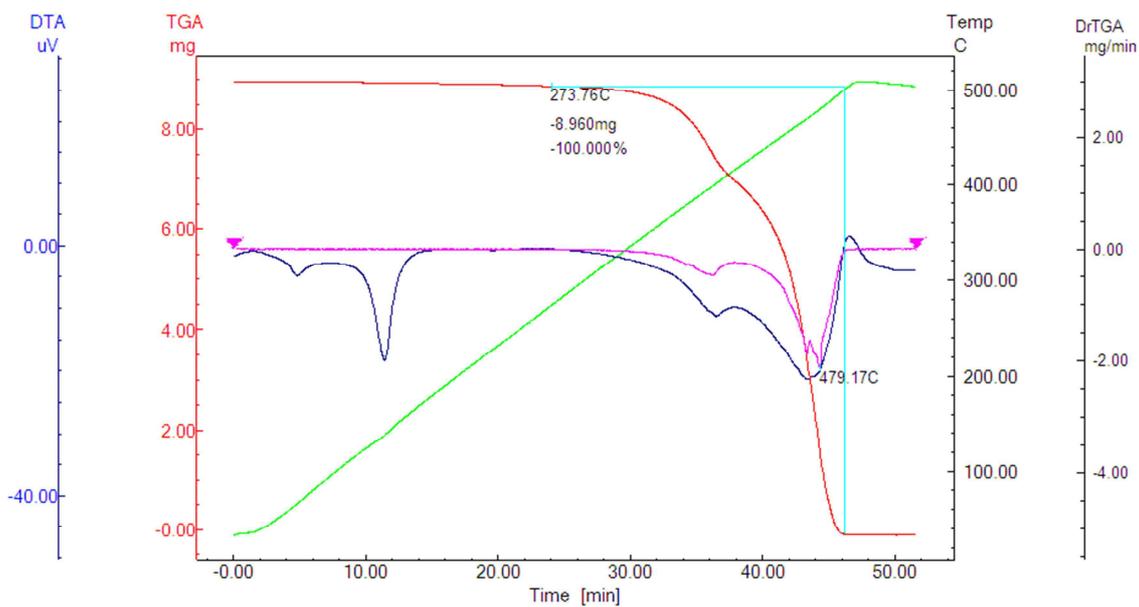
AMOSTRA – Bio-PE/PCL (70/30):



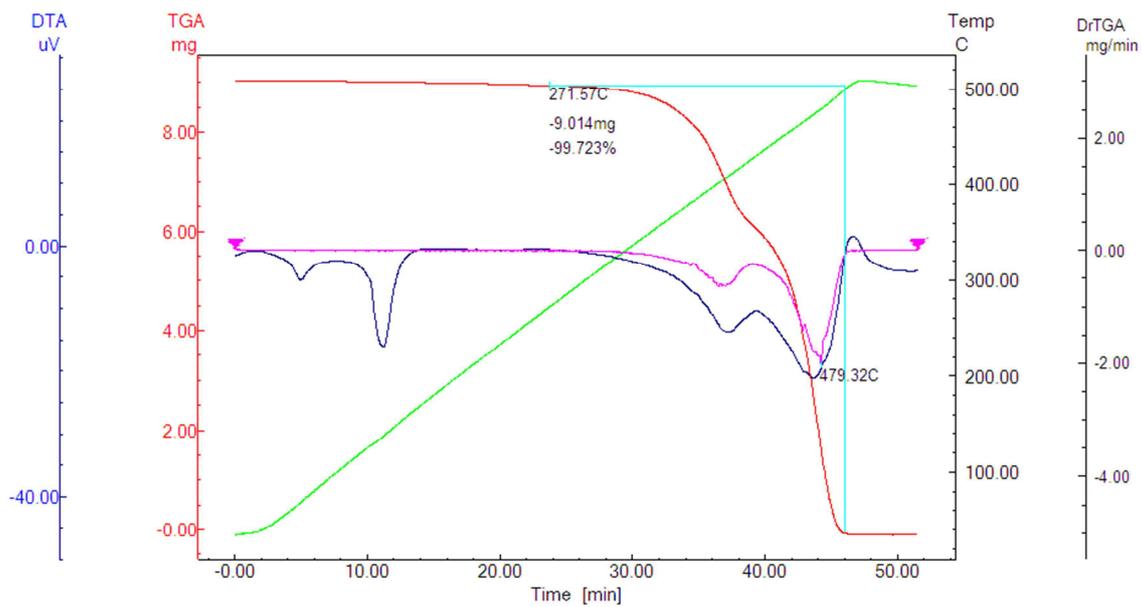
AMOSTRA – Bio-PE/PCL/PEgMA (90/10/10 pcr):



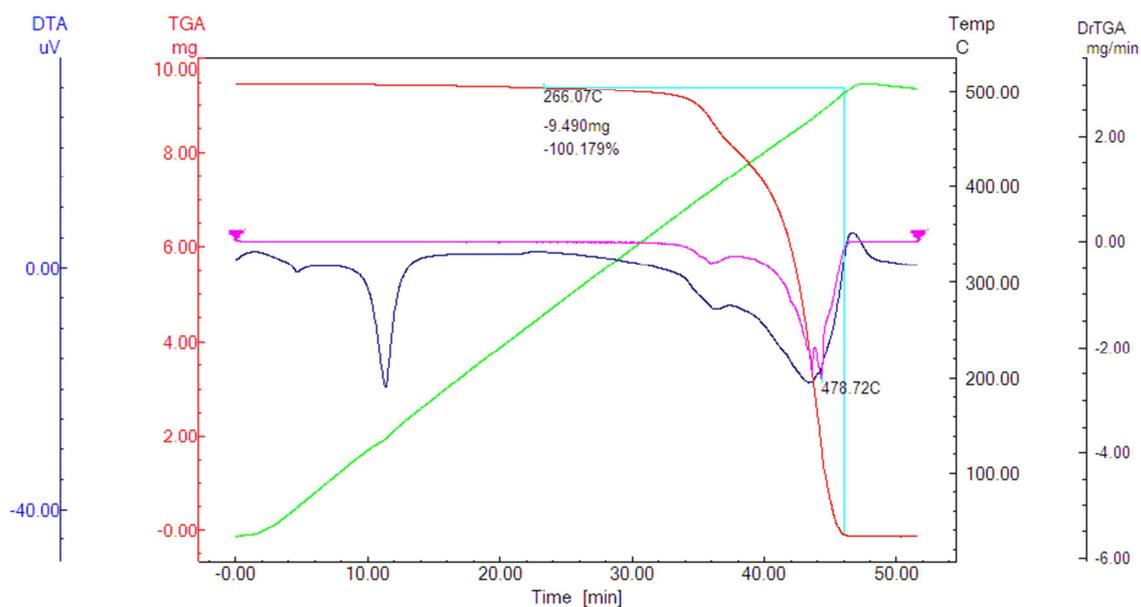
AMOSTRA – Bio-PE/PCL/PEgMA (80/20/10 pcr):



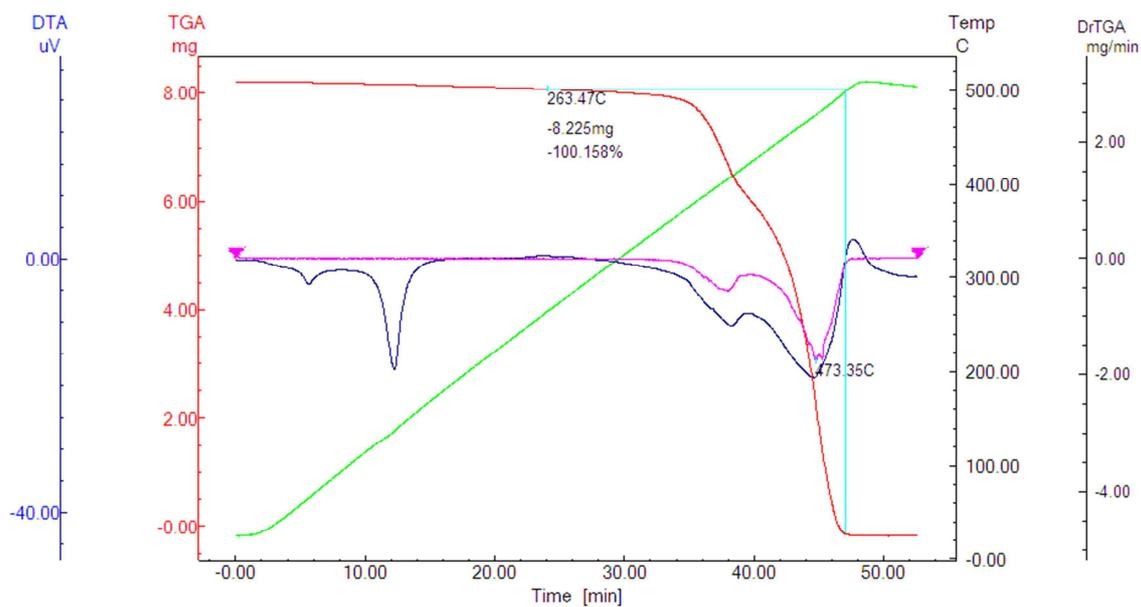
AMOSTRA – Bio-PE/PCL/PEgMA (70/30/10 pcr):



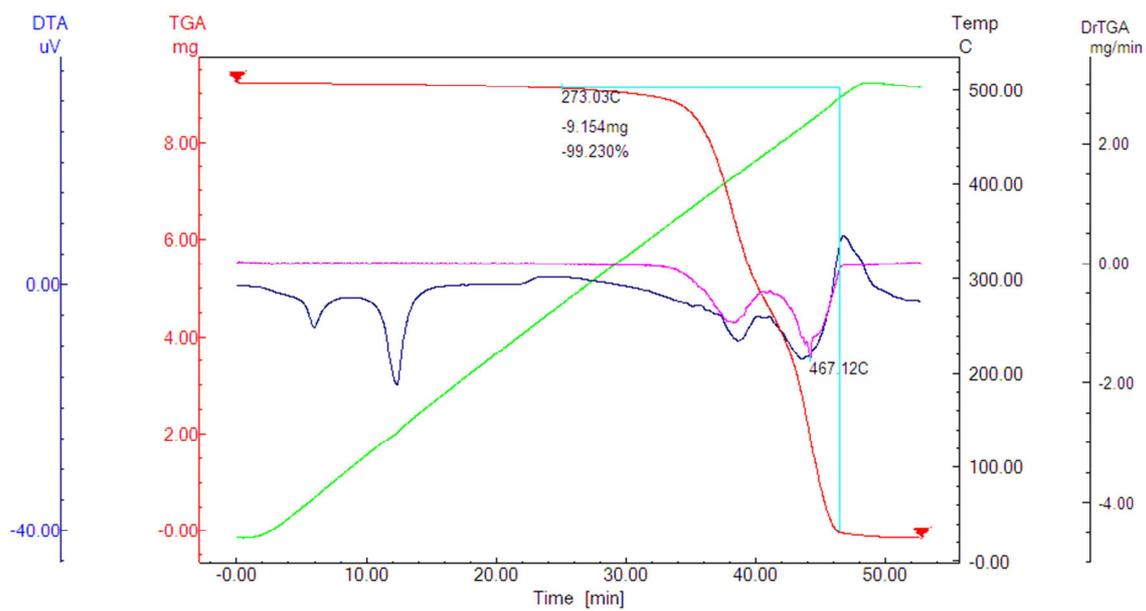
AMOSTRA – Bio-PE/PCL/PEgAA (90/10/10 pcr):



AMOSTRA – Bio-PE/PCL/PEgAA (80/20/10 pcr):

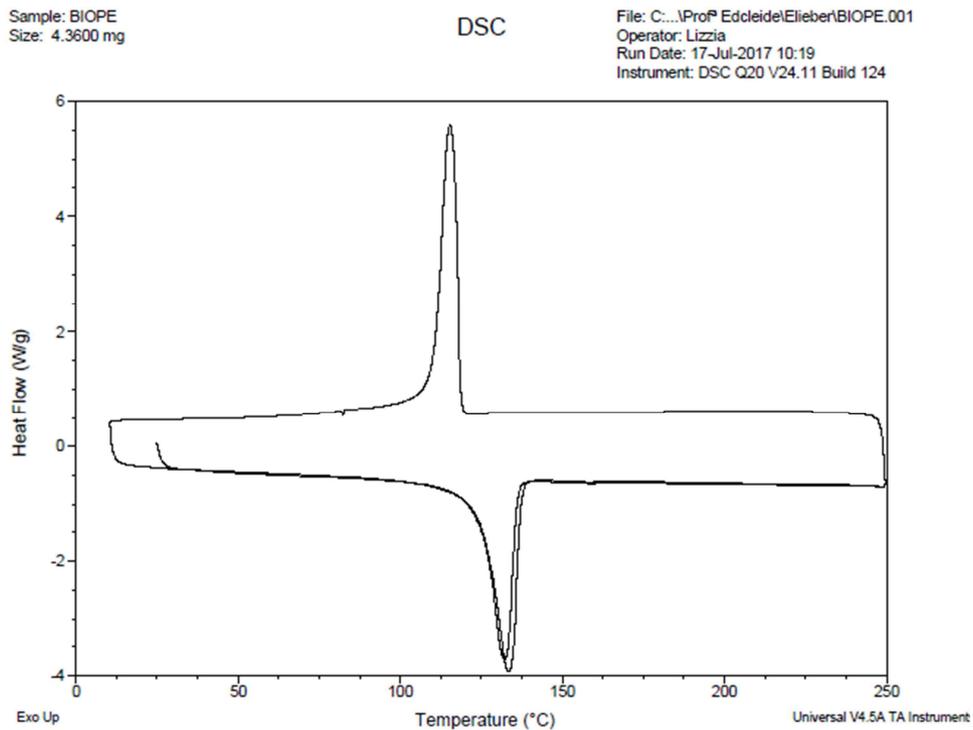


AMOSTRA – Bio-PE/PCL/PEgAA (70/30/10 pcr):

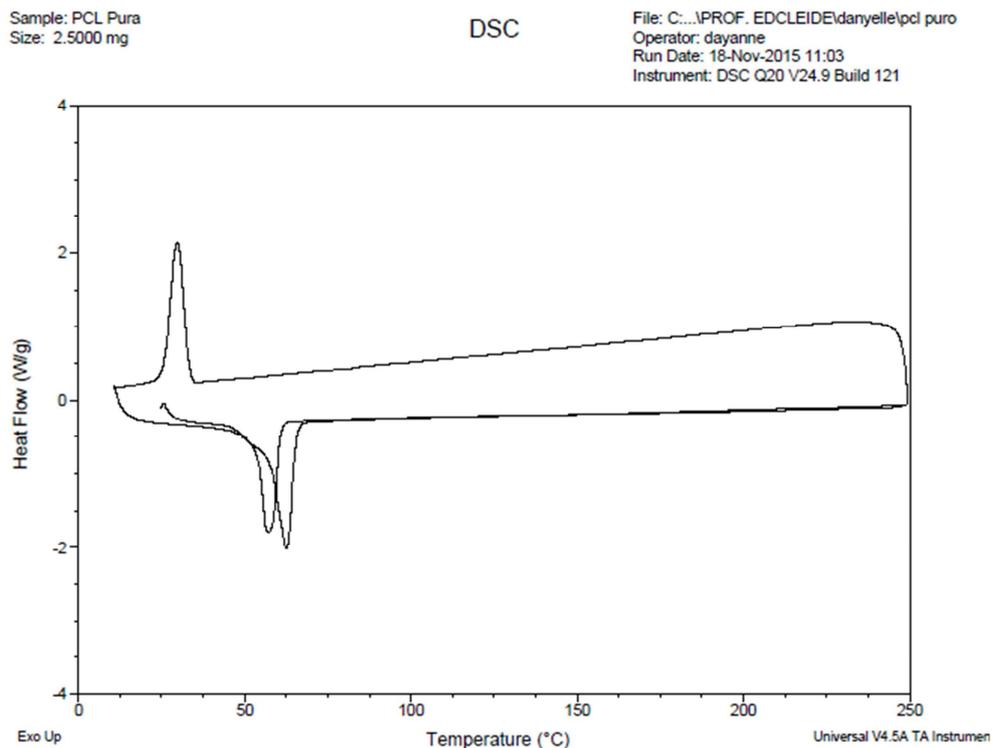


APÊNDICE C: Calorimetria exploratória Diferencial (DSC) dos polímeros puros, blenda binária e blendas ternárias.

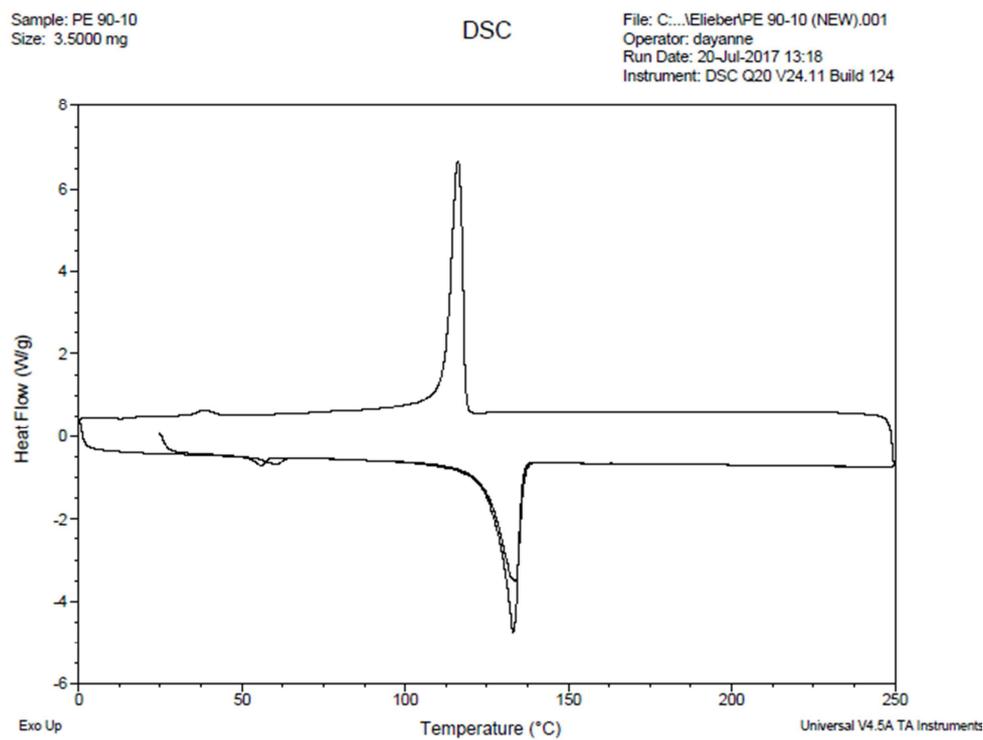
AMOSTRA – Bio-PE:



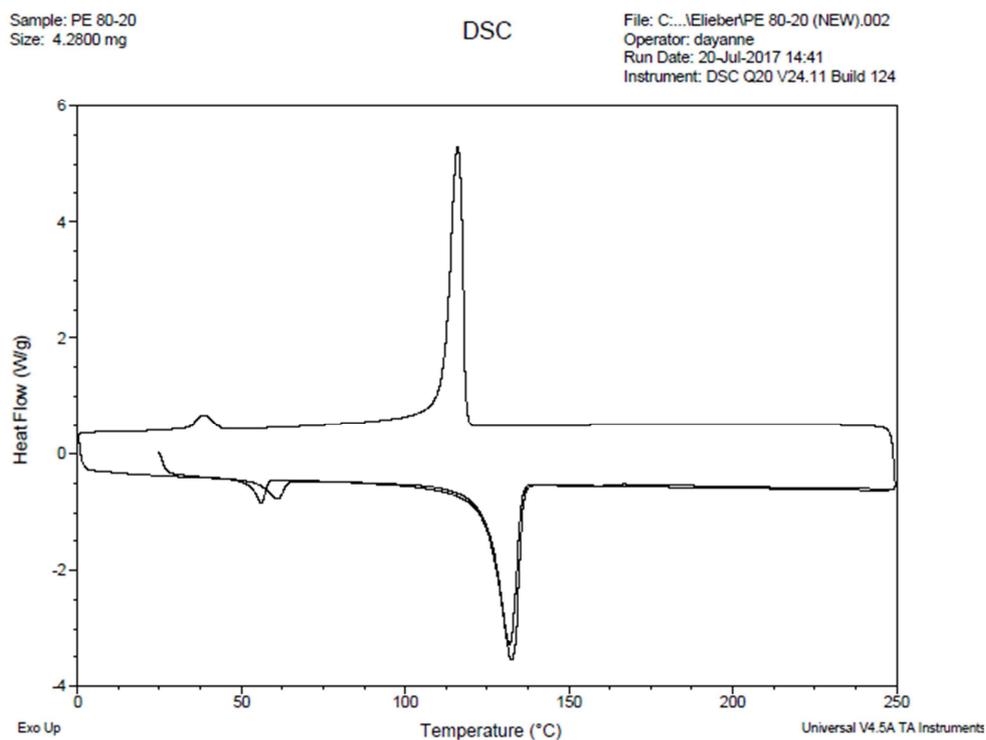
AMOSTRA – PCL:



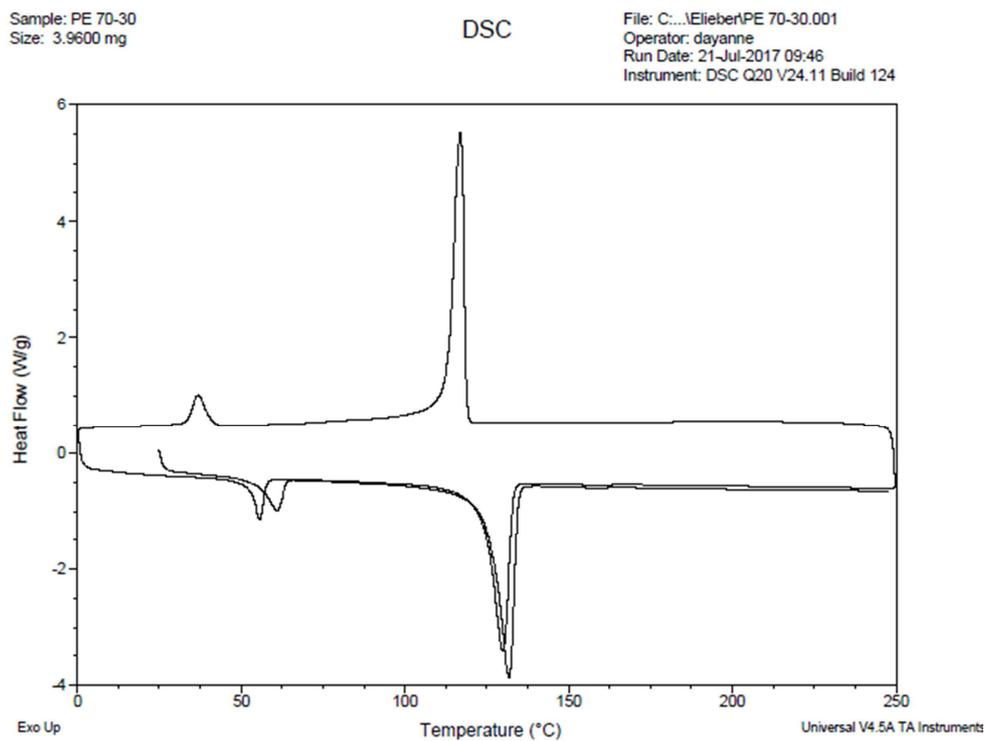
AMOSTRA – Bio-PE/PCL (90/10):



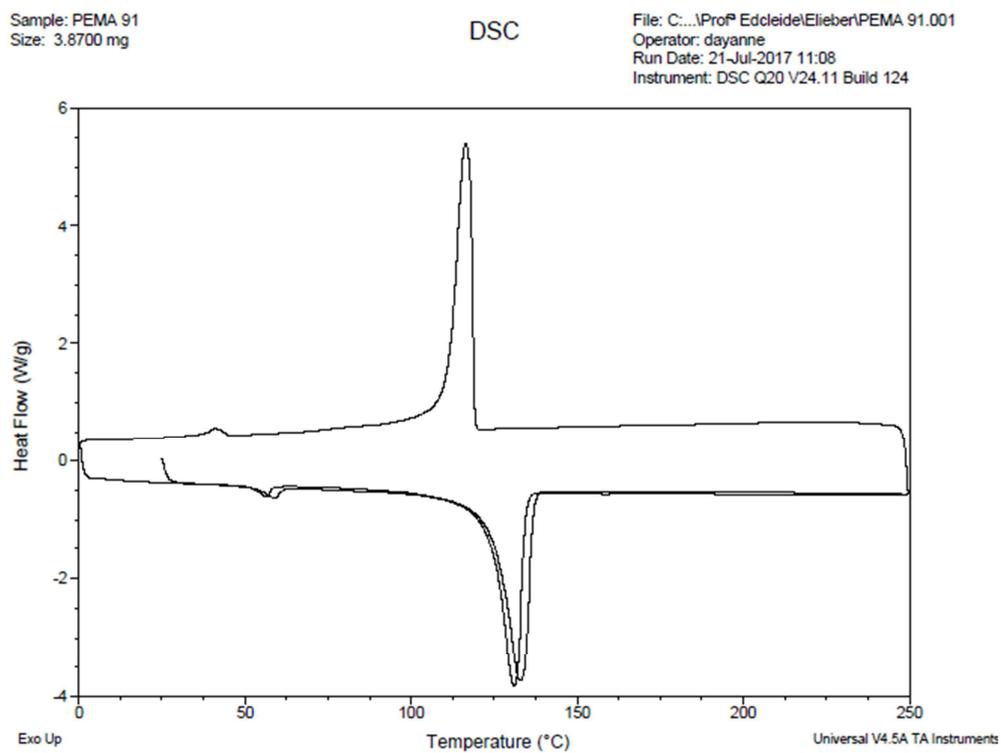
AMOSTRA – Bio-PE/PCL (80/20):



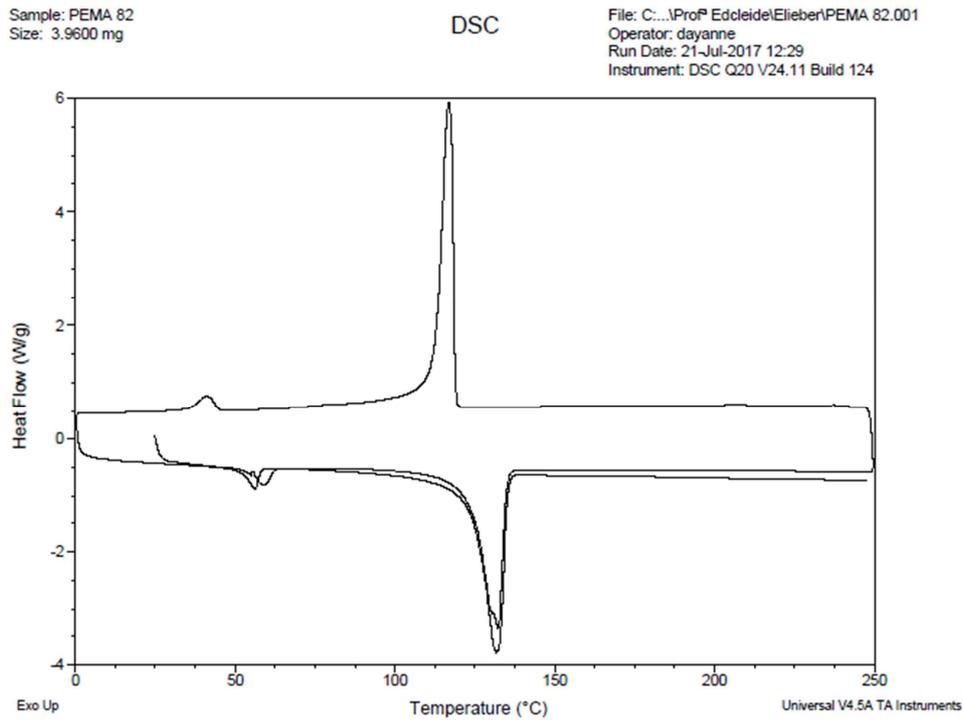
AMOSTRA – Bio-PE/PCL (70/30):



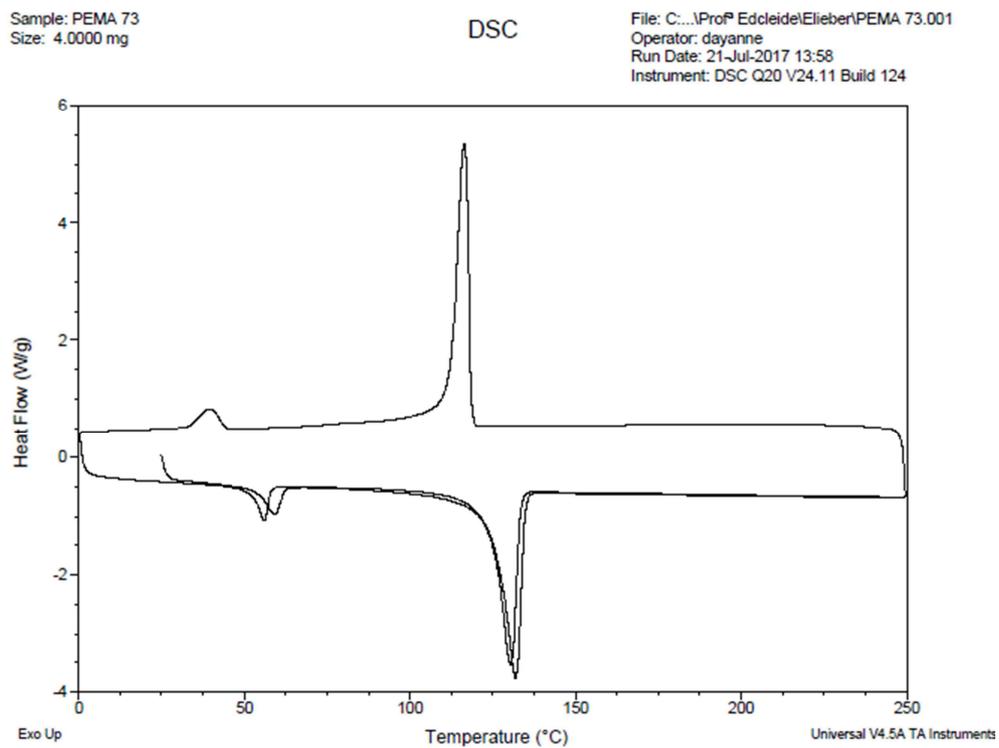
AMOSTRA – Bio-PE/PCL/PEgMA (90/10/10 pcr):



AMOSTRA – Bio-PE/PCL/PEgMA (80/20/10 pcr):



AMOSTRA – Bio-PE/PCL/PEgMA (70/30/10 pcr):

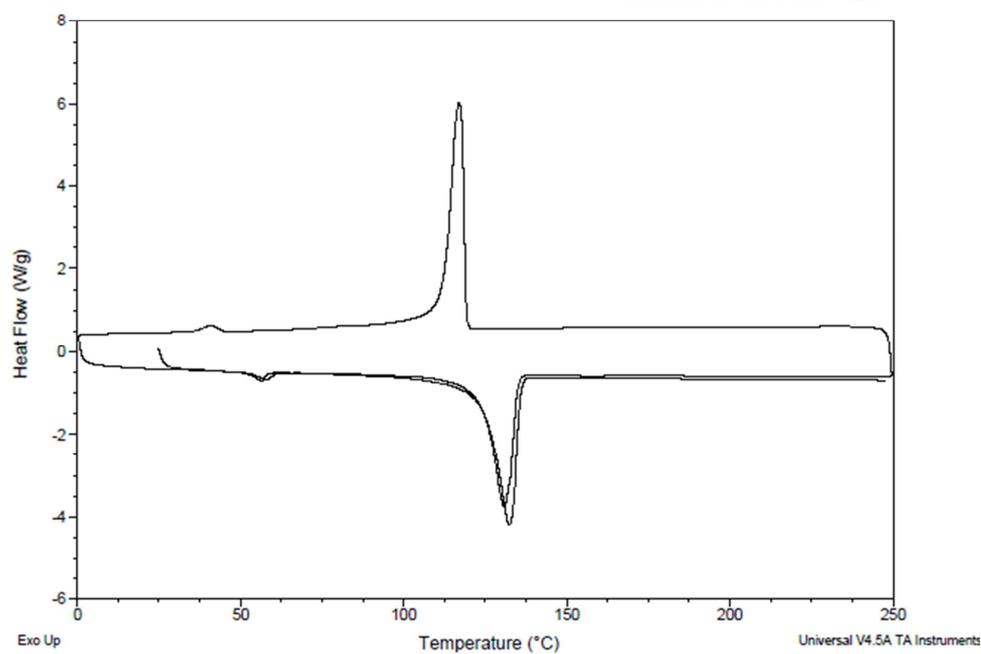


AMOSTRA – Bio-PE/PCL/PEgAA (90/10/10 pcr):

Sample: PEAA 91
Size: 4.0000 mg

DSC

File: C:\...\Prof Edcleide\Elieber\PEAA 91.001
Operator: dayanne
Run Date: 21-Jul-2017 15:20
Instrument: DSC Q20 V24.11 Build 124

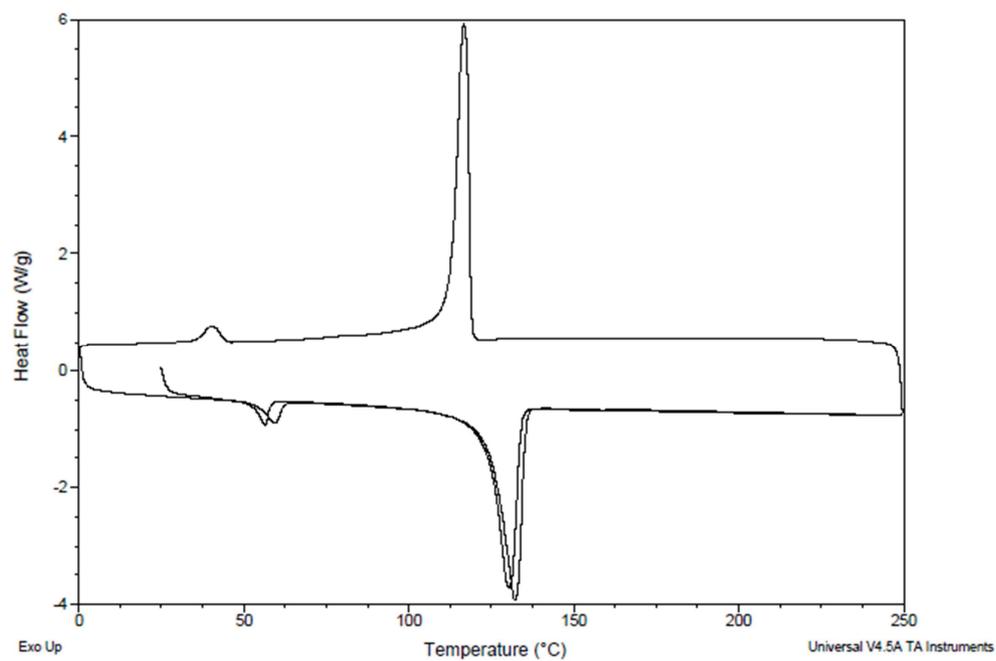


AMOSTRA – Bio-PE/PCL/PEgAA (80/20/10 pcr):

Sample: PEAA 82
Size: 3.6400 mg

DSC

File: C:\...\Prof Edcleide\Elieber\PEAA 82.001
Operator: dayanne
Run Date: 21-Jul-2017 16:42
Instrument: DSC Q20 V24.11 Build 124

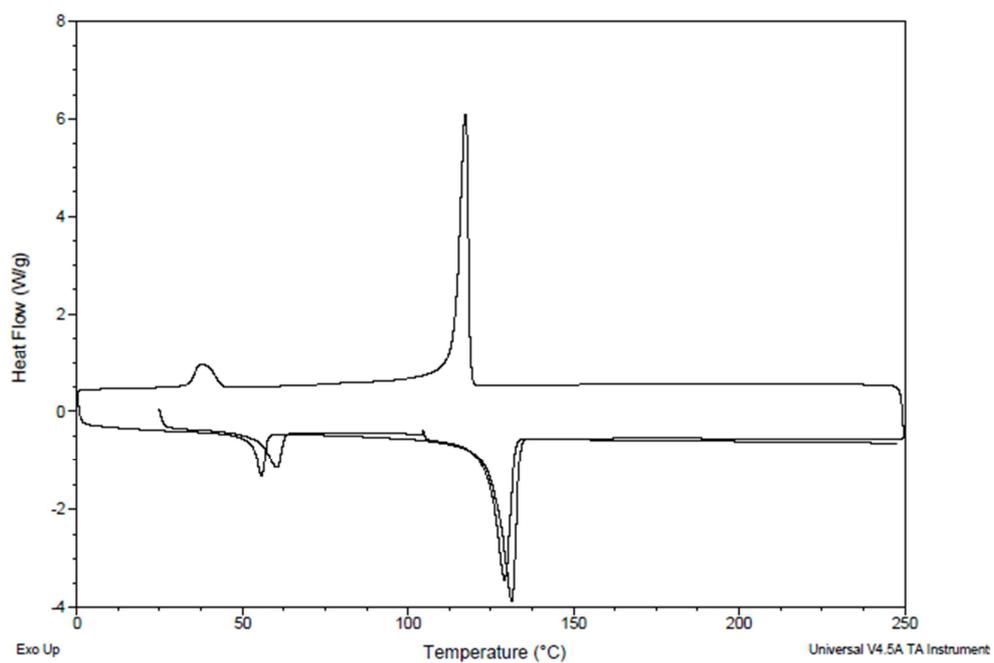


AMOSTRA – Bio-PE/PCL/PEgAA (70/30/10 pcr):

Sample: PEAA 73
Size: 4.0000 mg

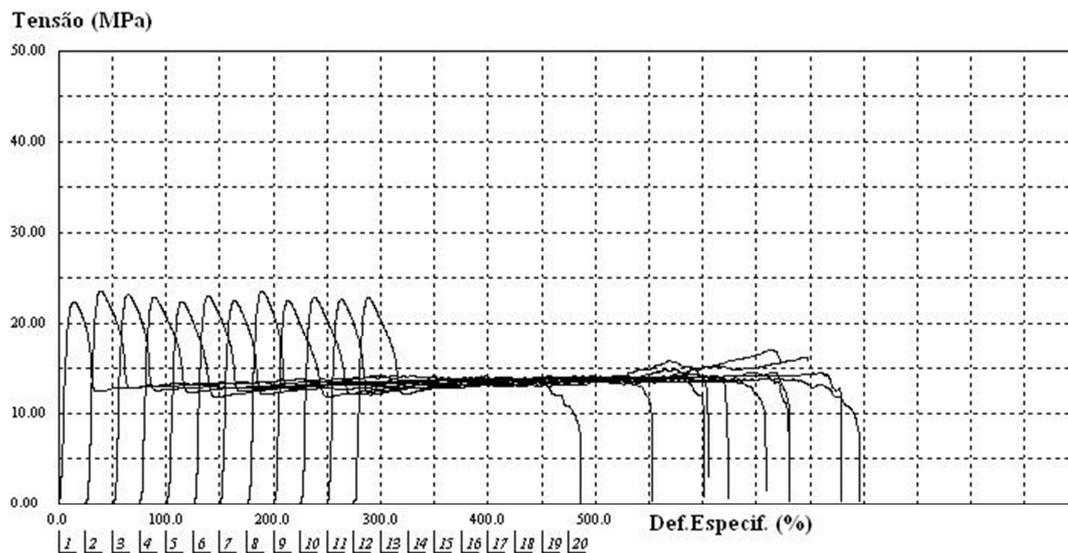
DSC

File: C:\...\Prof Edcleidel\Elieber\PEAA 73.001
Operator: dayanne
Run Date: 24-Jul-2017 09:47
Instrument: DSC Q20 V24.11 Build 124

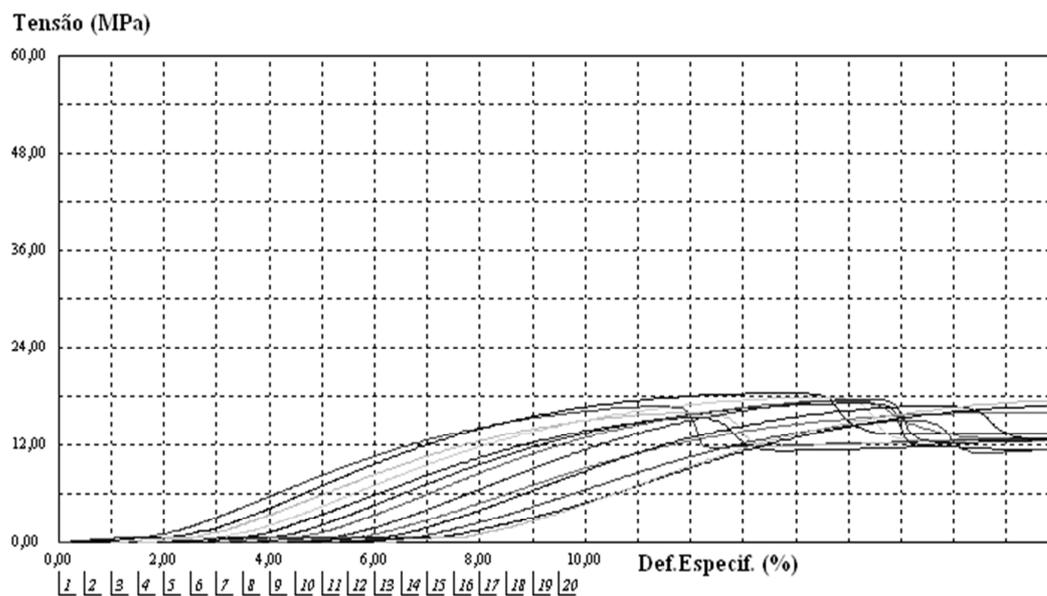


APÊNDICE D - Ensaio mecânico de tração dos polímeros puros, blendas binárias e ternárias.

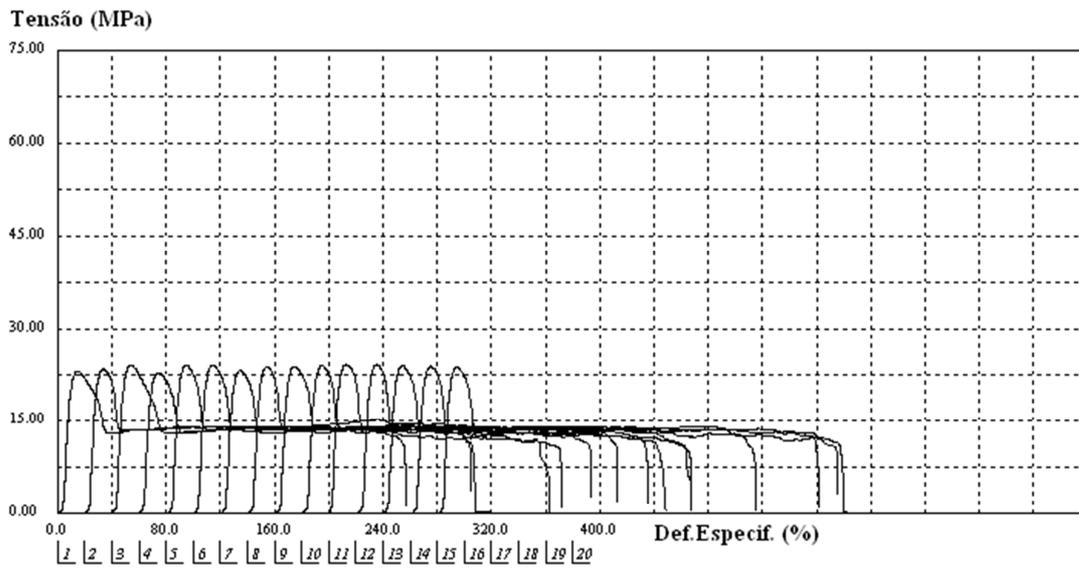
- **TRAÇÃO – Bio-PE:**



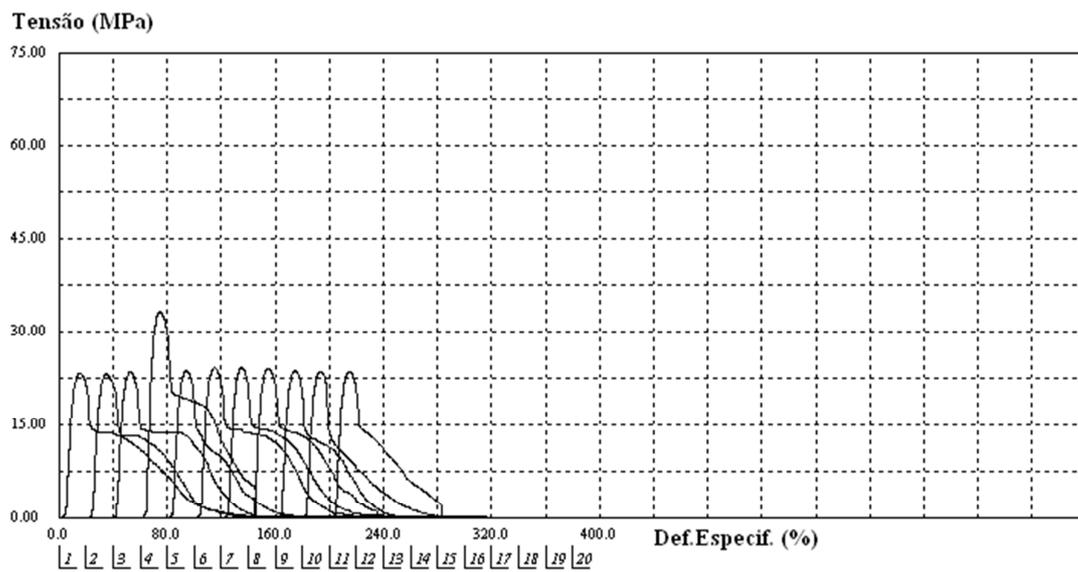
- **TRAÇÃO – PCL:**



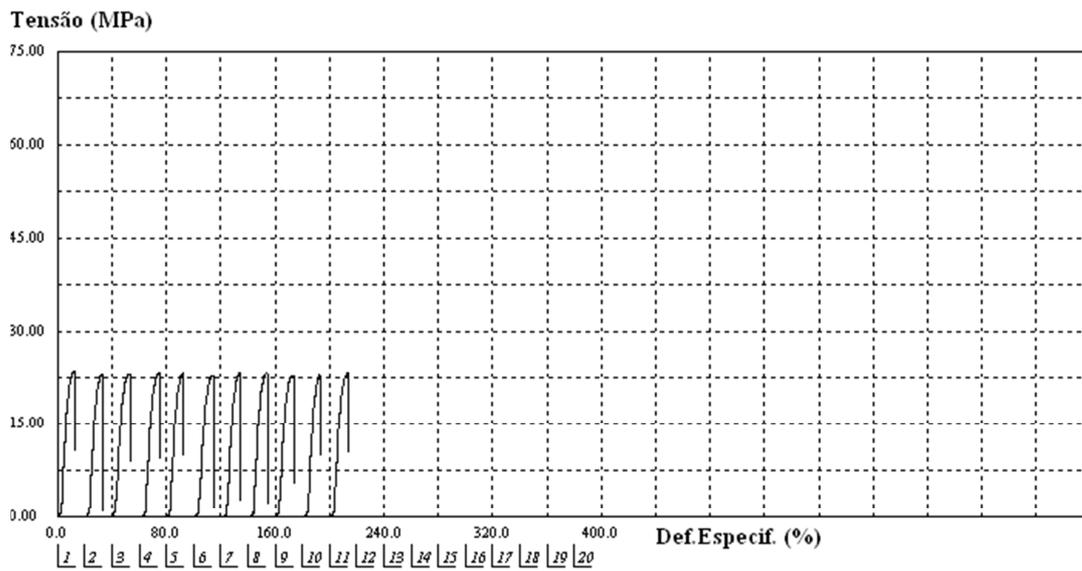
- TRAÇÃO – Bio-PE/PCL (90/10):



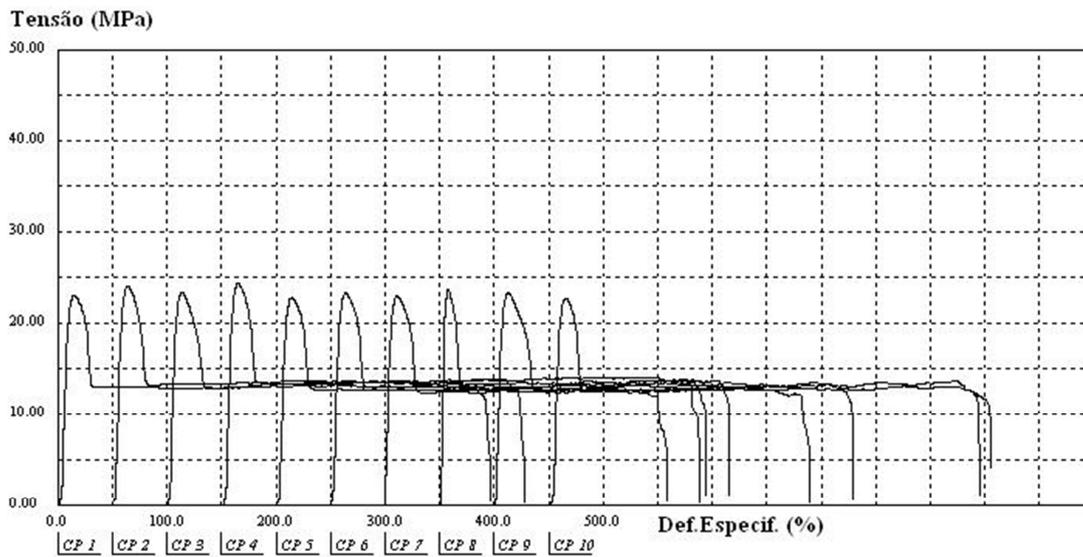
- TRAÇÃO – Bio-PE/PCL (80/20):



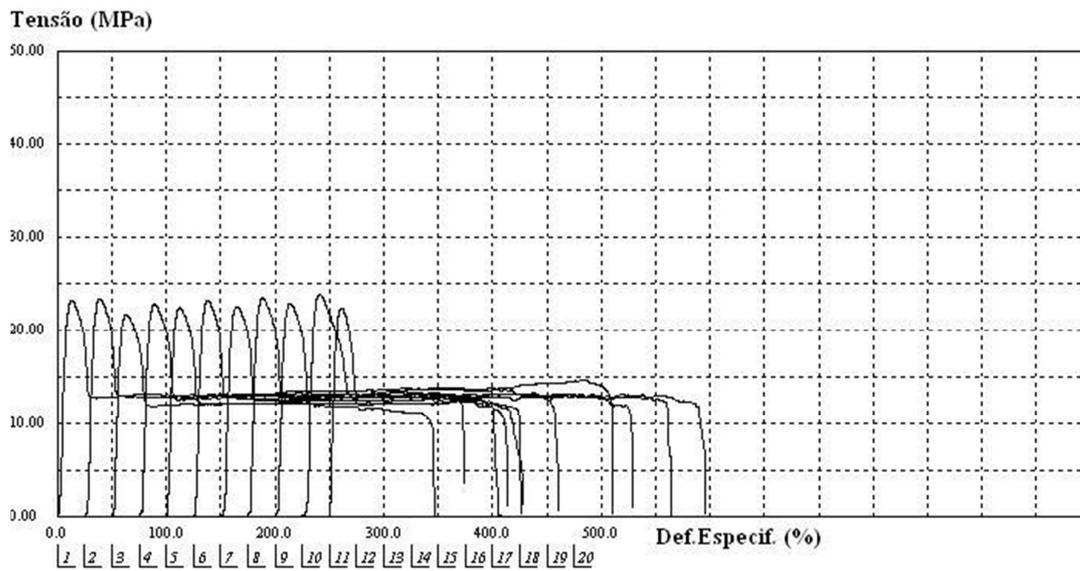
- TRAÇÃO – Bio-PE/PCL (70/30):



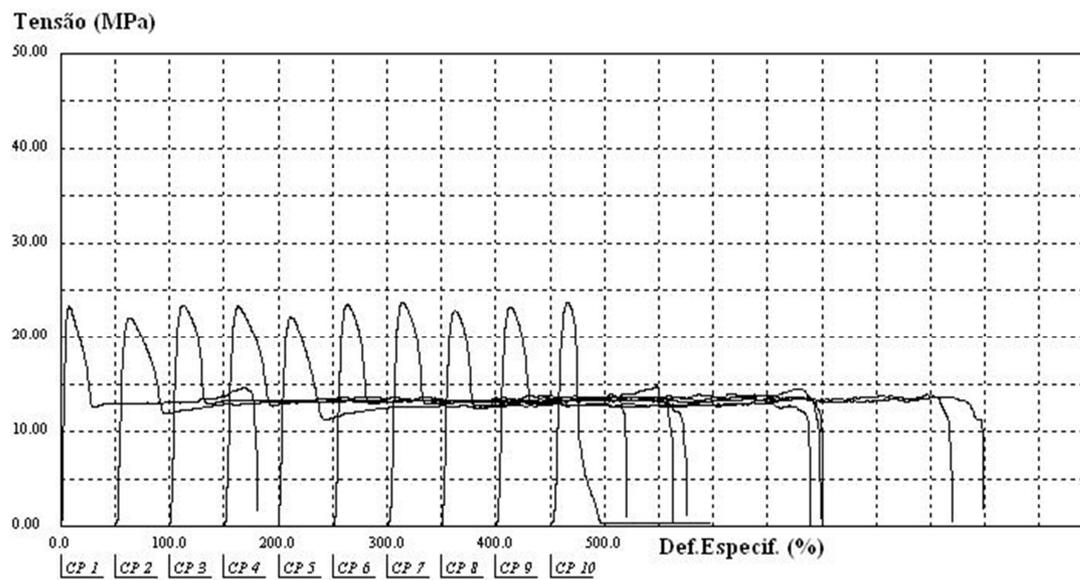
- TRAÇÃO – Bio-PE/PCL/PEgMA (90/10/10 pcr):



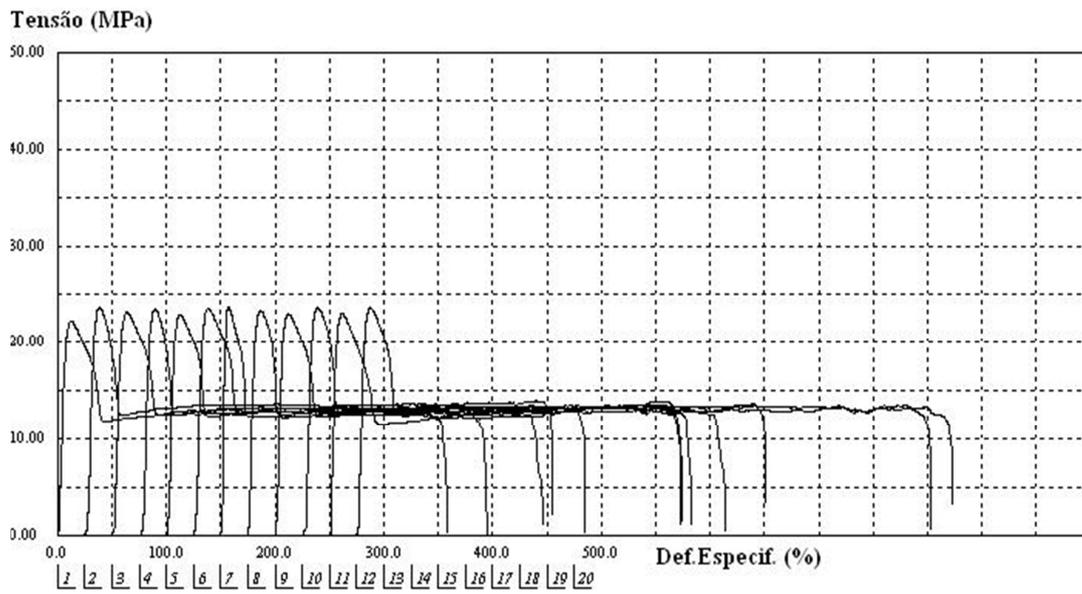
- TRAÇÃO – Bio-PE/PCL/PEgAA (90/10/10 pcr):



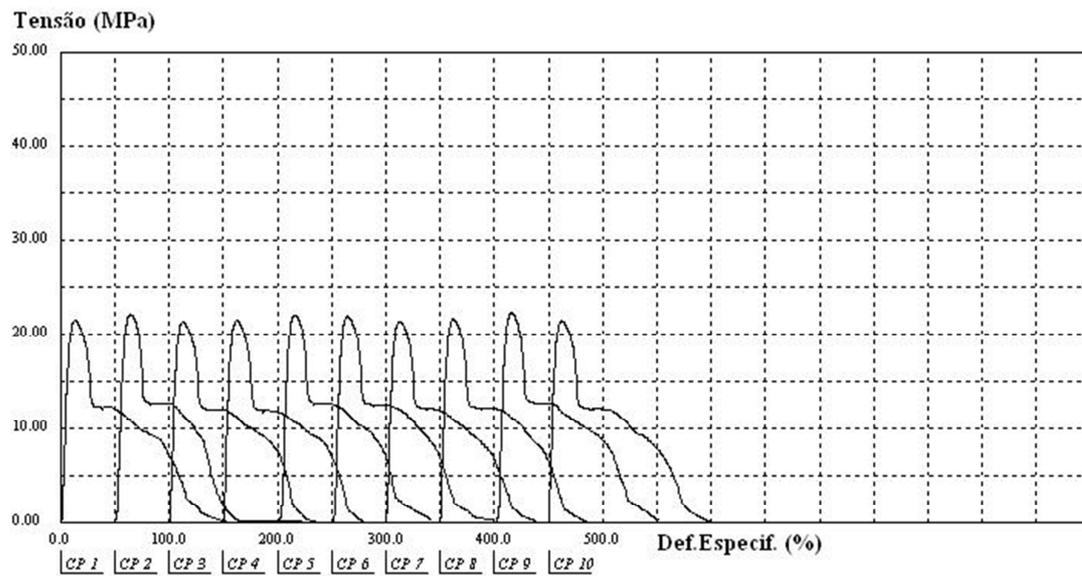
- TRAÇÃO – Bio-PE/PCL/PEgMA (80/20/10 pcr):



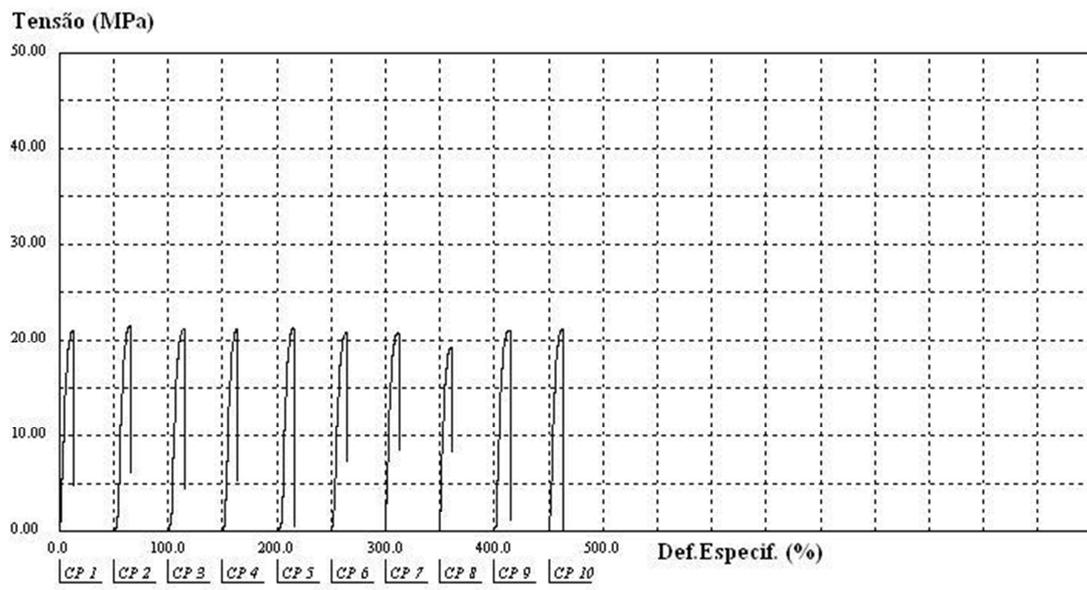
- TRAÇÃO – Bio-PE/PCL/PEgAA (80/20/10 pcr):



- TRAÇÃO – Bio-PE/PCL/PEgMA (70/30/10 pcr):



- TRAÇÃO – Bio-PE/PCL/PEgAA (70/30/10 pcr):



ANEXOS

ANEXO A: Tabela de Processamento e Aplicações do PEAD.

PROCESSAMENTO	APLICAÇÕES
<p>MOLDAGEM POR SOPRO</p>	<p>Tanques, bombonas e tambores de 60 a 250 litros, para os quais são exigida elevada resistência à queda e alta resistência ao fissuramento sob tensão. Também é utilizado na confecção de frascos que requeiram resistência ao fendilhamento por tensão ambiental, como: embalagens para detergentes, cosméticos e defensivos agrícolas, tanques para fluido de freio e outros utilizados em veículos e na confecção de peças para o qual é exigido um produto atóxico, como brinquedos.</p>
<p>EXTRUSÃO</p>	<p>Isolamento de fios telefônicos, dutos para mineração e dragagem, revestimento de tubulações metálicas, sacos para congelados, polidutos, tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, emissários de efluentes sanitários e químicos, barbantes de costura, redes para embalagem de frutas, fitas decorativas, sacos para lixo e sacolas de supermercados.</p>
<p>MOLDAGEM POR INJEÇÃO</p>	<p>Baldes e bacias, engradados, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para remédios, bandejas para pintura, potes para alimentos, assentos sanitários, jarros d'água, tampas para garrafas e potes, boias para raias de piscina, caixas d'água, entre outros.</p>

ANEXO B: Ficha Técnica do Polietileno Verde (Bio-PE).



Folha de Dados
Revisão 6 (Set/2014)

Polietileno de Alta Densidade SHC7260

Descrição:

A resina SHC7260 é um polietileno de alta densidade desenvolvido para o segmento de injeção. Possui densidade, dureza e rigidez elevados. Sua distribuição estreita de massa molar resulta em baixa tendência à deformação.

Este grade tem conteúdo mínimo de fonte renovável de 94%, determinado conforme ASTM D6866.

Aplicações:

Caixas para pescado e hortifrútulas, caixas para uso industrial e uso geral;

Capacetes;

Assentos sanitários;

Utilidades domésticas;

Brinquedos;

Tampas;

Paletes.

Embalagens rígidas para cosméticos e produtos farmacêuticos (cumpre com USP 37).

Processo:

Moldagem por Injeção

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	7,2
Densidade	D 792	g/cm ³	0,959

Propriedades Típicas:

Propriedades de Referência de Placa^a

	Método ASTM	Unidades	Valores
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	30
Alongamento no Escoamento	D 638	%	7,5
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1350
Dureza Shore D	D 2240	-	64
Resistência ao Impacto Izod	D 256	J/m	35
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental ^b	D 1693	h/F50	< 4
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	126
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	76

(a) Placa moldada por compressão pelo Método ASTM D 4703.

(b) Condições: 100% Igepal, placa de 2 mm, com entalhe de 0,3 mm, 50°C.

Observações Finais:

- Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros olefínicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são autorizados por regulamentação apropriada do FDA.
- As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
- Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas tailor-made para alcançar características específicas.
- Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
- Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ – Folha de Informações de

ANEXO C: Ficha Técnica da Policaprolactona (PCL).



Typical Physical Properties of CAPA[®] Thermoplastics¹

Property	ASTM Test	CAPA [®] 6500	CAPA [®] 6800
Molecular Weight			
Mn	GPC, THF, 25°C	47500 ± 2000	69000 ± 1500
Mw	GPC, THF, 25°C	84500 ± 1000	120000 ± 2000
Mz	GPC, THF, 25°C	130000 ± 5000	178500
Polydispersity (Mw/Mn)		1.78	1.74
Melt Flow Index			
	D 1238		
80°C, 2.16kg, g/10 min		2.36	0.59
80°C, 21.6kg, g/10 min		34.6	9.56
190°C, 2.16kg, g/10 min		28	7.29
Thermal Analysis (DSC)			
Melting Point, °C		60-62	60-62
Heat Of Fusion, ΔHm, J/g		76.9	76.6
Crystallinity, %		56	56
Crystallisation Temperature, °C		25.2	27.4
Glass Transition Temperature, Tg, °C		-60	-60
Tensile Properties			
Yield Stress, σ _y , Mpa	D 412-87		
	100mm/min	17.5	16
	500mm/min	17.2	14
Modulus, E, Mpa	D 412-87		
	1mm/min	470	440
	10mm/min	430	500
Draw Stress, σ _d , MPa	D 412-87		
	100mm/min	12.6	11.9
	500mm/min	11.5	11
Draw Ratio, λ _d , x	D 412-87		
	100mm/min	>4.2	4
Stress At Break, σ _b , Mpa	D 412-87		
	100mm/min	29) 11	54
Strain At Break, ε _b , %	D 412-87		
	100mm/min	>700	920
Flexural Modulus, E, MPa	D 790		
	2mm/min	411	nd
Hardness			
	D 2240		
	Shore A	95	94
	Shore D	51	50
Viscosity			
	Pa. sec, 70°C, 10/sec	2890	12650
	Pa. sec, 100°C, 10/sec	1353	5780
	Pa. sec, 150°C, 10/sec	443	1925

CAPA[®] 6500 is a 50000 molecular weight homopolymer which, because of its relatively low viscosity and melting point has found considerable use in the manufacture of orthopaedic casts, as an adhesive and is particularly suited for making injection moulded parts.

CAPA[®] 6800 is a higher viscosity material having a molecular weight of 80000, and is more suited to the manufacture of films and bottles.

ANEXO D: Ficha Técnica do Polietileno Enxertado com 1,5-1,7% de Anidrido Maléico (PEgMA).



Technical Information
www.addivant.com
Effective: May 2013

POLYBOND® 3029

Polymer Modifier

POLYBOND® 3029 is a maleic anhydride modified high density polyethylene.

CAS Number 25213-02-9

Typical Physical Properties of POLYBOND® 3029

Property	Typical Value	Test Based On
Appearance	Off-white Pellet	Visual
Melt Flow Rate @ 190°C, 2.16Kg	4.0 g/10 min	ASTM D-1238
Maleic Anhydride Content	Very High*	ASTM D-6047
Density @ 23°C	0.95 g/cm ³	ASTM D-792
Bulk Density	0.6 g/cm ³	ASTM D-1895B
Melting Point	130°C	DSC

* Very High = Maleic Anhydride Content typically in the range of 1.5 to 1.7%.

Applications

- High functionality making this product ideal for use as a coupling agent in wood polyethylene composites where reduced water uptake and higher strength properties are required
- Coupling agent for glass-filled polyethylene providing improved physical properties including strength
- Compatibilizer for polyethylene/polyamide blends giving enhanced hydrolytic stability and strength properties
- Coupling agent for polyethylene composites with high mineral filler levels offering improved strength and impact properties
- Coupling agent and process aid for halogen-free, flame retardant (HFFR) wire & cable compounds giving improved dispersion of flame retardant along with improved mechanical properties

Food Contact

For details please contact Addivant™ Regulatory Affairs

Regulatory Status

The components of POLYBOND® 3029 are listed on USA TSCA inventory. For information on other inventory listings, see Section 15 (Regulatory Information) of the MSDS for POLYBOND® 3029.

Storage & Handling Precautions

Keep POLYBOND® 3029 dry prior to processing. Loss of anhydride functionality may occur due to conversion to acid groups by reaction with atmospheric moisture. Tie liners of open boxes when not in use to prevent exposure to moisture. If exposure occurs, POLYBOND® 3029 can be dried in a hopper dryer or oven for three hours at 95-100°C to remove moisture. A slight pungent odor is normal during processing of POLYBOND® 3029. Purge equipment with polyethylene before and after running POLYBOND® 3029.

The information contained herein relates to a specific Addivant™ product and its use, and is based on information available as of the date hereof. Additional information relating to the product can be obtained from the pertinent Material Safety Data Sheets. Nothing in this Technical Data Sheet shall be construed to modify any of Addivant™ standard terms and conditions of sale under which the product is sold by Addivant™. NOTHING IN THIS TECHNICAL DATA SHEET SHALL BE CONSTRUED TO CONSTITUTE A REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE PRODUCT'S CHARACTERISTICS, USE, QUALITY, SAFETY, MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE AND ANY AND ALL SUCH REPRESENTATIONS AND WARRANTIES ARE HEREBY EXPRESSLY DISCLAIMED. Nothing contained herein shall constitute permission or recommendation to practice any intellectual property without the permission of the owner.

Addivant™ is a trademark of Addivant USA, LLC or one of its affiliates.
Copyright © 2013 Addivant USA, LLC. All rights reserved.

ANEXO E: Ficha Técnica do Polietileno Enxertado com 5,5-6,5% de Ácido Acrílico (PEgAA).



Technical Information
www.addivant.com
Effective: May 2013

POLYBOND[®] 1009 Polymer Modifier

POLYBOND[®] 1009 is an acrylic acid modified high density polyethylene copolymer.

CAS Number 9010-77-9

Typical Physical Properties of POLYBOND[®] 1009

Property	Typical Value	Test Based On
Appearance	Off-white Pellet	Visual
Melt Flow Rate @ 190°C, 2.16Kg	5.0 g/10 min	ASTM D-1238
Acrylic Acid Content	Ultra-High*	Internal FTIR Procedure
Density @ 23°C	0.95 g/cm ³	ASTM D-792
Bulk Density	0.5 g/cm ³	ASTM D-1895B
Melting Point	127°C	DSC

* Ultra-High = Acrylic Acid Content typically in the range of 5.5 to 6.5%.

Applications

- Additive for polyethylene providing improved adhesion to metals and other polar surfaces

Food Contact

For details please contact Addivant[™] Regulatory Affairs

Regulatory Status

The components of POLYBOND[®] 1009 are listed on USA TSCA inventory. For information on other inventory listings, see Section 15 (Regulatory Information) of the MSDS for POLYBOND[®] 1009.

Storage & Handling Precautions

Keep POLYBOND[®] 1009 dry prior to processing since it is hygroscopic in nature. Tie liners of open boxes when not in use to prevent exposure to moisture. If exposure occurs, POLYBOND[®] 1009 can be dried in a hopper dryer or oven for several hours at 95-100°C to remove moisture. A slight pungent odor is normal during processing of POLYBOND[®] 1009. Purge equipment with polyethylene before and after running POLYBOND[®] 1009.

For additional handling and toxicological information consult the Addivant[™] Material Safety Data Sheet

The information contained herein relates to a specific Addivant[™] product and its use, and is based on information available as of the date hereof. Additional information relating to the product can be obtained from the pertinent Material Safety Data Sheets. Nothing in this Technical Data Sheet shall be construed to modify any of Addivant[™] standard terms and conditions of sale under which the product is sold by Addivant[™]. NOTHING IN THIS TECHNICAL DATA SHEET SHALL BE CONSTRUED TO CONSTITUTE A REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE PRODUCT'S CHARACTERISTICS, USE, QUALITY, SAFETY, MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE AND ANY AND ALL SUCH REPRESENTATIONS AND WARRANTIES ARE HEREBY EXPRESSLY DISCLAIMED. Nothing contained herein shall constitute permission or recommendation to practice any intellectual property without the permission of the owner. Addivant[™] is a trademark of Addivant USA, LLC or one of its affiliates. Copyright © 2013 Addivant USA, LLC. All rights reserved.